



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

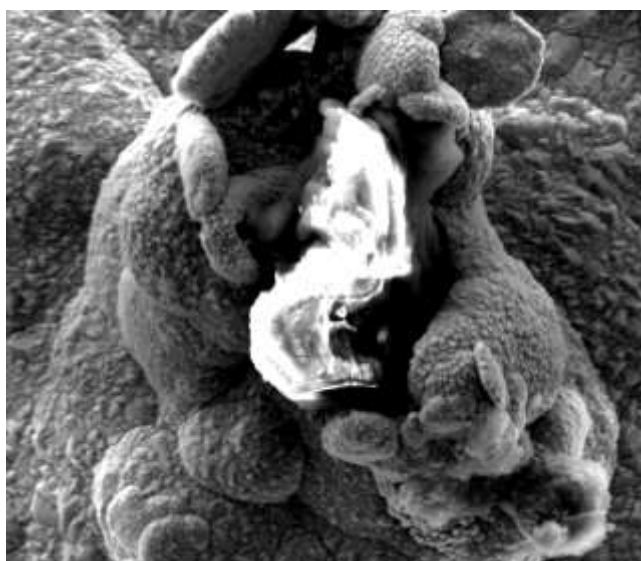
ΤΟΜΕΑΣ Ι - ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ Ni ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΟΖΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ



ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «*Σύνθετες νανοδομημένες επικαλύψεις μήτρας Ni με ενίσχυση μήτρας*» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Τομέας Ι – Χημικών επιστημών του ΕΜΠ.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Ε.Α. Παυλάτου για την εμπιστοσύνη την οποία έδειξε στο πρόσωπό μου ως προς την ανάθεση της εργασίας αυτής, καθώς και για την ενεργή παρουσία της σε κάθε στάδιο της εκπόνησεως της, παρέχοντας κατευθυντήριες γραμμές ως προς την πορεία η οποία επρόκειτο να ακολουθηθεί.

Στη συνέχεια οφείλω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Χρονοπούλου Νικολίνα για τη στήριξη την οποία παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, καθώς υπήρξε δίπλα μου ανά πάσα ώρα και στιγμή ανεξαρτήτως συνθηκών και δίχως την παρουσία της η εργασία δεν θα είχε την μορφή την οποία έχει τώρα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ροσολύμου Ελένη για συμβουλές τις οποίες έδινε ανά περιόδους της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους δικούς μου ανθρώπους, σε αυτούς οφείλω την οποιαδήποτε πρόοδο έχω στην ζωή μου.

Δ. Βόζιος

Περίληψη

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση αποτελεί μια από τις ευρέως διαδεδομένες μεθόδους παρασκευής μεταλλικών/κραματικών καθώς και σύνθετων/νανοσυνθέτων επικαλύψεων. Πλεονεκτήματά της αποτελούν ο συνδιασμός του υψηλού βαθμού ελέγχου των παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας, οι οποίες επηρεάζουν την τελική δομή των επικαλύψεων μαζί με το χαμηλό κόστος παραγωγής. Η παρασκευή νανοσύνθετων επικαλύψεων με ενσωμάτωση στερεών σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες, επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητές τους, γεγονός που γίνεται ακόμα εντονότερο όταν γίνεται εφαρμογή παλμικού ρεύματος (PC). Η τιμή της συχνότητας των παλμών είναι καθοριστική για τη μορφολογία, τη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Η παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με σωματίδια γραφενίου, αποτελεί σημαντικό αντικείμενο έρευνας τα τελευταία χρόνια. Στη διεθνή βιβλιογραφία παρατηρείται μία τάση για χρήση και ανεύρεση της καταλληλότερης πρόσθετης οργανικής επιφανειοδραστικής ένωσης στο λουτρό απόθεσης για την αποτελεσματικότερη διασπορά νανοσωματιδίων γραφενίου, ενώ παράλληλα έχει μελετηθεί κυρίως η επίδραση του συνεχούς ρεύματος (DC). Η μελέτη της προσθήκης των νανοσωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες γίνεται συνήθως με προσδοκία της ενίσχυσης των μηχανικών και τριβολογικών τους ιδιοτήτων, καθώς και τη βελτίωση της αντοχής τους στη διάβρωση. Το γραφένιο αποτελεί μία ένωση με εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ικανότητες.

