

# سینتیک رسوب الکترولیتی نیکل از کمپلکس ان بوتیل آمین

## در حلال آروماتیک آنیسول - فنانترون - TBABF<sub>4</sub>

سید خطیب الاسلام صدر نژاد\*<sup>۱</sup> - افروز برنوش<sup>۲</sup>

۱ - استاد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

۲ - فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

\* sadrnezh@sharif.edu

**چکیده** - سینتیک جوانه زنی و رشد رسوب فلزی از کمپلکس ان بوتیل آمین حاوی کلرید نیکل با الکترولیت تترا بوتیل آمونیوم تترا فلئوربورات حل شده در آنیسول حاوی ۱۵ درصد مولی فنانترون بر صفحه های مسی و پلاتینی به شیوه ولتامتری چرخه ای، کرنو آمپر متری و بیناب نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد تحقیق قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشانگر تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی به شکل جوانه زنی لحظه ای همراه با رشد تحت کنترل نفوذ کریستالهای نیکل بود. بررسیها نشانگر برگشتناپذیر بودن واکنش تشکیل رسوب با سرعت ثابت ویژه  $10^{-3} \text{ cm/sec} \times 1/4$  - ۱ برای کریستالیزاسیون فلز نیکل روی کاتد مسی و  $10^{-3} \text{ cm/sec} \times 5/4$  -  $1/8$  برای کریستالیزاسیون فلز نیکل روی کاتد پلاتینی بود. ضریب نفوذ نیکل در محلول الکترولیت آروماتیک برای کریستالیزاسیون نیکل روی مس در محدوده  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \times 2/8$  -  $2/2$  و برای کریستالیزاسیون نیکل روی پلاتین در محدوده  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \times 1/8$  -  $1/2$  بود. به نظر می رسد مقادیر نسبتاً کوچک ضریب نفوذ و سرعت واکنش، متأثر از کمپلکس شدن یون نیکل محلول با لیگاندهای حجیم باشد.

**کلید واژگان:** سینتیک، تبلور، آروماتیک، نیکل، الکترولیز، آنیسول، فنانترون.

## ۱- مقدمه

حل شده در الکترولیت TBABF<sub>4</sub> موجود در حلال پلی آروماتیک آنیسول حاوی ۱۵ درصد مولی فنانترون می پردازد.

حلال آروماتیک حاوی کمپلکس ان بوتیل آمین با نمک محلول نیکل دارای پایداری ترموشیمیایی کافی، پتانسیل پلاریزاسیون گسترده، نقطه جوش بالا و ضریب دی الکتریک قابل قبول برای پوشش دادن همزمان الکترولیتی یون نیکل در مجاورت یونهای فعال دیگر است. ضریب دی الکتریک پایین در حلالهای آروماتیک ( $D < 5$ ) [۱]، برخلاف حلالهای آلی

رسوب الکترولیتی فلزات واسطه همچون نیکل، مس و تیتانیوم از حلالهای آروماتیک و پلی آروماتیک بر قطعات فلزی و غیرفلزی در محیطهای احیایی به دلیل امکان به کارگیری در ساخت وسایل مهندسی، ایمپلنتهای پزشکی و مواد بیولوژیکی از اهمیت فراوانی برخوردار است. در عین حال تحقیقات درخور توجهی درباره رسوب الکترولیتی این فلزات از حلالهای آروماتیک، در منابع علمی گزارش نشده است. این مقاله به بررسی الکتروکریستالیزاسیون نیکل از کمپلکس ان بوتیل آمین

و پلی آروماتیک تعیین می‌شود. اطلاعات سینتیکی مربوط به فرایند تشکیل رسوب با استفاده از معادلات مربوط به مدل‌های الکتروشیمیایی ارائه شده در تحقیقات قبلی محاسبه و برای استفاده‌های بعدی اعلام می‌شود.

## ۲- روش تحقیق

از محلول حاوی  $50\text{ mM NiCl}_2$  (با خلوص بیش از ۹۸ در صد مارک فلوکا) در آنیوسول (با خلوص بیش از ۹۹ در صد مارک فلوکا) به علاوه ۱۵ در صد مولی فناترن (با خلوص بیش از ۹۰ در صد مارک فلوکا) و  $0.5\%$  مول بر لیتر تتراپوتیل آمونیوم تترافلوئوروبات،  $\text{TABABF}_4$  (با خلوص بیش از ۹۸ در صد مارک فلوکا) در دماهای  $75^\circ\text{C}$  و  $120^\circ\text{C}$  به منظور بررسی رسوب الکترولیتی نیکل در حلال‌های آروماتیک و پلی آروماتیک استفاده شد. انتخاب غلظت به گونه‌ای بود که اطمینان کامل از حلالیت کلرید در محلول‌های کمپلکس ساز و پایه به وجود آمد و تشکیل نشدن فاز ثالث عملاً تأیید شد.

آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپرمتری و بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات مدل EG&G 273A و آنالیزگر پاسخ فرکانس مدل ۱۲۵۰ ساخت شرکت سولارتورن<sup>۱</sup> انجام شد. رابطه بین سیستم‌های پتانسیواستات و آنالیزگر پاسخ فرکانس با نرم‌افزارهای مربوط به آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرنوآمپرمتری و بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی با رایانه پنتیوم ۱۳۳ با پردازشگر اینتل<sup>۲</sup> و کارتهای رابط GPIB و IEEE-۴۸۸ ساخت شرکت نشنال اینسترومنت<sup>۳</sup> برقرار شد.

برای اطمینان از تکرارپذیری، هر آزمایش ولتامتری چرخه‌ای لااقل ۳ بار تکرار شد. نتایج به دست آمده تا حد ۹۸ در صد به هم نزدیک بودند. اما برای اختصار، تنها چند نمونه از

دونور<sup>۱</sup> مثل دی‌متیل فراماید و دی‌متیل سولفواکسید، سبب هدایت الکتریکی بسیار ضعیف و مصون ماندن حلال از تشکیل کمپلکس با یون فلز واسطه می‌شود. لذا محیطی نسبتاً ایدئال برای رسوب دادن الکتریکی فلزات واسطه به وجود می‌آورد. علت استفاده نکردن از الکترولیتهای آبی، احیای آب و تصاعد هیدروژن است که باعث اتلاف انرژی و تنزل کیفیت فلز به سبب جذب هیدروژن می‌شود [۲]. برای تغییر پتانسیل احیا و ضریب اکتیویته مواد محلول، از اثر مواد همراه و کمپلکس سازهای یون فلزی می‌توان بهره گرفت [۳].

تحقیقات شفرین [۴] نشان داده است که انحلال الکترولیت در حلال‌های آروماتیک به صورت جفت یون صورت گرفته، باعث افزایش ابعاد مولکولی الکترولیت و ایجاد تجمعات یونی بزرگ با قطبش موضعی می‌شود. در این صورت با جهش یون از تجمعات باردار به سمت تجمعات غیرباردار هدایت الکتریکی لازم، حلالیت قابل قبول و گستره دمای کاری بالا حاصل می‌شود [۵، ۶].

