



رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش نانو کامپوزیتی Ni/TiO_2 از حمام وات حاوی سل TiO_2

سها مهاجری، ابوالقاسم دولتی^۱، محمد قربانی

^۱ دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-دی اکسید تیتانیوم به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی هم زمان از حمام وات حاوی سل TiO_2 بر روی زیر لایه رسوب داده شد. مکانیزم رسوب دهی به ازای غلظتهای مختلف سل و سولفات نیکل، توسط روشهای ولتامتری سیکلی و کروماتوگرافی بررسی گردید. ساختار فازی و مورفولوژی پودر TiO_2 رسوبی و پوشش Ni/TiO_2 با استفاده آنالیز تفرق اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی گردید و تاثیر غلظت سل TiO_2 بر درصد وزنی نانوذرات رسوبی در پوشش تعیین شد. با توجه به نتایج بدست آمده، نانو ذرات TiO_2 رسوبی در پوشش پس از ۳ ساعت زینترینگ در دمای $450^\circ C$ دارای ساختار فازی آاناتاز می باشد و با افزایش غلظت سل و کاتدی تر شدن پتانسیل، درصد وزنی TiO_2 رسوبی در پوشش افزایش می یابد و نهایتاً به ازای 25 mL/L سل و پتانسیل -900 mV به $6/23\%$ وزنی می رسد و با جلوگیری از رشد دانه های نیکل، منجر به ریزدانه تر شدن پوشش می گردد.

واژه‌های کلیدی: رسوبگذاری الکتروشیمیایی؛ نانو کامپوزیت؛ نیکل؛ TiO_2

مقدمه

اعمال پوشش های نانو کامپوزیتی بر روی سطح، یکی از روشهای بهبود عیوب سطحی ناشی از سایش، خوردگی، خستگی و یا شکست می باشد [۱]. خواص پوششهای نانو کامپوزیتی تحت تاثیر فلز زمینه و نحوه توزیع نانوذرات رسوبی قرار دارد و ناشی از خواص ذرات رسوبی، ترکیب شیمیایی الکترولیت و نوع جریان اعمالی (مستقیم یا پالسی) می باشد [۲]. نانوذرات با قرارگیری در مرزخانه های فلز زمینه، مانع حرکت نابجایی ها و فرآیند تبلور مجدد می شوند و سبب افزایش میکروسختی و پایداری حرارتی می گردند [۳]. مهمترین روش تولید پوششهای نانو کامپوزیتی زمینه فلزی، رسوب دهی الکتروشیمیایی هم زمان^۱ می باشد که در آن ذرات تقویتی نظیر پودرهای سرامیکی، فلزی یا پلیمری جهت تقویت خواص فلز زمینه به حمام آبکاری الکتریکی افزوده می شوند [۴]. روشهای مختلف رسوب دهی الکتروشیمیایی شامل استفاده از اعمال جریان مستقیم (DC)^۲، جریان مستقیم پالسی (PDC)^۳ و جریان معکوس پالسی (PRC)^۴ می باشند [۵]. از آنجا که انرژی سطحی نانوذرات بالا است، پراکنده سازی آنها در محلول و لذا کنترل رسوب گذاری هم زمان آنها دشوار است. لذا به منظور جلوگیری از آگلومراسیون ذرات از عوامل فعال کنند سطحی^۵ استفاده می گردد [۶]. تاثیر شرایط هیدرودینامیکی بر رسوب نانو ذرات جامد و آگلومراسیون این ذرات در الکترولیت، سبب گردیده تولید پوشش هایی با توزیع یکنواخت توسط تلفیق فرآیند سل ژل و رسوب دهی الکتروشیمیایی میسر گردد [۷]. اخیرا اکسید فلزات واسطه از جمله دی اکسید تیتانیوم توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۸]. TiO_2 به عنوان یک نیمه هادی مهم، از خواص اپتیکی، الکترونیکی، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری برخوردار است. این ماده به عنوان یک فوتوکاتالیست و ترکیب خودتمیز شونده جهت تجزیه آلاینده های آلی به کار می رود [۹]. با رسوب دهی همزمان نانوذرات TiO_2 در شبکه فلزی نیکل می توان پوشش های کامپوزیتی Ni/TiO_2 با مقاومت به خوردگی، میکروسختی و مقاومت به سایش بالا تولید نمود [۱۰] و از خواص فوتوالکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی پوشش بهره برد [۱۱].

در این تحقیق، پوشش نیکل خالص و تک لایه نانو کامپوزیتی Ni/TiO_2 با استفاده از جریان مستقیم بر روی زیر لایه مس رسوب دهی می گردد. ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و ساختار سطح پوشش ها بررسی می شود و مطالعات الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری سیکلی (CV) و کرونو آمپرمتری (CA) انجام می گیرد. تاثیر سولفات نیکل و غلظت سل TiO_2 بر رفتار الکتروشیمیایی رسوبگذاری، درصد وزنی ذرات TiO_2 رسوبی، مورفولوژی و ساختار پوشش بررسی می گردد.