Σε αυτή την εργασία μελετάται η απόθεση νανοπεταλίων γραφενίου (τα σωματίδια ενίσχυσης παρέχονται από την ομάδα του καθηγητή Jinbo Bai από το Εργαστήριο MSSMat του Πανεπιστημιακού Ιδρύματος Ecole Centrale του Παρισιού) υπό συνθήκες τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος (εύρος παλμών 0.1-1000Hz) με χρήση λουτρού τύπου Watts, χωρίς αλλά και με την προσθήκη πρόσθετης οργανικής ουσίας. Η κάθοδος στην οποία έγινε η απόθεση ήταν ορείχαλκος κυλινδρικής μορφής, η οποία περιστρεφόταν. Πιο συγκεκριμένα, για την καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων και την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων γραφενίου στη μεταλλική μήτρα χρησιμοποιήθηκε η πρόσθετη ουσία Sodium Dodecyl Sulfate- SDS. Παρασκευάστηκαν αποθέματα καθαρού νικελίου, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες προκειμένου να αποτελέσουν μέτρο σύγκρισης με τα σύνθετα αποθέματα. Μελετήθηκε η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος (συνεχούς ή παλμικού) και της προσθήκης πρόσθετου στη μορφολογία της επιφάνειας, στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, στο μέγεθος των κρυσταλλιτών, στη σκληρότητα και στην αντοχή στην τριβή ολίσθησης. Η μορφολογία και η σύσταση της επιφάνειας των επικαλύψεων μελετήθηκαν με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy SEM-EDS), ενώ ο επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών Ni προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης XRD. Προσδιορίστηκαν οι τιμές μικροσκληρότητας των επικαλύψεων με τη μέθοδο Vickers. Πραγματοποιήθηκαν τριβολογικές δοκιμές των σύνθετων επικαλύψεων χωρίς χρήση λιπαντικού σε τριβόμετρο τύπου μπίλιας/δίσκου. Η Φασματοσκοπία Micro Raman χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης της σκόνης των νανοπεταλίων γραφενίου, καθώς και της σύστασης των σύνθετων επικαλύψεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η παρουσία του πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε μια πιο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του γραφενίου στη μεταλλική μήτρα νικελίου. Η ταυτόχρονη παρουσία γραφενίου και πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλών συχνοτήτων οδηγεί στην επικράτηση του [110+111] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σε σύγκριση με τον [110] των απλών αποθεμάτων Ni,

ενώ ο [111] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός εμφανίζεται ενισχυμένος. Τα σωματίδια γραφενίου αυξάνουν τις τιμές της μικροσκληρότητας αλλά η παρουσία του SDS οδηγεί σε μείωση αυτών των τιμών. Τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου εμφανίζουν αυξημένη αντοχή στην τριβή ολίσθησης και χαμηλότερο συντελεστή τριβής.

Λέξεις κλειδιά: ηλεκτροαπόθεση, γραφένιο, πρόσθετα, σύνθετες επικαλύψεις, δομή, μικροσκληρότητα, αντοχή στην τριβή

Abstract

Electrolytic plating consists one of the most widespread methods of metallic / alloy as well as composite / nanocomposite coating production. The advantages of this method consist of the high controllability of the operation parameters that affects the coatings' structure combined with a low production cost. The nanocomposite coatings production in which the solid particles are incorporated into the metallic matrix results in significant changes to their properties and this effect becomes even more intense when the electrolytic preparation of composite coatings is taking place under the implementation of pulse current conditions (PC). Controlling of the pulse frequencies, affects the morphology, structure, and mechanical properties of the deposits. Recently, the electrolytic production of composite metal matrix coatings reinforced with graphene particles, has attracted a lot of interest as depicted in literature. There is a profound interest on selecting the most appropriate organic compound, in order to use it as an additive in the electrolytic bath and contribute to the improvement of the dispersion of the graphene particles. Until now, relative research is concentrated mainly on the effect of the direct current (DC) on the properties of the composites.

The research of the addition of nanoparticles to the metallic matrix is being conducted in anticipation of the improvement of the mechanical and tribological properties, as well as their corrosion resistance. Thus, Graphene consists of a compound with excellent mechanical and electric properties.

This study concerns to the electrolytic co-deposition of graphene nanoplatelets, (supplied by the group of Prof. Jinbo Bai from the Lab. MSSMat of Ecole Centrale Paris.) by applying both direct and pulse current conditions (0.1 to 1000 Hz), with nickel (Watts type bath), in presence and absence of additive in the bath. The organic compound of Sodium Dodecyl Sulfate- SDS has been used as additive in the electrolytic bath, in order to avoid agglomeration of the graphene particles in the electrolyte. The electrodeposition was carried out on a rotating brass disk electrode (RDE). Pure Ni deposits were also produced under the same experimental conditions, as reference state for comparison reasons. The surface morphology, the crystallographic orientation, the grain size, the microhardness and the wear resistance of the composites were investigated as a function of the type of the applied current mode (e.g. direct or pulse) and the presence of additive. The surface morphology and structural characteristics of all coatings were investigated by using scanning electron microscopy SEM-EDS, while the predominant crystallographic orientation of Ni crystallites and the grain size were studied by XRD. Microhardness has been measured by applying the Vickers hardness test method. By utilizing a ball on disc tribometer under dry sliding conditions the wear behavior of the composite coatings was investigated. Micro-Raman spectroscopy has been utilized to characterize the composition of the powder of the graphene nanoplatelets as well as the composition of the composites that have been produced. The addition of the SDS results in a homogenous distribution of the graphene nanoparticles in the metallic matrix. The combined presence of the graphene powder and the organic additive in addition to the application of high frequency pulse current results in a [110+111] crystallographic orientation compared to the [110] of pure Ni. Also, the [111] crystallographic orientation is reinforced. The addition of the graphene particles reinforced the

microhardness values but the extra addition of SDS results in corresponding decrease. The composite coatings which have been produced in the presence of the SDS demonstrated improved tribological behavior and decreased value of the sliding friction coefficient compared to the pure Ni coatings.