محققان قبلی نشان داده‌اند که انتخاب الکترولیت مناسب مانند نمک‌های تتراآلکیل آمونیوم با طول زنجیره آلکیل بیشتر از ۳، سبب دستیابی به هدایت الکتریکی کافی برای فرایند رسوب کردن الکتریکی می‌شود [۷]. 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 احیای ناشناخته‌ای دارند که برای کنترل دقیق جنس رسوب، نوع کمپلکس باید شناسایی و تعیین شود.

درباره شیمی کئوردیناسیون و ساختار کمپلکس به وجود آمده در حین انحلال  $\text{Ni}^{2+}$  در محلول‌های آروماتیک، تاکنون مطلبی انتشار نیافته است. لذا در این تحقیق، ضمن بررسی امکان فرایند تشکیل رسوب الکتریکی نیکل موجود در الکترولیت  $\text{TABABF}_4$  حل شده در حلال پایه آنیوسول به اضافه فناترن، از طریق مقایسه داده‌های تجربی با محاسبات تئوری و مقادیر مربوط به مدار معادل الکتریکی، سازوکاری برای احیای یون  $\text{Ni}^{2+}$  و همچنین تبلور الکتروشیمیایی فلز در محیط آروماتیک

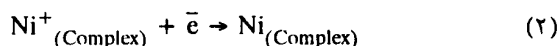
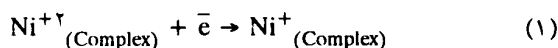
1. Donor

2. Solartorn

3. Intel

4. International Instrument

وجود دو قله متوالی در ولتاگرامهای سیستم دلالت بر تشکیل دو واکنش پی در پی دارد؛ به نحوی که محصولات واکنش اول طی واکنش دوم مصرف شوند:



متعاقباً با جدایی لیگاندهای جذب شده بر سطح کاتد، فرایند تشکیل رسوب به صورت واکنش ۳ کامل می شود:



نمودار تغییر پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت روبش در شکل ۲ رسم شده است. مقادیر به دست آمده از رگرسیون خطی داده های پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت روبش و نیز فاکتور همبستگی  $R^2$  در جدول ۱ ارائه شده است. تبعیت خطی پتانسیل قله از لگاریتم سرعت روبش دلیلی بر برگشت ناپذیری واکنش مورد نظر است [۹]. نمودار جریان قله بر حسب جذر سرعت روبش (شکل ۳) نیز خطی بودن شدت جریان قله بر حسب جذر سرعت روبش را نشان می دهد که دلیل دیگری بر برگشت ناپذیری واکنش مورد نظر است. سومین آزمون صحت برگشت ناپذیری واکنش، آزمون ثابت بودن تفاوت پتانسیل قله با پتانسیل مربوط به نصف جریان قله  $(|E_p - E_{p/2}|)$  بر حسب سرعت روبش است [۹]. نتایج این آزمون برای هر دو کاتد مسی و پلاتینی در جدول ۲ خلاصه شده است.

پارامترهای سینتیکی مانند ضریب نفوذ، ثابت سرعت استاندارد واکنش و ضریب انتقال الکترون نیز با استفاده از اطلاعات شکل ۱ محاسبه شده و در جدول ۲ درج شده اند. اساس این محاسبات رابطه بین پتانسیل و شدت جریان قله است [۱۰]:

$$I_p = - (2/99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} \epsilon^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (4)$$

که در آن  $n$  تعداد الکترونها منتقل شده در مرحله تعیین کننده سرعت،  $\epsilon^\infty$  غلظت جزء الکترواکتیو بر حسب  $\text{mol/cm}^3$ ،  $v$  سرعت روبش پتانسیل،  $D$  ضریب نفوذ جزء الکترواکتیو و  $\alpha_c n_a$  ضریب انتقال<sup>۳</sup> است. ضریب  $2/99 \times 10^5$  مربوط به دمای

نمودارهای به دست آمده، در این مقاله ارائه می شوند.

از الکتروود  $\text{Ag/AgBF}_4$  در محلول  $0.5 \text{ M TBABF}_4$  آنیوسول به علاوه ۱۵ درصد مولی فنانترون، به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد [۸]. پتانسیل این الکتروود نسبت به الکتروود کالومل  $0.05 \text{ V}$  - ولت (نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن  $0.1912 \text{ V}$  ولت) اندازه گیری شد. از یک تیغه پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی<sup>۱</sup> استفاده شد. الکتروود کارگر<sup>۲</sup> به شکل مس یا سیم پلاتین بود که قبل از هر آزمایش با اسید نیتریک  $15 \text{ Molar}$  اسیدشویی و سپس با استن شسته و خشک می شد.

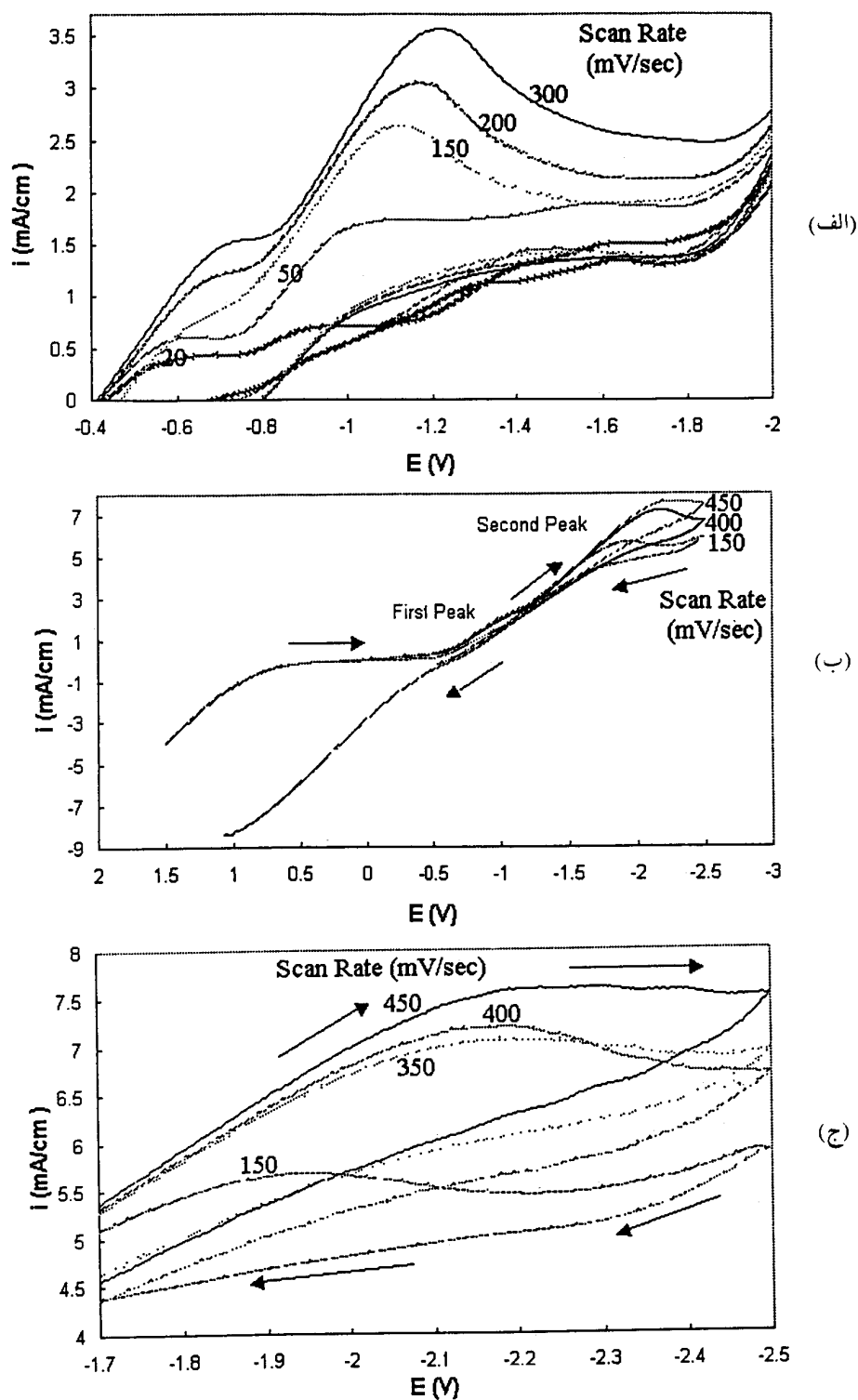
به منظور کنترل دمای محلول، از یک حمام روغن سیلیکون استفاده شد. دمای حمام مذکور با گرمکن برقی با دقت  $\pm 2^\circ\text{C}$  کنترل شد. با استفاده از سیستم آبگرد - مجهز به پمپ برقی مخزن آب سرد، کندانسور پیرکس سه لایه و شلنگهای ارتباطی رفت و برگشت آب - بخارات متصاعد شده از سطح حمام آبکاری، کندانس شده، به محلول باز می گشت. بدین ترتیب اولاً از افزایش فشار داخل سلول جلوگیری شده، ثانیاً تغییر غلظت محلول در اثر تبخیر اجزای آن در دمای بالا به حداقل می رسید. رسوب به دست آمده با استفاده از میکروسکپهای نوری و الکترونی روبشی و آنالیزگر WDX مورد مطالعه و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