^۱. Electrocodeposition

^۲. Direct current

^۳. Pulse Direct Current

^۴. Pulse Reverse Current

^۵. surfactant

مواد و روش تحقیق

به منظور تهیه ۱۰۰ سی سی سل TiO_2 ، ۱۱/۵cc TTIP به ۸۵cc اتانول اضافه گردید و پس از یک ساعت هم زدن در دمای محیط، محلول حاصل بصورت قطره قطره به ۳/۵ cc آب اسیدی در حین همزدن اضافه شد. سپس سل تیتانیا با استفاده از همزن مغناطیسی IKA با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه تحت تلاطم قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. نسبت‌های حجمی مختلف سل با حمام وات مخلوط گردید و بلافاصله بررسی های الکتروشیمیایی انجام گردید. ترکیب شیمیایی حمامهای رسوب دهی در جدول ۱ آورده شده است. به منظور مقایسه، پوشش نیکل خالص از حمام وات حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل، بدون افزودن سل TiO_2 تهیه گردید. در ابتدای هر آزمایش، pH حمامهای رسوب دهی توسط محلولهای اسید سولفوریک به 4 ± 0.2 رسانده شد و در حین رسوب دهی دمای حمام $50 \pm 0.2^\circ C$ و سرعت هم زدن محلول، ۱۵۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. به منظور رسوب دهی پوششها از الکتروود کاری (کاتد)، الکتروود کمکی (آند) و الکتروود مرجع کالومل اشباع (SCE) استفاده گردید. ورقه از جنس نیکل با ابعاد ۲ cm × ۵ cm به عنوان آند و ورقه های مسی با ابعاد ۱ cm × ۱ cm به عنوان کاتد انتخاب گردید. نمونه ها ابتدا توسط سنباده SiC درجه ۲۰۰۰ پولیش شدند و سپس به مدت ۱۵ ثانیه درون محلول ۱:۱ اسید هیدروکلریک: آب چربی زدایی شدند. بررسی های الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری سیکلی (CV) و کرنو آمپرمتری (CA) با استفاده از پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳A به ازای غلظتهای مختلف سل TiO_2 و سولفات نیکل انجام گردید. نمونه های پوشش دهی شده با سرعت $3^\circ C/min$ در دمای $45^\circ C$ تحت عملیات زینتر قرار گرفتند. به منظور تعیین درصد وزنی TiO_2 رسوبی در پوششها ابتدا نمونه ها قبل و پس از پوشش دهی وزن شدند و وزن پوششها محاسبه گردید. سپس نمونه های پوشش دهی شده درون محلول اسید نیتریک ۶۵٪ قرار داده شدند تا پوشش درون اسید حل شود. محلولهای بدست آمده از صافی ۷۰ نانومتری عبور داده شد تا رسوبات TiO_2 جدا شوند. سپس کاغذ صافی ۳ مرتبه توسط آب مقطر شسته شد و به مدت ۲۰ ساعت درون کوره در دمای $90^\circ C$ حرارت داده شد تا رطوبت حذف گردد. ذرات TiO_2 حاصل با ترازو وزن شدند و درصد وزنی ذرات TiO_2 رسوبی محاسبه گردید. ساختار کریستالی پودر TiO_2 بدست آمده از روش فوق و پوششهای نیکل خالص و Ni/TiO_2 توسط آنالیز XRD شناسایی گردید و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اندازه ذرات پودر TiO_2 تعیین شد. مورفولوژی پوششهای نانو کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه گردید.

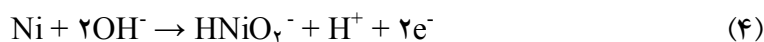
نتایج و بحث

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی فرآیند رسوبدهی پوشش نانو کامپوزیتی Ni/TiO_2 ، غلظت های مختلف سل TiO_2 شامل ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ mL/L به حمام وات حاوی ۱۵۰ g/L ترکیب $NiSO_4$ افزوده شد و از محلول فاقد سل TiO_2 (محلول ۱) به عنوان محلول شاخص استفاده گردید. شکل ۱ (الف) منحنی های ولتامتری سیکلی مربوط به محلولهای ۱ الی ۵ را در محدوده پتانسیل صفر الی -1000 mV تحت سرعت روبش 200 mV/sec

نشان می دهد. مشاهده می گردد با افزودن سل TiO_2 به حمام وات، همراه با روبش پتانسیل به سمت مقادیر کاتدی تر، نانوذرات TiO_2 بار بیشتری بدست می آورند. لذا یونهای Ni^{2+} بر روی این ذرات جذب می شوند و دانسیته جریان رسوب دهی پوشش Ni/TiO_2 در مقایسه با پوشش نیکل خالص افزایش می یابد. همچنین در حین رسوب دهی همزمان ذرات نیمه هادی TiO_2 ، سطح موجود جهت رسوب دهی افزایش یافته و لذا پتانسیل رسوب دهی به سمت مقادیر مثبت تر شیفتر می کند. در شاخه کاتدی منحنی های شکل ۱ (الف)، نمودارهای ولتامتری در محلول فاقد سل و نیز در محلولهای حاوی غلظتهای مختلف سل TiO_2 دارای پیک دیفوزیونی می باشند. سینتیک رسوب دهی الکتروشیمیایی نیکل از حمام وات توسط دو واکنش الکتروشیمیایی و یک واکنش جذب بیان می گردد [۱۲]:



از آنجا که غلظت NiSO_4 پایین و برابر 150 g/L است، جذب یونهای SO_4^{2-} و NiSO_4^- به کندی صورت می گیرد ولی سرعت انتقال بار (واکنشهای (۱) و (۳)) بالا است و لذا دیفوزیون کنترل کننده می باشد و وجود پیکهای دیفوزیونی قابل توجه است. همانگونه که در شکل ۱ (الف) دیده می شود، با روبش پتانسیل در جهت کاتدی، سیستم تحت کنترل مخلوط انتقال بار و دیفوزیون قرار می گیرد. همچنین افزایش دانسیته جریان در اثر افزایش غلظت سل، ناشی از نقش نانو ذرات نیمه هادی TiO_2 در تسهیل انتقال بار در محلول و کمک به احیای یونهای Ni^{2+} ، افزایش احتمالی انتقال یونها توسط ذرات TiO_2 به روی سطح کاتد و نیز نقش ذرات TiO_2 به عنوان سایتیهای جوانه زنی بر روی سطح کاتد می باشد. در شاخه آندی منحنی های شکل ۱ (الف) به ازای کلیه غلظتهای سل TiO_2 ، یک پیک آندی در حوالی پتانسیل -250 mV وجود دارد که مربوط به انحلال نیکل است که طبق واکنشهای زیر صورت می گیرد:



مشاهده می گردد با افزایش غلظت سل، شدت پیکهای آندی افزایش می یابد زیرا همانگونه که در بخش آتی نشان داده خواهد شد، با افزایش غلظت سل، درصد وزنی نانوذرات TiO_2 رسوبی در پوشش افزایش یافته و این امر منجر به ریزدانه شدن کریستالتهای نیکل می گردد. ریزدانه تر شدن پوشش سبب می گردد مساحت سطحی فعال بیشتری در معرض پتانسیل انحلال قرار گیرند و این امر منجر به افزایش دانسیته جریان انحلال پوشش می گردد. همچنین با افزایش غلظت سل و لذا افزایش درصد وزنی نانوذرات رسوبی در پوشش، کوپل گالوانیک میان دانه های نیکل و ذرات TiO_2 تشدید می شود و این امر منجر به افزایش دانسیته جریان انحلال نیکل می گردد.

به منظور مقایسه تاثیر غلظت سولفات نیکل موجود در محلول بر مکانیزم رسوب دهی پوشش تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO_2 ، محلولهای حاوی 150 الی 300 g/L سولفات نیکل و 25 mL/L سل TiO_2 در سرعت روبش پتانسیل 200 mV/sec مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل ۱ (ب) منحنی های ولتامتری سیکلی رسوب دهی پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO_2 در محلولهای ۵، ۶، ۷ و ۸ مقایسه شده است. مشاهده می گردد منحنی مربوط به محلول حاوی 150 g/L سولفات نیکل، دارای پیک دیفوزیونی بوده و رسوبگذاری از محلول مذکور، تحت کنترل مخلوط انتقال بار و دیفوزیون قرار دارد. با افزایش غلظت سولفات نیکل تا 300 g/L، پیک دیفوزیونی از بین می رود و سیستم رسوب دهی تحت کنترل خالص انتقال بار قرار می گیرد. همچنین با افزایش غلظت $NiSO_4$ در حمام رسوب دهی، سطح زیر منحنی ها که نشان دهنده میزان یونهای احیا شده بر روی سطح می باشد نیز کاهش می یابد زیرا یونهای SO_4^{2-} نقش ممانعت کننده دارند و به منظور جذب بر روی سایتهای جوانه زنی سطح کاتد، با یونهای Ni^{2+} موجود در محلول که جذب سطح نانوذرات باردار TiO_2 شده اند رقابت می کنند و مانع احیای سریع یونهای نیکل و رسوبگذاری نانوذرات TiO_2 بر روی سطح کاتد می شوند.

مکانیزم رسوب دهی پوشش نیکل خالص و پوششهای تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO_2 توسط روش کروماتوآمپرومتری بررسی گردید. بدین منظور، منحنی های پتانسیوستاتیک ($i-t$) در پتانسیلهای -800 و mV -900 برای محلولهای حاوی 150 g/L سولفات نیکل و دارای غلظتهای مختلف TiO_2 به مدت زمان 250 ثانیه رسم گردید و نتایج مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می شود منحنی های جریان گذرا ابتدا یک ماکزیمم در لحظات اولیه رسوب دهی را تجربه می کنند و در ادامه، این جریان کاهش می یابد و سپس ثابت می شود و بطور یکنواخت و پیوسته ادامه می یابد که نشان دهنده رفتار دیفوزیونی رسوبگذاری پوشش و رشد سه بعدی آن می باشد. مشاهده می گردد با افزایش اورپتانسیل، دانسیته جریان رسوب دهی افزایش و زمان جوانه زنی پوشش کاهش می یابد. از آنجا که غلظت سولفات نیکل در محلولهای رسوب دهی پایین است (150 g/L)، نرخ انتقال جرم در محلول پایین تر از نرخ انتقال بار است و این امر منجر به رشد پوشش تحت کنترل دیفوزیون و در جریان نسبتاً ثابت می گردد. در شکل ۲ دیده می شود که منحنی های $i-t$ در پتانسیلهای ثابت، به غلظت سل TiO_2 بستگی دارند و با افزایش غلظت سل، دانسیته جریان پیک اولیه منحنی ها افزایش، زمان بحرانی مکانیزم جوانه زنی کاهش و جریان پیوسته ای که رشد را پس از جوانه زنی برعهده دارد افزایش می یابد. این امر بیاگر جوانه زنی سریع تر پوششها در حضور نانو ذرات TiO_2 می باشد زیرا ذرات مذکور، سایتهای جوانه زنی بیشتری جهت رسوبگذاری یونهای Ni^{2+} فراهم می کنند و سبب تسریع فرآیند جوانه زنی می گردند.