Keywords: electrodeposition, graphene, additive, composite coatings, structure, microhardness, wear tests

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	ii
Περίληψη.....	iii
Abstract.....	v
Κατάλογος Σχημάτων.....	ix
Κατάλογος Πινάκων.....	xii
Κεφάλαιο 1^ο: Μεταλλικές Επικαλύψεις – Εισαγωγή.....	1
1.1 Ορισμός και εφαρμογές.....	1
1.2 Τεχνικές μεταλλικών επικαλύψεων.....	1
1.3 Ηλεκτροαπόθεση.....	2
1.3.1 Επίδραση της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη στη διεργασία απόθεσης.....	3
1.3.2 Φαινόμενα μεταφοράς κατά την ηλεκτροαπόθεση.....	4
1.3.3 Υπέρταση.....	6
1.3.4 Ηλεκτροκρυστάλλωση.....	7
1.4 Νικέλιο.....	9
1.5 Σύνθετα υλικά.....	11
1.6 Γραφένιο.....	12
1.6.1 Ιστορία και βασικά στοιχεία.....	12
1.6.2 Κρυσταλλική και ηλεκτρονιακή δομή.....	12
1.6.3 Σύνθεση και απομόνωση του γραφενίου.....	15
1.6.4 Ιδιότητες γραφενίου.....	19
1.7. Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου.....	21
Κεφάλαιο 2^ο : Πειραματική Διαδικασία.....	23
2.1 Πειραματική Διάταξη.....	23
2.2 Συνθήκες παρασκευής καθαρών αποθεμάτων Νικελίου και σύνθετων αποθεμάτων Ni/Graphene .	24
2.2.1 Προετοιμασία υποστρώματος.....	25
2.2.2 Ηλεκτρολυτικό Λουτρό.....	25
2.2.3 Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....	26
2.2.4 Ενισχυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων.....	27
2.2.5 Επιφανειοδραστικές ουσίες.....	28
2.3 Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου.....	30
Κεφάλαιο 3^ο: Μελέτη συν-απόθεσης Ni/Graphene.....	31
3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποθεμάτων.....	31

3.2	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	32
3.2.1	Θεωρία – Νόμος του Bragg	32
3.2.2	Οργανολογία της περίθλασης των ακτίνων X	33
3.2.3	Προσδιορισμός της Ποιότητας του Εκλεκτικού Προσανατολισμού των Κρυσταλλιτών των Αποθεμάτων Νικελίου	34
3.3	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDAX).....	37
3.3.1	Θεωρητικό μέρος	37
3.3.2	Οργανολογία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης	39
3.4	Φασματοσκοπία Raman	42
3.4.1	Θεωρία - Σκέδαση Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes.....	42
3.4.2	Οργανολογία	44
3.5	Μικροσκληρομέτρηση	45
3.6	Τριβολογική μελέτη με χρήση της συσκευής τύπου ball on disc	47
3.6.1	Θεωρία: Τριβή – Μηχανισμοί Φθοράς	47
3.6.2	Τριβόμετρο τύπου ball-on-disk.....	48
3.7	Προφίλομετρία με χρήση λέιζερ.....	49
3.8	Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	51
	Κεφάλαιο 4^ο : Μελέτη των επικαλύψεων Ni/Graphene	52
4.1	Καθοδική σάρωση λουτρού	52
4.2	Μελέτη της κρυσταλλικότητας των επικαλύψεων.....	54
4.3	Επίδραση της συχνότητας παλμών στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων.....	64
4.4	Ταυτοποίηση ενσωμάτωσης των σωματιδίων γραφενίου στην μεταλλική μήτρα μέσω της φασματοσκοπίας Raman	70
4.5	Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων	70
4.6	Τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων αποθεμάτων	72
4.7	Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου.....	76
	Κεφάλαιο 5^ο: Συμπεράσματα- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	77
5.1	Συμπεράσματα	77
5.2	Προτάσεις για το μέλλον	77
5.3	Συνέδρια και Δημοσιεύσεις	78