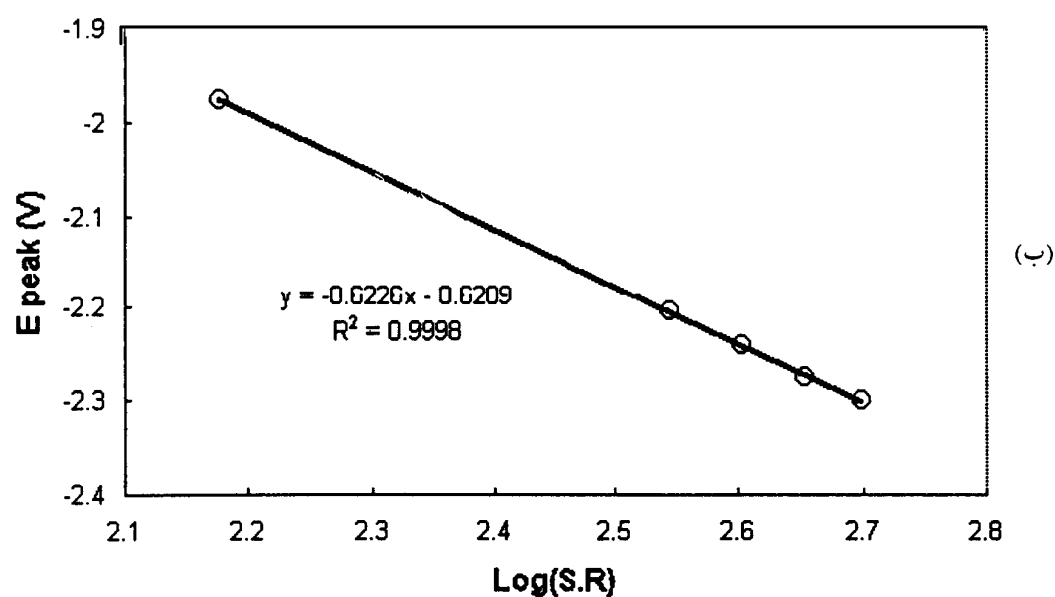
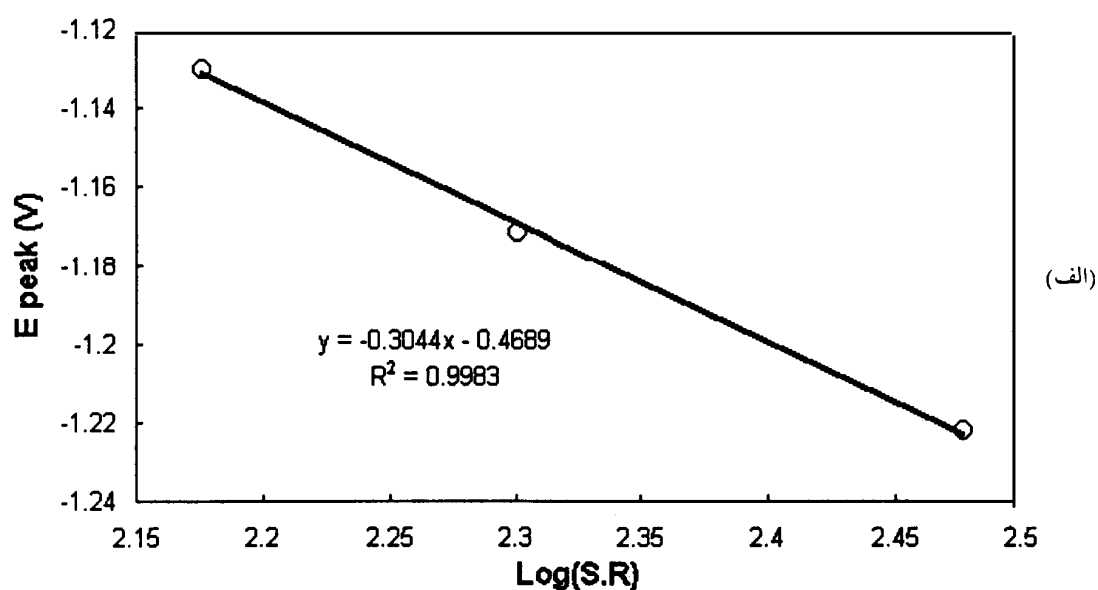
تأثیر سرعت روبش بر چگالی جریان و ولتاژ منطقه کاتدی در شکل ۱ نشان داده شده است. محدوده پتانسیل مورد استفاده برای رسم شکل طوری انتخاب شده که ولتاژ و چگالی جریان در قله های منطقه کاتدی به وضوح قابل تعیین باشند. در ولتاگرامهای حاصل، دو قله در منطقه کاتدی دیده می شود که ارتفاع  $(i_p)$  و پتانسیل  $(E_p)$  آنها تحت تأثیر سرعت روبش و جنس کاتد قرار دارد. به طوری که با افزایش سرعت روبش، ارتفاع و پتانسیل هر دو قله به ترتیب افزایش و کاهش یافته، با تغییر جنس کاتد از مس به پلاتین نیز ارتفاع و پتانسیل قله دوم افزایش و کاهش می یابد.