به منظور تعیین ساختار فازی ذرات رسوبی در پوششهای نانوکامپوزیتی، پوشش Ni/TiO_2 به روش شرح داده شده در بخش روش آزمایش حل شد و پودر TiO_2 آن جدا گردید. آنالیز XRD و تصویر TEM پودر حاصل از روش فوق، مربوط به پوشش Ni/TiO_2 بدست آمده از حمام حاوی 150 g/L سولفات نیکل، 0.3 g/L SDS و 25 mL/L سل TiO_2 (محلول ۵) تحت پتانسیل رسوب دهی -900 mV تهیه گردید (شکل ۳). همانگونه که در

شکل ۳ (الف) دیده می شود، نانوذرات TiO_2 دارای ساختار کریستالی هستند و پیکهای تفرق در $2\theta = 25/25^\circ$ ، $2\theta = 37/82^\circ$ و $2\theta = 48/21^\circ$ ظاهر شده اند که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۰) از فاز آناتاز می باشند. این پیکها با طیف استاندارد TiO_2 (JCPDS شماره ۲۱-۱۲۷۲) انطباق دارند [۱۳]. همانگونه که در شکل ۳ (ب) مشاهده می گردد نانوذرات کریستالی TiO_2 با فاز آناتاز، دارای مورفولوژی کروی هستند و اندازه دانه آنها در حدود ۲۰ nm تخمین زده می شود.

در شکل ۴ رابطه میان درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 رسوبی در پوششهای تهیه شده از محلولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیلهای رسوب دهی ۸۰۰- و ۹۰۰ mV به مدت زمان ۱۵ دقیقه بر حسب غلظت سل آورده شده است. همانگونه که نتایج نشان می دهد تحت یک پتانسیل رسوبگذاری ثابت، با افزایش غلظت سل در حمام رسوب دهی، درصد نانو ذرات رسوبی در پوشش افزایش می یابد. رفتار فوق را می توان توسط مدل جذب دو مرحله ای گاگلمی [۱۴] تفسیر نمود. هنگامیکه سل TiO_2 به حمام وات افزوده می شود، یونهای هیدرات نیکل، سل را ناپایدار می کنند و سل کندانس می شود. سپس نانوذرات هیدراته TiO_2 تشکیل می شوند و در اثر بهم خوردن محلول با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه، درون حمام توزیع می شوند. نانو ذرات TiO_2 در در حضور SDS و تحت $pH = 4/2$ ، دارای دانسیته بار منفی می باشند [۱۵]. بار سطحی منفی این ذرات در جذب شدن یونهای Ni^{2+} بر روی سطح آنها موثر است. لذا با افزایش غلظت سل، رسوبگذاری همزمان این نانوذرات که یونهای نیکل را به خود جذب کرده اند افزایش می یابد. همچنین با توجه به شکل ۴ مشاهده می گردد هرچه پتانسیل رسوبگذاری کاتدی تر باشد، یونهای Ni^{2+} بار مثبت بیشتری بدست می آورند و با نیروی قوی تری جذب ذرات TiO_2 می شوند و این ذات را همراه خود به سمت کاتد می برند. لذا با افزایش پتانسیل رسوبگذاری، درصد وزنی TiO_2 رسوبی در پوشش افزایش می یابد. بیشترین درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 رسوبی (۶/۲۳٪)، از محلول حاوی ۲۵ mL/L سل و تحت پتانسیل رسوبگذاری ۹۰۰ mV- بدست آمده است.

به منظور بررسی تاثیر غلظت سل TiO_2 و پتانسیل رسوبگذاری بر مورفولوژی پوشش نانو کامپوزیتی Ni/TiO_2 ، از محلولهای حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل و ۱۰ و ۲۵ mL/L سل (محلولهای ۲ و ۵) و پتانسیلهای رسوبگذاری ۸۰۰- و ۹۰۰ mV- استفاده گردید. همانگونه که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۸۰۰ mV- و در حمام رقیق وات حاوی ۱۰ mL/L سل TiO_2 (محلول ۲)، نانو ذرات TiO_2 در مرز دانه های نیکل رسوب می کنند و مانع رشد دانه ها می شوند. در نتیجه، ساختار نیکل نیمه کروی است و به دلیل متفاوت بودن سرعت رشد، اندازه دانه ها یکسان نمی باشند. همانگونه که در شکل ۵ (ب) دیده می شود، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۸۰۰ mV- و در حمام رقیق وات حاوی ۲۵ mL/L سل TiO_2 (محلول ۵)، رشد دانه های نیکل توسط درصد بیشتری از نانو ذرات TiO_2 ممانعت شده است و لذا پوشش ریز دانه تر است. در شکل ۵ (ج) دیده می شود چنانچه پتانسیل رسوبگذاری به سمت مقادیر کاتدی تر (۹۰۰ mV-) میل کند، نرخ جوانه

زنی افزایش می یابد. لذا اندازه دانه های نیکل بسیار ریز می شود و در حدود ۱۵۰ nm تخمین زده می شود. از طرفی توزیع اندازه دانه ها یکنواخت تر می گردد.