Κατάλογος Σχημάτων

Κεφάλαιο 1°

Σχήμα 1.1 Σχηματική απεικόνιση διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη και των επιπέδων Helmholtz από τα οποία απαρτίζεται	4
Σχήμα 1.2 Περιοχές των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα εντός του λουτρού, καθώς και η μεταβολή του δυναμικού σε αυτές	6
Σχήμα 1.3 Στάδια ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων	8
Σχήμα 1.4 Τεχνική Scotch Tape.	12
Σχήμα 1.5 Σχηματική απεικόνιση δομής γραφενίου στην οποία παρουσιάζονται οι διατάξεις δεσμών Armchair και Zigzag.....	13
Σχήμα 1.6 Το γραφένιο (2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τον σχηματισμό φουλερενίων (0D), νανοσωλήνων άνθρακα (1D), και γραφίτης (3D)	13
Σχήμα 1.7 (α) Δύο στρώματα γραφενίου γνωστό και ως επιστοιβάξη-Bernal. (β) Διασπορά ηλεκτρονίων σε Bilayer γραφένιο κοντά στο σημείο K	14
Σχήμα 1.8 Δομή του πλέγματος των τριών στρώσεων γραφενίου με Bernal-ABA (αριστερά) και με ρομβοεδρικό-ABC (δεξιά) στοίβαγμα	14
Σχήμα 1.9 Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής Scotch Tape	16
Σχήμα 1.10 Σχηματική απεικόνιση του γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO ₂	16
Σχήμα 1.11 Μηχανισμός αναγωγής οξειδίου του γραφενίου μέσω υδραζίνης.....	17
Σχήμα 1.12 Απεικόνιση διάταξης συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών για τον σχηματισμό γραφενίου	18
Σχήμα 1.13 Απεικόνιση «διάνοιξης» νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου	19

Κεφάλαιο 2°

Σχήμα 2.1 (α) Εργαστηριακή διάταξη για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων και (β) αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.	23
Σχήμα 2.2 Ορειχάλκινα δοκίμια: (α) στην ακατέργαστη μορφή, (β) έπειτα από λείανση (γ) έπειτα από στίλβωση από καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και (δ) μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοελαστικό πλαστικό.....	25
Σχήμα 2.3 (α) Μορφολογία με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM και (β) φάσμα Raman της σκόνης γραφενίου.	28
Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση επιφανειοδραστικού μορίου	28

Κεφάλαιο 3°

Σχήμα 3.1 Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο	32
Σχήμα 3.2 Οργανολογία περιθλασίμετρου ακτίνων X	33
Σχήμα 3.3 Συσκευή Xrd, Bruker, D8 Advance.....	34
Σχήμα 3.4 Διάγραμμα αναφοράς Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών από την βάση δεδομένων του περιθλασιμέτρου.....	35

Σχήμα 3.5 Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών.....	35
Σχήμα 3.6 Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης	38
Σχήμα 3.7 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	41
Σχήμα 3.8 Συσκευή SEM και EDX, της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200.....	42
Σχήμα 3.9 (α) Ενεργειακά διαγράμματα των σκεδάσεων Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes και (β) φάσμα Raman τετραχλωράνθρακα CCl ₄	43
Σχήμα 3.10 Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman	44
Σχήμα 3.11 Φασματόμετρο Raman, Renishaw Invia-Reflex.	45
Σχήμα 3.12 Απεικόνιση πλαστικά παραμορφωμένων περιοχών σύμφωνα με τα μοντέλα των (a) Johnson-Hogmark, (b) Burnnet-Page, (c) Fabes et al., (d) Chechenin et al	46
Σχήμα 3.13 Σκληρόμετρο Vickers με συζευγμένο οπτικό μικροσκόπιο.....	47
Σχήμα 3.14 Σχηματική απεικόνιση συσκευής ball on disk	49
Σχήμα 3.15 Απεικόνιση συσκευής ball-on-disc	49

Κεφάλαιο 4^ο

Σχήμα 4.1 Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts, παρουσία σκόνης γραφενίου συγκέντρωσης 0.1 g/L.....	52
Σχήμα 4.2 Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts, παρουσία σκόνης γραφενίου συγκέντρωσης 0.1 g/L για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm.	53
Σχήμα 4.3 Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών των αποθεμάτων σε συνάρτηση με την τιμή pH και την πυκνότητα ρεύματος για το καθαρό Ni σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.....	54
Σχήμα 4.4 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: καθαρά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH=3.5, $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ και $d.c=50\%$).....	55
Σχήμα 4.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: καθαρά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH=3.5, $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ και $d.c=50\%$), παρουσία πρόσθετου τασιενεργού SDS, 0,2 g/L.....	56
Σχήμα 4.6 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: σύνθετα αποθέματα νικελίου, με σκόνη γραφενίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH=3.5, $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ και $d.c=50\%$).....	58
Σχήμα 4.7 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: σύνθετα αποθέματα νικελίου, με σκόνη γραφενίου με πρόσθετο SDS 0.2g/L, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH=3.5, $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ και $d.c=50\%$).....	59
Σχήμα 4.8 Επίδραση της συχνότητας των παλμών και της παρουσίας της πρόσθετης οργανικής ένωσης SDS στην ποιότητα του προσανατολισμού [111], [200] και [220] για καθαρές επικαλύψεις Ni παρουσία και απουσία SDS. Οι μαύρες στήλες αφορούν αποθέματα που παρασκευάστηκαν χωρίς SDS και οι γκρι με SDS.	61
Σχήμα 4.9 Επίδραση της συχνότητας των παλμών και της παρουσίας της πρόσθετης οργανικής ένωσης SDS στην ποιότητα του προσανατολισμού [111], [200], [220] και [311] για σύνθετες επικαλύψεις Ni/Graphene παρουσία και απουσία SDS. Οι μαύρες στήλες αφορούν αποθέματα που παρασκευάστηκαν χωρίς SDS και οι γκρι με SDS.	61
Σχήμα 4.10 Επίδραση του τασιενεργού SDS και του είδους του επιβαλλόμενου ρεύματος στο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Σύγκριση του μέσου μεγέθους των κόκκων, μεταξύ των αποθεμάτων καθαρού Ni και Ni/SDS (SDS, $c=0.2\text{g/L}$).....	63