1. Counter Electrode      2. Working Electrode

3. Transfer coefficient



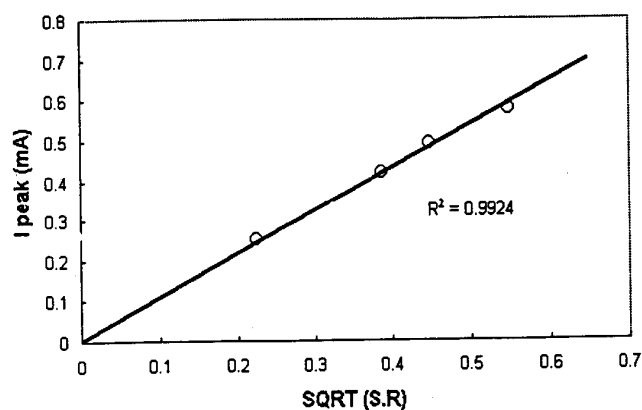
شکل ۱ تأثیر سرعت روبش بر ولتاگرام به دست آمده در سیستم  $\text{AP} - \text{NiCl}_2$ : (الف) کاند مسی در  $75^\circ\text{C}$ ، (ب) کاند پلاتینی در  $120^\circ\text{C}$  - باگستره ولتاژ نشانگر هر دو قله - و (ج) کاند پلاتینی در  $120^\circ\text{C}$  باگستره ولتاژ نشانگر قله دوم.



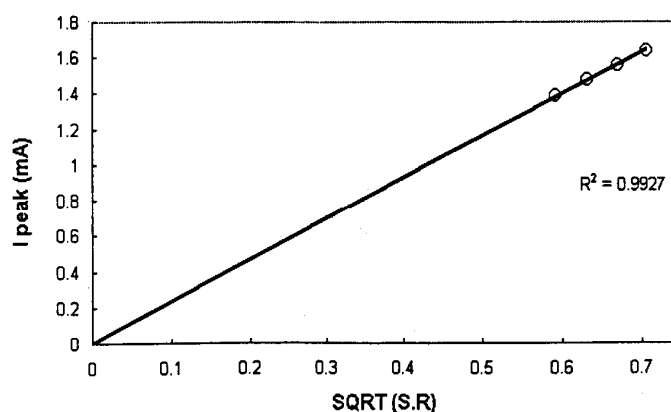
شکل ۲ نمودار تغییرات پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت رویش در سیستم  $\text{NiCl}_2$  - AP: (الف) کاتد مسی در  $75^{\circ}\text{C}$  و (ب) کاتد پلاتینی در  $120^{\circ}\text{C}$ .

جدول ۱ نتیجه رگرسیون خطی داده‌های پتانسیل قله بر حسب لگاریتم سرعت رویش در سیستم  $\text{NiCl}_2$  - AP.

کاتد	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	a	b	$R^2$	$\alpha_c n_a$
Cu	۷۵	-۰/۳۰۴۴	-۰/۴۶۸۹	۰/۹۹۸۳	۰/۱۱۳۲۷
Pt	۱۲۰	-۰/۶۲۲۶	-۰/۴۹۴۱	۰/۹۹۸۶	۱ ۰/۰۷



(الف)



(ب)

شکل ۳ نمودار تغییرات شدت جریان قله بر حسب جذر سرعت روبش در سیستم  $NiCl_2$  - AP: (الف) کاتد مسی در  $75^\circ C$  و (ب) کاتد پلاتینی در  $120^\circ C$ .

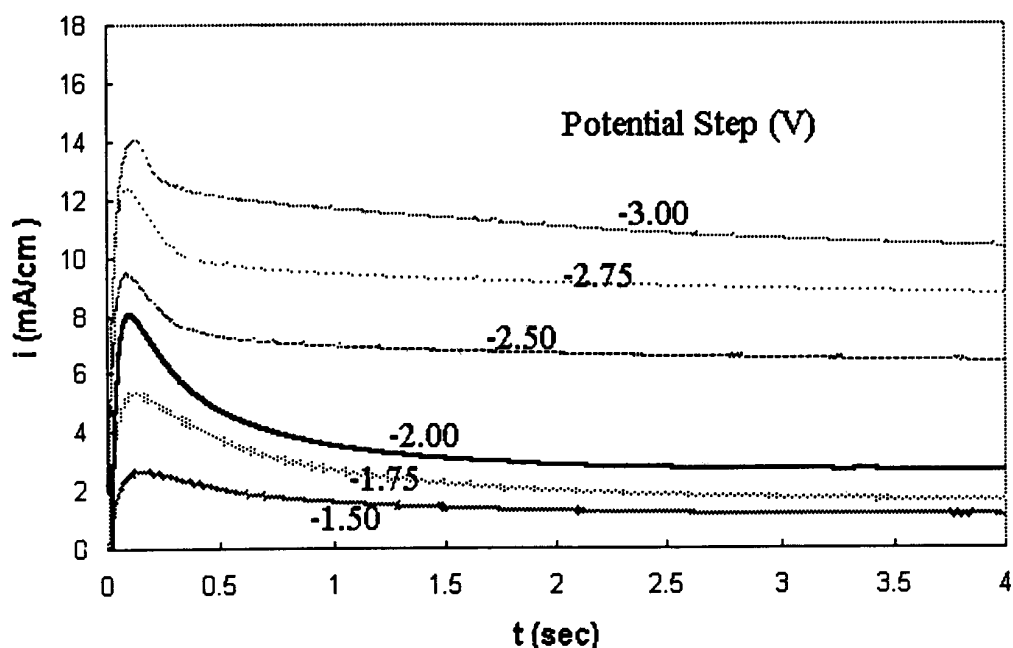
جدول ۲ نتایج حاصل از آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای در سیستم  $NiCl_2$  - AP: (الف) کاتد مسی در  $75^\circ C$  و (ب) کاتد پلاتینی در  $120^\circ C$ .