در شکل ۶ آنالیز XRD پوشش نیکل خالص بدون افزودن سل TiO_2 به حمام رقیق وات (محلول ۱) و پوشش تک لایه Ni/TiO_2 تهیه شده از محلولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیل ۸۰۰ - و ۹۰۰ mV - پس از ۳ ساعت زینتریگ در دمای $450^\circ C$ نشان داده شده است. طیف XRD پوشش نیکل خالص تهیه شده در هر دو پتانسیل، دارای یک پیک شدید در $2\theta = 44/5^\circ$ می باشد که نشان دهنده رشد ترجیحی نیکل در راستای صفحه (۱۱۱) به دلیل پایین تر بودن کرنش در این صفحه می باشد [۱۶]. سایر پیکهای تفرق پوشش نیکل خالص مربوط به صفحات کریستالی (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۰۰) در شبکه FCC نیکل می باشد. در طیف XRD پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO_2 ، علاوه بر پیکهای مربوط به ساختار نیکل، پیک دیگری در $2\theta = 25/25^\circ$ وجود دارد که مربوط به صفحه (۱۰۱) در ساختار آاناتاز می باشد و نشان دهنده کریستالینه شدن نانو ذرات TiO_2 پس از عملیات زینتریگ می باشد. با افزایش غلظت سل TiO_2 و نیز کاتدی تر شدن پتانسیل رسوبگذاری، شدت پیک آاناتاز افزایش می یابد و همچنین شدت پیک (۲۰۰) نیکل کاهش و شدت پیک (۱۱۱) افزایش می یابد زیرا در ساختار کریستالی FCC، انرژی سطحی صفحه (۱۱۱) از صفحه (۲۰۰) کمتر است و لذا در زمان رسوبگذاری TiO_2 ، اتمهای نیکل از صفحات پرانرژی (۲۰۰) به صفحات کم انرژی (۱۱۱) مهاجرت می کنند [۱۷]. از طرف دیگر با افزایش غلظت سل و کاتدی تر شدن پتانسیل، درصد وزنی نانو ذرات رسوبی در پوشش که در مرز دانه های نیکل توزیع می شوند افزایش یابد. این ذرات رشد دانه های نیکل را محدود می کنند و اندازه متوسط کریستالتهای نیکل در پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO_2 کاهش می یابد. لذا طبق رابطه شرر، پهنای پیکهای تفرق نیکل در نصف ارتفاع ماکزیمم در مقایسه با پوشش نیکل خالص افزایش می یابد. اندازه متوسط کریستالتهای نیکل در پوششهای نیکل خالص و نانوکامپوزیت Ni/TiO_2 تهیه شده از محلولهای حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل و غلظتهای مختلف سل TiO_2 توسط فرمول شرر محاسبه شده گردید [۱۸]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

که در این رابطه D سایز کریستالتهای، λ طول موج $Cu K\alpha$ ، B پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ می باشد. نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است. طبق نتایج بدست آمده، با افزایش غلظت سل و کاتدی تر شدن پتانسیل رسوب دهی، درصد نانو ذرات TiO_2 رسوبی افزایش یافته و لذا اندازه متوسط کریستالتهای نیکل در پوششها کاهش می یابد.

نتیجه گیری

(۱) رسوبگذاری پوشش نیکل خالص و نانوکامپوزیت Ni/TiO_2 از محلول حاوی ۱۵۰ g/L سولفات نیکل، تحت کنترل مخلوط دیفوزیون و انتقال بار است و با افزایش غلظت $NiSO_4$ ، رسوبگذاری تحت کنترل انتقال

بار قرار می گیرد.

۲) با افزایش غلظت سل TiO_2 در محلول، دانسیته جریان رسوب دهی به دلیل تسهیل انتقال بار در محلول و افزایش سایتهای جوانه زنی بر روی سطح کاتد افزایش می یابد.

۳) با افزایش اورپتانسیل اعمالی و افزایش غلظت سل، زمان بحرانی جوانه زنی کاهش می یابد و پوشش ریز دانه تر می شود. بیشترین درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 رسوبی (۶/۲۳٪)، تحت پتانسیل رسوبگذاری ۹۰۰ mV- از محلول حاوی ۲۵ mL/L سل بدست آمد.

تشکر و قدردانی

از استاتید گرانقدر جناب آقای دکتر دولتی و دکتر قربانی برای راهنماییهای ارزنده شان سپاسگزارم.