Σχήμα 4.11 Επίδραση της σκόνης γραφενίου, καθώς και του τασιενεργού SDS και του είδους του επιβαλλόμενου ρεύματος στο μέγεθος των κρυσταλλινών. Σύγκριση του μέσου μεγέθους των κόκκων, μεταξύ των αποθεμάτων που φτιάχτηκαν από Watts-Graphene, σε σύγκριση με όσα παρήχθησαν από διάλυμα Watts-Graphene-SDS (Graphene c=0.1g/L, SDS c=0.2g/L).....	64
Σχήμα 4.12 Μορφολογία της επιφάνειας της σκόνης του γραφενίου μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπομπής πεδίου σε μεγέθυνση X11000 (α) και σε μεγέθυνση X37000 (β).	65
Σχήμα 4.13 Φάσμα Raman της σκόνης του γραφενίου.....	65
Σχήμα 4.14 Μικροφωτογραφίες SEM, των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε λουτρό Watts παρουσία σκόνης γραφενίου 0.1 g/L για επιβολή ρεύματος DC , 0.1, 1, 10, 100, 1000Hz.....	66
Σχήμα 4.15 Σύγκριση σύνθετων αποθεμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν υπό την επίδραση παλμικού ρεύματος τιμής 10Hz (α) απουσία οργανικού προσθέτου (β) και παρουσία οργανικού προσθέτου (SDS 0.2g/L).	67
Σχήμα 4.16 Επιφάνειες σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας 100Hz, d.c.=50% (α) απουσία και (β) παρουσία πρόσθετου(SDS).....	68
Σχήμα 4.17 Μικροφωτογραφία SEM μεγέθυνσης X2000, σύνθετης επικάλυψης η οποία παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος DC, απουσία οργανικού προσθέτου.....	68
Σχήμα 4.18 Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων γραφενίου σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και την παρουσία SDS στο λουτρό.....	69
Σχήμα 4.19 Φάσματα Raman για σύνθετες επικάλυψεις νικελίου (Graphene 0.1g/L) (α) απουσία πρόσθετου οργανικού και συχνότητας 1Hz και (β) παρουσία αυτού (SDS 0.2 g/L) και συχνότητας 10Hz.....	70
Σχήμα 4.20 Διάγραμμα μικροσκληρότητας απλών αποθεμάτων (λευκό χρώμα), απλών αποθεμάτων παρουσία πρόσθετου (γκρι χρώμα), σύνθετων αποθεμάτων (λευκό χρώμα με γραμμές) και σύνθετων αποθεμάτων παρουσία πρόσθετου(γκρι χρώμα με γραμμές).....	71
Σχήμα 4.21 Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε συνάρτηση με τη διανυθείσα απόσταση για αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ($v=100\text{Hz}, d.c.=50\%$), απουσία και παρουσία πρόσθετου (SDS).....	72
Σχήμα 4.22 Μικροφωτογραφίες SEM της πίστας εκτριβής (α) απλού νικελίου και (β) σύνθετου, παρουσία πρόσθετου.....	73
Σχήμα 4.23 Τρισδιάστατη απεικόνιση ίχνους τριβής (α) απλού και (β) σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ($v=100\text{Hz}, d.c.=50\%$) παρουσία πρόσθετου.	73
Σχήμα 4.24 Μικροφωτογραφία SEM πίστας τριβής και του αντίπαλου σώματος (α,β) απλού και (γ,δ) σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ($v=100\text{Hz}, d.c.=50\%$) παρουσία πρόσθετου.	74

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 1^ο

Πίνακας 1.1 Σύγκριση της θερμικής αγωγιμότητάς και του μέτρου Young μεταξύ του γραφενίου και άλλων τυπικών ημιαγωγικών υλικών	20
--	----

Κεφάλαιο 2^ο

Πίνακας 2.1 Σύσταση ηλεκτρολυτικών λουτρών.	25
Πίνακας 2.2 Συνθήκες ηλεκτρόλυσης.	27