(الف)

$10^3 k^\circ$ (cm/sec)	$10^6 D$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$\alpha_c n \alpha$	$ E_p - E_{p/2} $ (V)	S.R. (V/sec)	$E_{p/2}$ (V)	$E_p$ (V)	$I_p$ (mA)	$i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )
۱	۲/۲	۰/۱۶	۰/۴	۰/۳	-۰/۸۷۲	-۱/۲۲۲	۰/۵۷۶۶	۲/۸۰۳۵۲
۱/۱	۲/۲	۰/۱۷	۰/۳	۰/۲	-۰/۸۴۶	-۱/۱۷۱۵	۰/۴۹۳۹	۲/۴۰۱۴۲
۱/۲	۲/۱	۰/۱۹	۰/۳	۰/۱۵	۰/۸۳	-۱/۱۳	۰/۴۳۴	۲/۱۱۰۱۸
۱/۴	۲/۸	۰/۱۸	۰/۳	۰/۰۵	-۰/۸۱۴	-۱/۱۱۸	۰/۲۸۹	۱/۴۰۵۱۶

(ب)

$10^3 k^\circ$ (cm/sec)	$10^6 D$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$\alpha_c n \alpha$	$ E_p - E_{p/2} $ (V)	S.R. (V/sec)	$E_{p/2}$ (V)	$E_p$ (V)	$I_p$ (mA)	$i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )
۵/۴	۱۲	۰/۰۷	۰/۸۷	۰/۵	-۱/۴۳	-۲/۳	۱/۵۸۹	۱۲/۶۵۱۶
۵/۶	۱۳	۰/۰۸	۰/۸۳۹	۰/۴۵	-۱/۴۳۷	-۲/۲۷۶	۱/۵۵۲	۱۲/۳۵۶۷
۵/۷	۱۳	۰/۰۸	۰/۸۳۳	۰/۴	-۱/۴۰۷	-۲/۲۴	۱/۴۸۶	۱۱/۸۳۱۲
۶	۱۳	۰/۰۸	۰/۸۰۵	۰/۳۵	-۱/۳۹۸	-۲/۲۰۳	۱/۴۴۱	۱۱/۴۷۲۹
۷/۸	۱۸	۰/۰۹	۰/۷۲۸	۰/۱۵	-۱/۲۴۸	-۱/۹۷۶	۱/۱۶۲	۹/۲۵۱۵۹



شکل ۴ نمودار چگالی جریان بر حسب زمان در سیستم  $\text{NiCl}_2$  - AP - Cu.

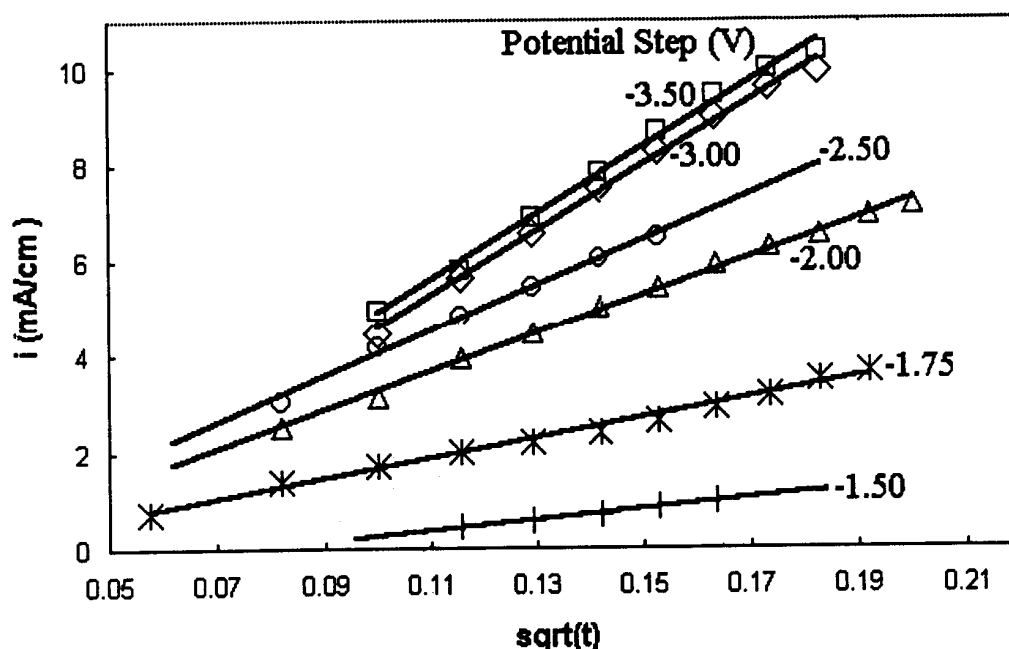
مراکز رشد بر زمینه تشکیل می شود و تأثیر متقابل میدانهای نفوذ، به مسأله پیچیده ای منجر می گردد که در زمانهای بسیار کوتاه، می توان آن را نادیده گرفت. در چنین شرایطی تغییرات جریان با زمان در دو حالت حدی مربوط به جوانه زنی لحظه ای و پیشرونده مراکز رشد مستقیماً با ضرب جریان مربوط به رشد یک مرکز مجزا در چگالی محلهای جوانه زنی  $N_0$  - در حالت جوانه زنی لحظه ای یا در حالت جوانه زنی پیشرونده - به دست می آید. بنابراین ملاک تشخیص، وابستگی زمانی چگالی جریان در زمانهای کوتاه است. چنانچه جوانه زنی لحظه ای باشد، جریان با  $t^{1/2}$  و در صورت پیشرونده بودن، جوانه زنی با  $t^{3/2}$  متناسب خواهد بود [۱۲].

به منظور بررسی سازوکار جوانه زنی، از داده های به دست آمده از قسمت صعودی نمودارها - لحظات آغازین آزمایشها - استفاده شد و منحنیهای چگالی جریان بر حسب جذر زمان رسم شدند. این منحنی ها در شکل ۵ برای هر دو سیستم ارائه شده اند. نتایج به دست آمده از رگرسیون خطی این نقاط نمایانگر مطابقت خوب این داده ها با مدل تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه زنی لحظه ای می باشد. به منظور بررسی بیشتر

$298^\circ\text{K}$  است و برای سایر دماها با توجه به تناسب آن با عکس دما قابل محاسبه است.

با استفاده از رابطه ۴، میانگین مقدار ضریب نفوذ  $1/38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  برای کاتد مسی و  $2/3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  برای کاتد پلاتینی به دست می آید. میانگین ثابت سرعت استاندارد واکنش تشکیل رسوب نیز با توجه به روابط پیشنهادی [۱۱]، برای کاتد مسی برابر با  $k^0 = 1/2 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$  و برای کاتد پلاتینی برابر با  $k^0 = 6/1 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$  محاسبه می شود.

نتایج آزمایشهای کروئوآمپرومتری در محلولهای مشابه با آزمایشهای ولتامتری چرخه ای به صورت نمودارهای چگالی جریان بر حسب زمان در شکل ۴ ارائه شده است. شیب نمودارها در ابتدا بزرگ بوده و سپس بتدریج از آن کاسته می شود. چنین رفتاری [۷] در آزمایشهای کروئوآمپرومتری ممکن است ناشی از کنترل سینتیک جوانه زنی در زمانهای کوتاه اولیه و کنترل نفوذی در زمانهای طولانی باشد. شیفرین و همکارانش [۴] عبارتی را برای جریانهای گذرای ناشی از جوانه زنی و رشد سه بُعدی یک مرکز مجزا به دست آوردند. البته، در حالت کلی تعداد زیادی از



شکل ۵ چگالی جریان بر حسب جذر زمان در قسمت ابتدایی آزمایشهای کروآمپتری در سیستم  $\text{NiCl}_2$  - AP - Cu. توجه کنید که بعد زمان مورد استفاده برای محاسبات محور افقی، ثابته است.