مراجع

۱. Q. Li, X. Yang and L. Zhang, "Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet", *Journal of Alloys and Compounds*, ۴۸۲, ۲۰۰۹, ۳۳۹-۳۴۴.
۲. Z. Shahri, S.R. Allahkaram, "Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co-BN (hexagonal) nano composite coatings", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, ۲۰۱۳, ۲۳, ۲۹۲۹-۲۹۳۸.
۳. K. H. Ho, S. T. Newman, "State of the art electrical discharge machining (EDM)", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, ۲۰۰۳, ۴۳, ۱۲۸۷-۱۳۰۰.
۴. J. Li, Y. Sun and X. Sun, "Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania-nickel nanocomposite coatings", *Surface & Coating Technology*, ۱۹۲, ۲۰۰۵, ۳۳۱-۳۳۵.
۵. C. T. J. Low, R. G. A. Wills and F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surface & Coating Technology*, ۲۰۱, ۲۰۰۶, ۳۷۱-۳۸۳.
۶. W. Chen, W. Gao and Y. He, "A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nano composite coatings", *Surface & Coatings Technology*, ۲۰۴, ۲۰۱۰, ۲۴۹۳-۲۴۹۸.
۷. W. Chen and W. Gao, "Sol-enhanced electroplating of nano structured Ni-TiO₂ composite coatings-The effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties", *Electrochimica Acta*, ۵۵, ۲۰۱۰, ۶۸۶۵-۶۸۷۱.
۸. N. I. Yermokhina and V. K. Bukhtiyarov, "Nano composite Ni/TiO₂-materials for hydrogen generation systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, ۳۶, ۲۰۱۱, ۱۳۶۴-۱۳۶۸.
۹. M. Sökmen, C. Breen and F. Clegg, "A new nano-TiO₂ immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties", *Hazardous Materials*, ۱۸۷, ۲۰۱۱, ۱۹۹-۲۰۵.
۱۰. H. Yaghoobi, N. Taghavinia and E. K. Alamdari, "Self-cleaning TiO₂ coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties", *Surface & Coatings Technology*, ۲۰۴, ۲۰۱۰, ۱۵۶۲-۱۵۶۸.

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

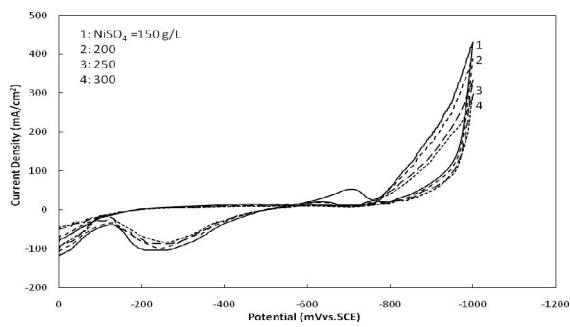
۱۱. T. Deguchi, K. Imai and H. Matsui, "Rapid electroplating of photocatalytically highly active TiO₂-Zn nano composite films on steel", *Journal of Materials Science*, ۳۶, ۲۰۰۱, ۴۷۲۳-۴۷۲۹.
۱۲. S. D. Sharma, D. Singh and K.K. Saini, "Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst", *Applied Catalysis A: General*, ۳۱۴, ۲۰۰۶, ۴۰-۴۶.
۱۳. A. A. Habibpanah, S. Pourhashem and H. Sarpoolaky, "Preparation and characterization of photocatalytic titania-alumina composite membranes by sol-gel methods", *Journal of the European Ceramic Society*, ۳۱, ۲۰۱۱, ۲۸۶۷-۲۸۷۵.
۱۴. N. Guglielmi, "Kinetics of deposition of inert particles from electrolytic Bath", *Journal of Electrochemical Society*, ۱۱۹, ۱۰۰۹-۱۹۷۲.
۱۵. E. Chibowski, L. Holysz and K. Terpilowski, "Influence of ionic surfactants and lecithin on stability of titanium dioxide in aqueous electrolyte solution", *Croatica Chemica Acta*, ۸۰, ۲۰۰۷, ۳۹۵-۴۰۳.
۱۶. K. Kumar, G. Kalaigyan and V. S. Muralidharan, "Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nano composite coatings", *Ceramics International*, ۳۹, ۲۰۱۳, ۲۸۲۷-۲۸۳۴.
۱۷. T. Borkar and P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings", *Surface & Coatings Technology*, ۲۰۵, ۲۰۱۱, ۴۱۲۴-۴۱۳۴.
۱۸. B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-ray diffraction fraction, Addison- Wesley, London, ۲۰۰۱.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی محلولهای بکار رفته جهت تهیه پوشش نیکل خالص و نانوکامپوزیت Ni/TiO₂

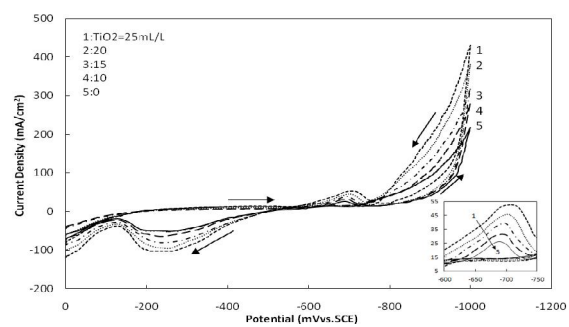
محلول	NiSO ₄ (g/L)	NiCl ₂ (g/L)	H ₂ BO ₃ (g/L)	TiO ₂ sol (mL/L)	SDS (g/L)
۱	۱۵۰	۳۵	۴۰	-	-
۲	۱۵۰	۳۵	۴۰	۱۰	۰/۳
۳	۱۵۰	۳۵	۴۰	۱۵	۰/۳
۴	۱۵۰	۳۵	۴۰	۲۰	۰/۳
۵	۱۵۰	۳۵	۴۰	۲۵	۰/۳
۶	۲۰۰	۳۵	۴۰	۲۵	۰/۳
۷	۲۵۰	۳۵	۴۰	۲۵	۰/۳
۸	۳۰۰	۳۵	۴۰	۲۵	۰/۳