Κεφάλαιο 4^ο

Πίνακας 4.1 Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης Ni τυχαίου προσανατολισμού.....	60
Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα spotting της μεθόδου EDAX της δομής η οποία παρουσιάζεται στο κέντρο της εικόνας 4.17.....	69
Πίνακας 4. 3 Συνθήκες μελέτης τριβολογικής συμπεριφοράς απλών και σύνθετων αποθεμάτων.....	72

Κεφάλαιο 1^ο: Μεταλλικές Επικαλύψεις – Εισαγωγή

1.1 Ορισμός και εφαρμογές

Ως *Μεταλλική Επικάλυψη* (Metal Plating) ορίζουμε την επίστρωση ενός μεταλλικού στρώματος στην επιφάνεια ενός άλλου υλικού. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται εδώ και εκατοντάδες χρόνια και ανάλογα με το είδος της μπορεί να προσδώσει μια ποικιλία διαφορετικών ιδιοτήτων στο μέταλλο. Οι κυριότερες εφαρμογές των μεταλλικών επικαλύψεων είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων (σκληρότητα, αντοχή σε τριβή, κ.α.), της αντοχής σε διάβρωση, η προστασία από ακτινοβολίες, αλλά και η εφαρμογή τους για αισθητικούς λόγους (γυαλάδα, αλλαγή χρώματος επιφάνειας κ.α.) [1].

1.2 Τεχνικές μεταλλικών επικαλύψεων

Οι μεταλλικές επικαλύψεις κατηγοριοποιούνται με βάση την τεχνική που χρησιμοποιείται για να συντεθούν [1-3]:

1. *Επιμεταλλώσεις με εμφύπτιση σε λουτρό τήγματος* στο οποίο ένα μέταλλο ή άλλο υλικό, ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες, βυθίζεται σε τήγμα μετάλλου και λόγω της διαφοράς των θερμοκρασιών σχηματίζεται η επίστρωση.
2. *Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό* κατά τις οποίες τηγμένο μέταλλο σε μορφή σταγονιδίων εκτοξεύεται προς την μεταλλική επιφάνεια-υπόστρωμα.
3. *Επιμεταλλώσεις με συγκόλληση* (συνέλαση, συνδιέλαση, εκρηκτική συγκόλληση) .
4. *Φυσική απόθεση από αέρια φάση - Physical Vapor Deposition (PVD)* κατά την οποία μόρια/χημικά είδη τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση, μέσω φυσικών διεργασιών (θερμική εξάχνωση, ιοντοβολή-sputtering, εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων και αποικοδόμηση με laser) συμπυκνώνονται σε μία στερεή επιφάνεια.
5. *Χημική απόθεση από αέρια φάση – Chemical Vapor Deposition (CVD)* κατά την οποία αέρια επικάθονται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω του φαινομένου της χημικής ρόφησης και σειράς χημικών αντιδράσεων.
6. *Απόθεση με χημικές μεθόδους* κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση μεταξύ δύο μετάλλων, στα οποία γίνεται ανταλλαγή φορτίου.
7. *Ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις* κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης με την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος

Η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης με χρήση νικελίου είναι αυτή που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία.

1.3 Ηλεκτροαπόθεση

Η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης αποτελεί μία από τις πιο συνήθεις τεχνικές, οι οποίες χρησιμοποιούνται καθώς εμφανίζει μια ποικιλία πλεονεκτημάτων σε αντίθεση με τις υπόλοιπες [4]:

1. Έχει χαμηλό κόστος λειτουργίας λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που απαιτεί η διεργασία, που συνεπάγεται μειωμένη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.
2. Έχει χαμηλό κόστος εγκατάστασης
3. Η πληθώρα των διαφορετικών παραμέτρων, οι οποίες μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν, επιτρέπει τη σύνθεση δομών με συγκεκριμένα, επιθυμητά χαρακτηριστικά, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται περαιτέρω κατεργασία.
4. Επιτρέπει την παραγωγή απλών και σύνθετων επικαλύψεων, ελεγχόμενου πάχους σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα, σύνθετων πολυστρωματικών επικαλύψεων (composite multilayers), ή σύνθετων επικαλύψεων κραματικής μήτρας (composite alloys) που με άλλες τεχνικές είναι πολύ δύσκολο ή και αδύνατο να παραχθούν.
5. Έχει υψηλούς ρυθμούς παραγωγής.

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ικανότητα δημιουργίας ενός μεταλλικού στρώματος πάνω σε μία επιφάνεια χάρη στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Η κλασική διάταξη αποτελείται από ένα δοχείο στο οποίο υπάρχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό και το οποίο αποτελείται συνήθως από ένα υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Έτσι, η διάλυση του άλατος στο λουτρό περιγράφεται από την παρακάτω χημική αντίδραση [1]:



όπου

M^{n+} : το κατιόν του μετάλλου

A^{n-} : το ανιόν του άλατος

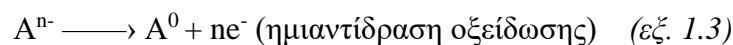
Βυθισμένα στο λουτρό αυτό, υπάρχουν το μέταλλο-υπόστρωμα, το οποίο πρόκειται να επικαλυφθεί (κάθοδος) και το θυσιαζόμενο μέταλλο (άνοδος). Η άνοδος είναι συνδεδεμένη με τον θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ η κάθοδος με τον αρνητικό.

Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού ρεύματος, τα ιόντα του μετάλλου επικάθονται στην επιφάνεια της καθόδου:

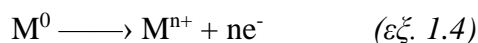


δηλαδή προσλαμβάνουν n αριθμό ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου.

Ταυτόχρονα τα ανιόντα μεταφέρονται στην άνοδο, αποθέτουν τα ηλεκτρόνια τους και αποφορτίζονται:



Επιπλέον, επειδή η άνοδος συνήθως αποτελείται από το ίδιο μέταλλο με αυτό των κατιόντων του διαλύματος, λαμβάνει χώρα και η δράση:



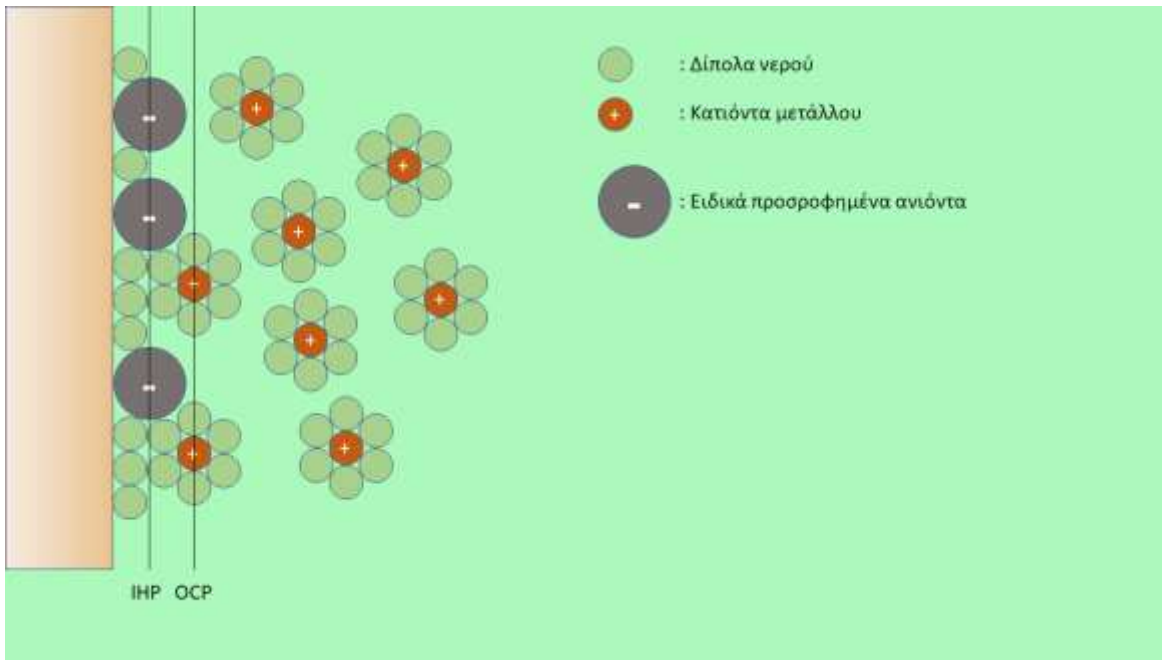
Η άνοδος διαλύεται στο λουτρό σε μορφή ιόντων και στη συνέχεια επικάθονται στη φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια της καθόδου. Το φαινόμενο της ηλεκτροαπόθεσης μπορεί να λάβει χώρα δίχως την παρουσία του ηλεκτροδίου της ανόδου. Όμως, λόγω της στοιχειομετρίας των δράσεων που αναφέρθηκαν, ο αριθμός των ιόντων του μετάλλου Μ που αποφορτίζονται είναι ίσος με τον αριθμό αυτών που οξειδώνονται, άρα η παρουσία του ηλεκτροδίου αυτού εξασφαλίζει την σταθερή συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. [1].