متفاوت در شکل ۶ رسم شده‌اند. تبعیت سیستم از جوانه‌زنی لحظه‌ای و کنترل نفوذی فرایند رشد بوضوح از مطابقت خوب داده‌های نظری با اطلاعات تجربی ملاحظه می‌گردد. با افزایش زمان، به دلیل تداخل جریانهای همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ یا شکل گرفتن واکنشهای دیگر همچون احیای محلول یا احیای لیگاند‌های موجود در محلول، بویژه در پتانسیلهای بسیار منفی، نیز وجود داشته و باعث انحراف از منحنی نظری می‌شود.

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

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

با استفاده از رابطه فوق و ضرایب رگرسیون خطی، می‌توان  $N_0$ ، دانسیته محلهای جوانه‌زنی فعال را محاسبه کرد. مقایسه

این داده‌ها از روش پیشنهادی چاریفکر [۹] برای جوانه‌زنی سه بعدی و تحت کنترل نفوذ استفاده شد.

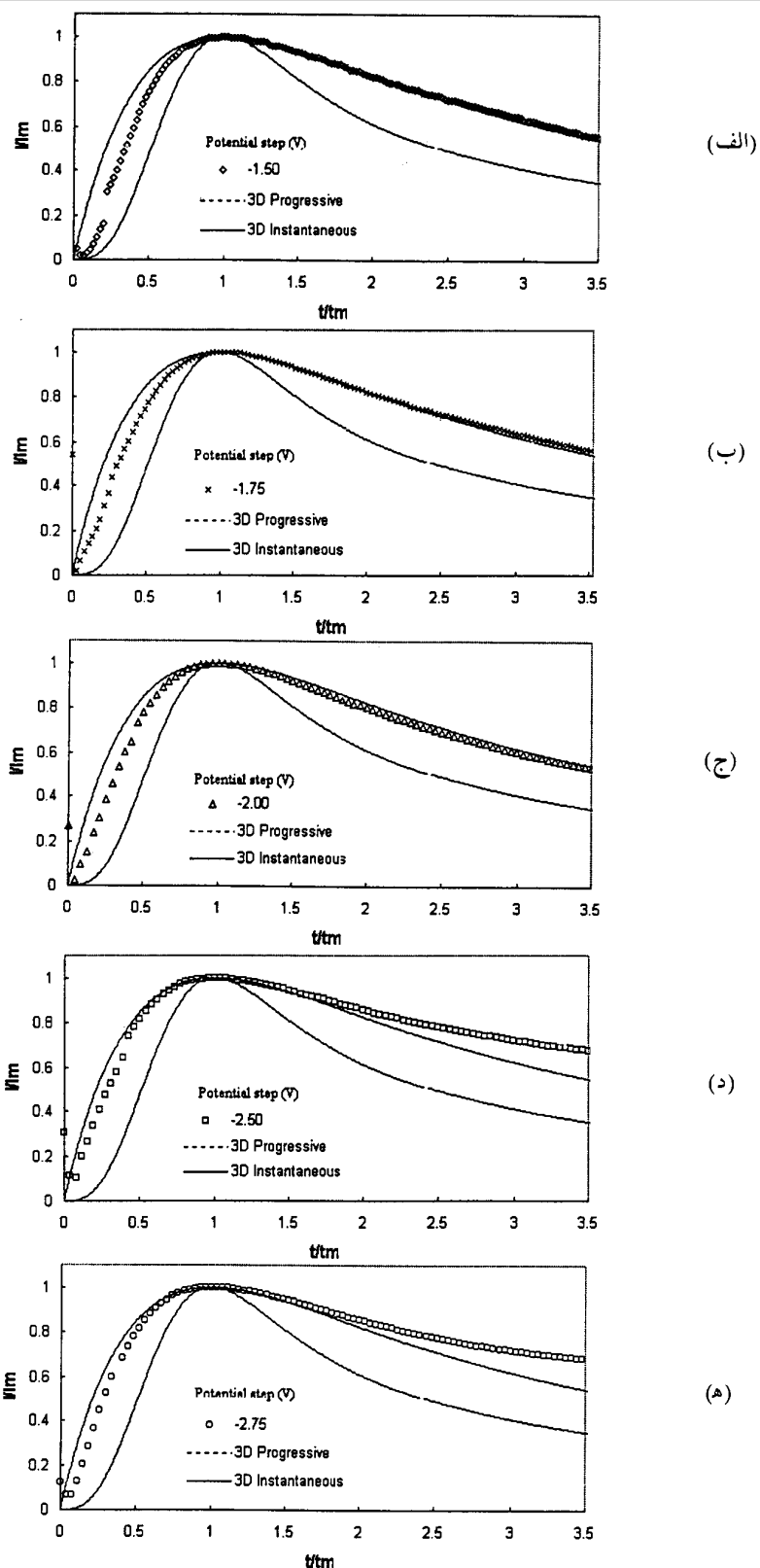
چاریفکر، در باره تأثیر همپوشانی بین میدانهای نفوذ یک ردیف تصادفی از مراکز رشد، با استفاده از نظریه مساحت بسط یافته آورامی [۱۳] مطالعاتی انجام داده است. عباراتی را که چاریفکر به دست آورده، با استفاده از مقادیر جریان ماکزیمم،  $I_m$ ، در نمودار شدت جریان بر حسب زمان و زمان وابسته به جریان ماکزیمم،  $t_m$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

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1/9542}{t/t_m} [1 - \exp[-1/2564 (t/t_m)]]^2 \quad (5)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1/2254}{t/t_m} [1 - \exp[-2/3367 (t/t_m)^2]]^2 \quad (6)$$

معادله‌های ۵ و ۶ در ارتباط با جوانه‌زنی سه بعدی لحظه‌ای و جوانه‌زنی سه‌بعدی پیشرونده و به همراه داده‌های نرمالیزه به دست آمده از آزمایشهای کروآمپتری با پله‌های پتانسیل





شکل ۶ تأثیر پتانسیل و زمان بدون بعد بر چگالی جریان بدون بعد در سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP-Cu}$  در ولتاژهای (الف)  $-1.50$ ، (ب)  $-1.75$ ، (ج)  $-2.00$ ، (د)  $-2.50$  و (ه)  $-2.75$  ولت.

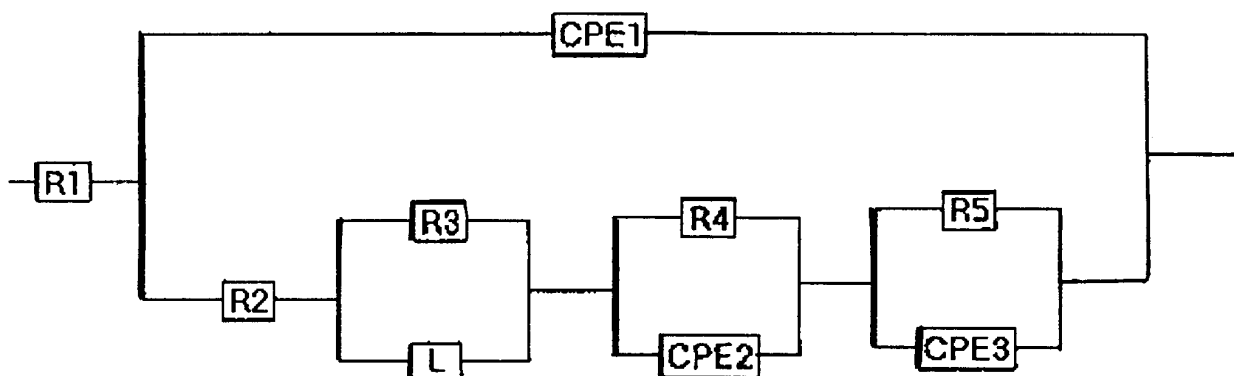
جدول ۳ نتایج حاصل از رگرسیون خطی چگالی جریان  
بر حسب جذر زمان در سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP-Cu}$ .