جدول ۲: تغییرات اندازه متوسط کریستالیتهای نیکل در پوششهای نیکل خالص و تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO₂ بر حسب غلظت سل TiO₂ و پتانسیل رسوب دهی

پتانسیل رسوبگذاری (mV)	غلظت سل TiO_2 (mL/L)	سایز کریستالهای نیکل (nm)				
		(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)	(۳۱۱)	متوسط
-۸۰۰	۰	۸۲	۸۱	۸۵	۸۴	۸۳
-۸۰۰	۱۰	۶۸	۶۵	۶۷	۶۴	۶۶
-۸۰۰	۱۵	۵۰	۵۱	۴۹	۵۴	۵۱
-۸۰۰	۲۰	۴۸	۴۹	۴۶	۴۵	۴۷
-۸۰۰	۲۵	۴۵	۴۱	۴۰	۴۲	۴۲
-۹۰۰	۰	۷۹	۸۰	۸۳	۸۲	۸۱
-۹۰۰	۱۰	۶۱	۵۷	۵۸	۶۰	۵۹
-۹۰۰	۱۵	۴۵	۴۳	۴۶	۴۲	۴۴
-۹۰۰	۲۰	۴۳	۴۲	۳۹	۴۰	۴۱
-۹۰۰	۲۵	۴۲	۴۰	۳۸	۳۶	۳۹



(ب)



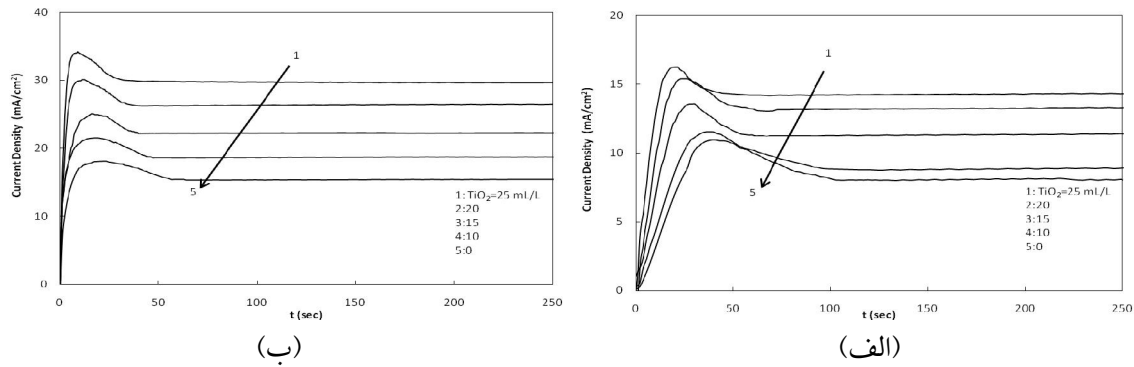
(الف)

شکل ۱: مقایسه نمودارهای ولتامتری سیکلی رسوب دهی پوشش نانوکامپوزیتی Ni/TiO_2 از محلول های (الف) ۱، ۲،

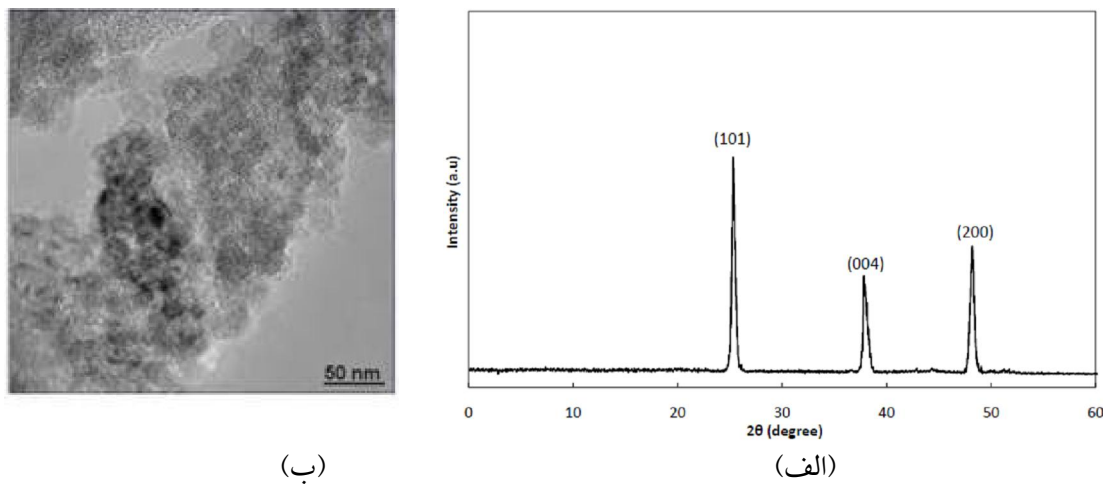
۳، ۴ و ۵ حاوی $NiSO_4$ ۱۵۰ g/L و (ب) ۵، ۶، ۷ و ۸ حاوی سل TiO_2 ۲۵ mL/L در سرعت پوشش پتانسیل

۲۰۰ mV/sec

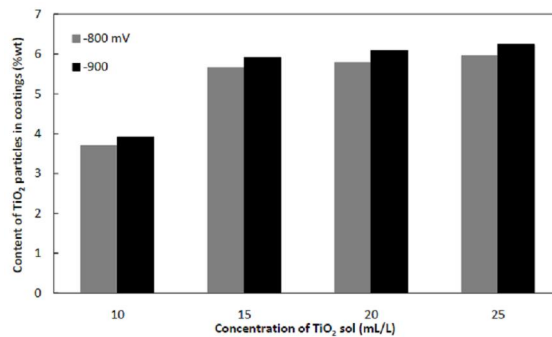
پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



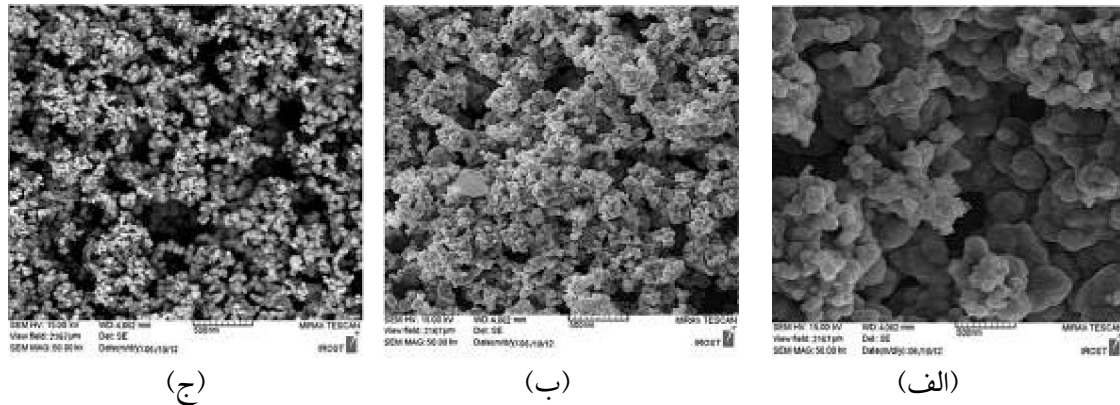
شکل ۲: منحنی های کروئوآمپرومتری رسوبگذاری از حمام رقیق وات (۱۵۰ g/L سولفات نیکل) حاوی غلظتهای مختلف سل TiO₂ تحت پتانسیلهای (الف) -۸۰۰ و (ب) -۹۰۰ mV



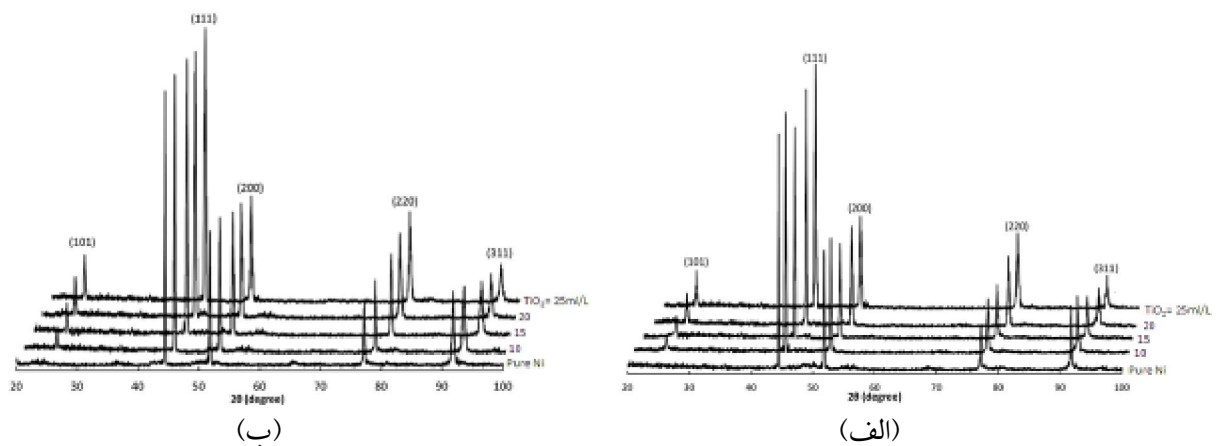
شکل ۳: (الف) طیف حاصل از تفرق آنالیز اشعه X و (ب) تصویر TEM از پودر TiO₂ جدا شده از پوشش تک لایه نانوکامپوزیتی Ni/TiO₂ تهیه شده از محلول ۵، تحت پتانسیل -۹۰۰ mV پس از ۳ ساعت زینترینگ در دمای ۴۵۰ °C



شکل ۴: تغییرات درصد وزنی نانو ذرات TiO₂ رسوبی در پوشش Ni/TiO₂ تهیه شده از محلولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیلهای -۸۰۰ و -۹۰۰ mV بر حسب غلظت سل



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششهای Ni/TiO₂ تهیه شده از (الف) محلول ۲ تحت پتانسیل -۸۰۰ mV (ب) محلول ۵ تحت پتانسیل -۸۰۰ mV (ج) محلول ۵ تحت پتانسیل -۹۰۰ mV



شکل ۶: طیف حاصل از تفرق آنالیز اشعه X برای پوشش نیکل خالص و نانوکامپوزیت Ni/TiO₂ تهیه شده از محلولهای ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ تحت پتانسیل (الف) -۸۰۰ mV و (ب) -۹۰۰ mV پس از ۳ ساعت زینترینگ در دمای ۴۵۰ °C