$10^6 N_0 \text{ (cm}^2\text{)}$	$R^2$	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

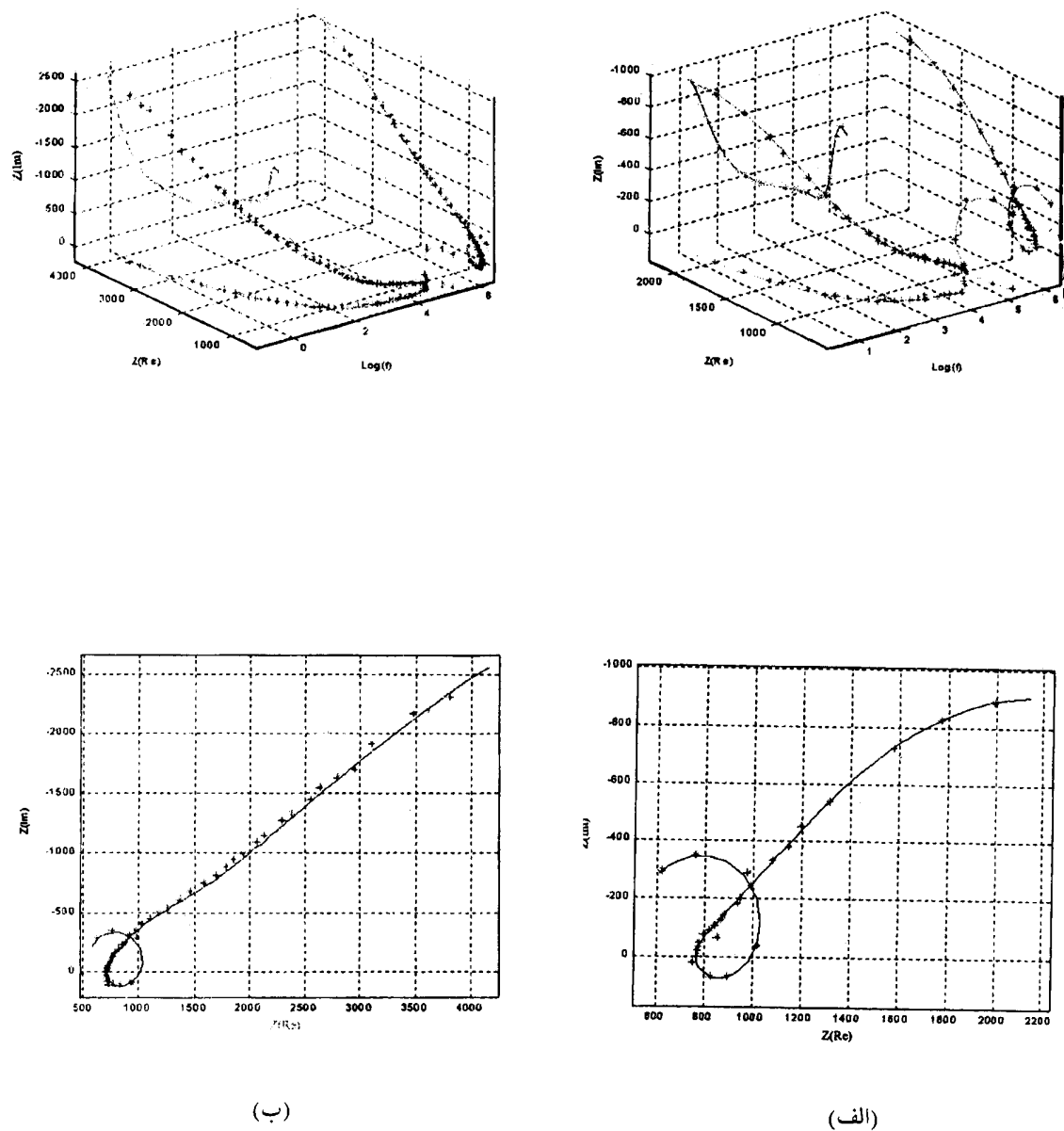
از نفوذ یونهای فلز در لایه نرنست در الکترولیت است. دیاگرام سه بعدی امپدانس حقیقی  $Z_{Re}$ ، امپدانس موهومی  $Z_{Im}$  و لگاریتم فرکانس  $\log f$  و نمودار نایکویست در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود، نتیجه آزمایشهای EIS (نقاط #) با امپدانس مدار معادل شبیه‌سازی شده (خط معتمد)، تطبیق نسبتاً خوبی دارد. در فرکانسهای بالا (۱ MHz تا ۱۰۰ KHz)، حلقه خازنی مربوط به لایه دوگانه الکتریکی (CPE۱) و مقاومت انتقال بار (R۱) مشاهده می‌گردد. با کاهش فرکانس در محدوده ۱۰۰ KHz تا ۱۰ KHz، یک حلقه القایی مربوط به فرایند فعال شدن سطح الکتروود 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 (CPE۲) و در فرکانسهای پایین تر حلقه خازنی سوم مربوط به لیگاندهای

نشان می‌دهد که مقادیر محاسبه شده (جدول ۳) با گستره‌ای که محققان قبلی گزارش کرده‌اند ( $10^{-4} < N_0 < 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ ) [۱۲] مطابقت خوبی دارد.

آزمایشهای بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در دو پتانسیل ۰/۵ و ۰/۸ - ولت صورت گرفت تا اطلاعات بیشتری در ارتباط با سازوکار فرایند به دست آید. مدار معادل با بررسی سیستمهای مشابه و نتایج این تحقیق با استفاده از روش حداقل کردن غیر خطی مربع داده‌های کمپلکس CNLS و نرم‌افزار LEVM۷/۱ [۱۴ و ۱۵] تعیین شدند. طرحواره مدار معادل الکتریکی پیشنهادی در شکل ۷ نشان داده شده است. در این مدار R۱ نمایانگر مقاومت محلول، CPE۱ ظرفیت خازن لایه دوگانه، R۲ مقاومت انتقال بار، L مربوط به جدا شدن لیگاند باقیمانده از رسوب یون نیکل روی الکتروود، CPE۲ در ارتباط با جذب یون نیکل به صورت کمپلکس در سطح کاتد و W ناشی



شکل ۷ مدار معادل الکتریکی پیشنهادی برای سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$ .



**شکل ۸** نتایج بیناب نگاری امپدانس الکتروشیمیایی به صورت دیاگرامهای سه بعدی امپدانس موهومی - امپدانس حقیقی - لگاریتم فرکانس و نمودار نایکویست برای سیستم  $\text{NiCl}_4\text{-AP-Cu}$  در پتانسیل (الف) ۰/۵ - ولت و (ب) ۰/۸ - ولت در  $75^\circ\text{C}$ . مقادیر اندازه گیری شده با علامت \* و محاسبه شده با خطوط ممتد نشان داده شده اند.

جدول ۴ مقادیر المانهای مدار معادل شبیه سازی شده بر حسب پتانسیل الکتریکی در سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$ .

$10^3 \chi^2$	CPE <sub>3</sub>		R <sub>5</sub>	CPE <sub>2</sub>		R <sub>4</sub>	$10^3 L$	R <sub>3</sub>	CPE <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	E
	n	$10^6 \sigma$ (F)		n	$10^6 \sigma$ (F)				n	$10^6 \sigma$ (F)			
۰/۹۴	۰/۹۸۷	۱۱/۱۱۵	۹۲۲/۸	۰/۵۰۸	۵۵/۶۶۳	۲۱۶۰/۷	۷/۶۲۷	۷۵۵	۰/۷۴۴۴	۷۵/۹۷۲	۳۱۹/۸	۴۲۲/۸	-۰/۵
۰/۵۷۷	۰/۷۷۶	۲۲/۱۲۶	۵۳۸/۹	۰/۵۵۶	۹۵/۵۲۲	۱۸۵۱/۷	۴/۴۴۵	۸۵۴	۰/۸۴۷۵	۲۵/۴۲	۱۸۷	۴۹۷/۱	-۰/۸

الکتروشیمیایی سه بعدی نیکل بر سطح الکترودهای مسی و پلاتینی را تأیید می کند. شکل ۹ مورفولوژی کریستالهای تبلور یافته را نشان می دهد. همچنین آنالیز WDX انجام شده بر هر دو نوع پوشش، خلوص بسیار بالای آنها را نشان می دهد که

جذب شده روی سطح (CPE<sub>3</sub>) مشاهده می گردد. مقادیر المانهای مدار معادل شبیه سازی شده بر حسب پتانسیل الکتریکی سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  در جدول ۴ خلاصه شده است. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی، تبلور

(الف)

(ب)

شکل ۹ عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی رسوب حاصل از سیستم  $\text{NiCl}_2\text{-AP}$  در بزرگنمایی ۳۵۰۰ (الف) بر مس در دمای  $75^\circ\text{C}$  و پتانسیل ۱/۵ - ولت و (ب) بر پلاتین در دمای  $95^\circ\text{C}$  و پتانسیل ۱/۲ ولت.

مؤید نتیجه گیری ذیل است.

## ۴- نتیجه گیری

تبلور الکتروشیمیایی نیکل بر سطح مس و پلاتین به صورت سه بعدی است و سرعت جوانه زنی فلز تحت تأثیر پتانسیل اضافی اعمالی افزایش یافته و به یک مقدار حدی می رسد. جوانه زنی در این حلال به صورت لحظه ای بوده و رشد تحت کنترل نفوذ است. با گذشت زمان و تداخل همرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ، انحرافاتی از کنترل نفوذی ملاحظه می شود. اما مقایسه نتایج حاصل از اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی سیستم با سازوکار ارائه شده، مطابقت قابل قبولی را نشان می دهد. تطابق خوب داده های آزمایشی با نمودارهای محاسبه شده امپدانس موهومی - امپدانس حقیقی - لگاریتم فرکانس، نشان دهنده دقت مدار معادل طراحی شده و تناسب ترجیه انجام شده درباره رفتار سینتیک سیستم است.

## ۵- قدردانی

از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به سبب تأمین اعتبار لازم برای انجام تحقیق و مسئولان آزمایشگاه خوردگی و حفاظت مواد آن دانشگاه به سبب همکاری در انجام دادن آزمایشها قدردانی می شود.

## ۶- منابع

- [4] Geblewicz G. and D. J. Schiffrin; "Solvent Properties of Polyaromatic Hydrocarbons", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*; 1988; Vol. 84, pp. 561-574.
- [5] Abbott, A. P. and D. J. Schiffrin; "Enhanced Solvent Properties of Aromatic Hydrocarbon Mixture", *J. Electroanal. Chem.*; 1988; Vol. 256, pp. 477-480.
- [6] Abbott, A.P. and D.J. Schiffrin; "Conductivity of Tetra-Alkylammonium Salts in Polyaromatic Solvents", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; (1990); Vol. 86, pp. 1453-1459.
- [7] Abbott, A.P. and D.J. Schiffrin; "Characterisation of Solvent Properties of Aromatic Hydrocarbon Mixtures", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; (1990); Vol. 86, No. 9, pp. 1449-1452.
- [8] Abbott, A.P. E.E. Long, A. Bettley and D.J. Schiffrin; "Metal Deposition from Aromatic Solvents", *J. Electroanal. Chem.*; 1989; Vol. 261, pp. 449-453.
- [9] Scharifker, B.R.; "Diffusion Controlled Growth of Hemispheres in Ordered Arrays", *J. Electroanal. Chem.*; 1998; Vol. 458, pp. 253-255.
- [10] Bard, A.J.; "*Electrochemical Methods*"; John Wiley, NY; 1980.
- [11] Gosser, D.K.; "Cyclic Voltametry Simu. and Anal. of Reac. Mechanism", VCH Pub., NY; 1994.
- [12] Heerman, L. and A. Tarallo; "Electrochemical Nucleation on Microelectrodes Theory and Exper. for Diff. Controlled Growth", *J. Electroanal. Chem.*; 1998; Vol. 451, pp. 101-109.
- [13] Avrami, M.; "Theory of Extended Area", *J. Chem. Phys.*; 1939; Vol. 7, pp. 1130-1137.
- [14] Macdonald, J.R.; "CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) Impedance Fitting Program, LEVM Manual"; Solarton Group Limited; 1999.
- [15] Macdonald, J.R., J. Schoonman and A.P. Lehen; "The Applicability and Power of Complex Nonlinear Least Squares for the Analysis of Impedance and Admittance Data," *Electroanal. Chem.*; 1982; Vol. 131, pp. 77-95.

- [1] Abbott, A.P., T.A. Claxton, J. Fawcett and J.C. Harper; "Tetrakis (Decyl) Ammonium Tetraphenyl Borate: A Novel Electrolyte for Nonpolar Media" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 1996; Vol. 92, No. 10, pp. 1747-1749.
- [2] Geblewicz, G., R.J. Potter, and D. J. Schiffrin; "Electrodeposition from Aromatic Solvents", *Trans. IMF.*; 1986; Vol. 64, pp. 134-136.
- [3] Potter, R. J. and D. J. Schiffrin; "Electrodeposition from Thiocyanates Melts", *J. Electroanal. Chem.*; 1989; Vol. 206, pp. 253-264.