Το φαινόμενο της αναγωγής του κατιόντος του μετάλλου στην κάθοδο περιγράφεται από τους εξής μηχανισμούς – διεργασίες:

1.3.1 Επίδραση της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη στη διεργασία απόθεσης

Μεταξύ του βυθισμένου ηλεκτροδίου (καθόδου) και του λουτρού δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer). Στη στοιβάδα αυτή παρατηρείται ανακατανομή των ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μια φάση στην άλλη. Το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου (σχήμα 1.1) . Κατά την επιβολή δυναμικού, η δομή του χώρου αυτού δεν αλλάζει, επομένως αν και η κάθε πλευρά της διπλοστοιβάδας φορτίζεται, η διεπιφάνεια παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη. Ο Helmholtz το 1879 διαπίστωσε ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με οπλισμούς: το ομοιόμορφα κατανεμημένο φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το φορτίο αντίθετου σημείου στην πλευρά του διαλύματος. Το τμήμα της διπλοστοιβάδας που επεκτείνεται προς την πλευρά του διαλύματος αποτελείται από πολλά στρώματα. Σε επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα του διαλύτη και ειδικώς προσροφημένα χημικά είδη. Τα είδη αυτά είναι κυρίως ανιόντα και ορισμένα μεγάλα κατιόντα, τα οποία δεν έχουν πρωτογενή στοιβάδα διαλύτωσης και επομένως έχουν τη δυνατότητα να πλησιάσουν πιο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με την οποία σχηματίζουν δεσμούς Van der Waals. Τα πάχος αυτού του στρώματος καθορίζεται από τη θέση των κέντρων των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων και ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP – Inner Helmholtz Plane)*.

Μετά το IHP, υπάρχει ένα στρώμα αποτελούμενο από επιδιαλυτωμένα ιόντα, εκ των οποίων υπερिशύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου. Τα επιδιαλυτωμένα ιόντα έλκονται από το ηλεκτρόδιο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP – Outer Helmholtz Plane)* (σχήμα 1.1). Το εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο μαζί αποτελούν την σταθερή στοιβάδα ή στοιβάδα Helmholtz (Helmholtz Layer), το πάχος της οποίας κυμαίνεται μεταξύ των 1-10 nm. [4,5]



Σχήμα 1.1 Σχηματική απεικόνιση διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη και των επιπέδων Helmholtz από τα οποία απαρτίζεται [5].

1.3.2 Φαινόμενα μεταφοράς κατά την ηλεκτροαπόθεση

Καθώς η απόσταση από τη διπλοστοιβάδα αυξάνεται, παρατηρείται μία περιοχή τριών διαστάσεων όπου επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με φορτίο αντίθετο προς το ηλεκτρόδιο, λόγω ηλεκτροστατικής έλξης. Το φορτίο αυτό μειώνεται σταδιακά με την απόσταση έως ότου μηδενιστεί στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου και επικρατεί η απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Αυτή η στοιβάδα ονομάζεται *διάχυτη στοιβάδα* ή *στοιβάδα διάχυσης* (*diffusion layer*), το δε πάχος της εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms. Σε αυτήν την περιοχή λαμβάνει χώρα το *φαινόμενο της διάχυσης* (*diffusion*), δηλαδή μεταφορά μάζας λόγω της διαφοράς των χημικών δυναμικών ή των συγκεντρώσεων από μία περιοχή σε μια άλλη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η διαφορά συγκεντρώσεων παρατηρείται στην περιοχή ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη λόγω της απόθεσης των ιόντων μετάλλου στην κάθοδο, τα οποία αρχικά μεταφέρθηκαν από τον κύριο όγκο του διαλύματος και όπου η συγκέντρωση παραμένει πρακτικά σταθερή. Επιπλέον, τα ιόντα του διαλύματος εκτελούν μία προσανατολισμένη κίνηση όταν εφαρμόζεται μία εξωτερική τάση στο σύστημα, με κατεύθυνση στα δύο ηλεκτρόδια ανάλογα με το είδος του φορτίου τους. Η κατευθυνόμενη αυτή κίνηση των ιόντων κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου προς τα ηλεκτρόδια ονομάζεται *μετανάστευση ιόντων* (*ion migration*) και μαζί με τη διάχυση καθορίζουν την κίνηση των ιόντων μόνο μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Συνοπτικά, η μεταφορά μάζας και φορτίου προς μία ηλεκτροδιακή επιφάνεια, απουσία χημικών μετασχηματισμών γίνεται είτε με διάχυση, είτε με μετανάστευση ιόντων είτε με μετάβαση λόγω εξωτερικής μηχανικής κίνησης.

Οι χημικές μετατροπές που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ως αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στη διεπιφανειακή περιοχή, υπακούουν τους νόμους του Faraday ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση :

$$q = \int_0^t I dt = n * F * \frac{m}{M} \quad (\text{εξ. 1.5})$$

όπου:

q : είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από την διεπιφανειακή περιοχή,

I : ένταση του ρεύματος,

m και M : είναι η μάζα και το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας, η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο,

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν της ηλεκτρενεργής ουσίας.

Έχοντας ως δεδομένο σταθερή ένταση, η εξίσωση (εξ. 5) παίρνει τη μορφή :

$$m = \frac{m * q}{n * F} = \frac{M * I * t}{n * F} = A * I * t = A * q \quad (\text{εξ. 1.6})$$

Από τη σχέση αυτή (Εξ. 6) προκύπτει ο πρώτος νόμος του Faraday:

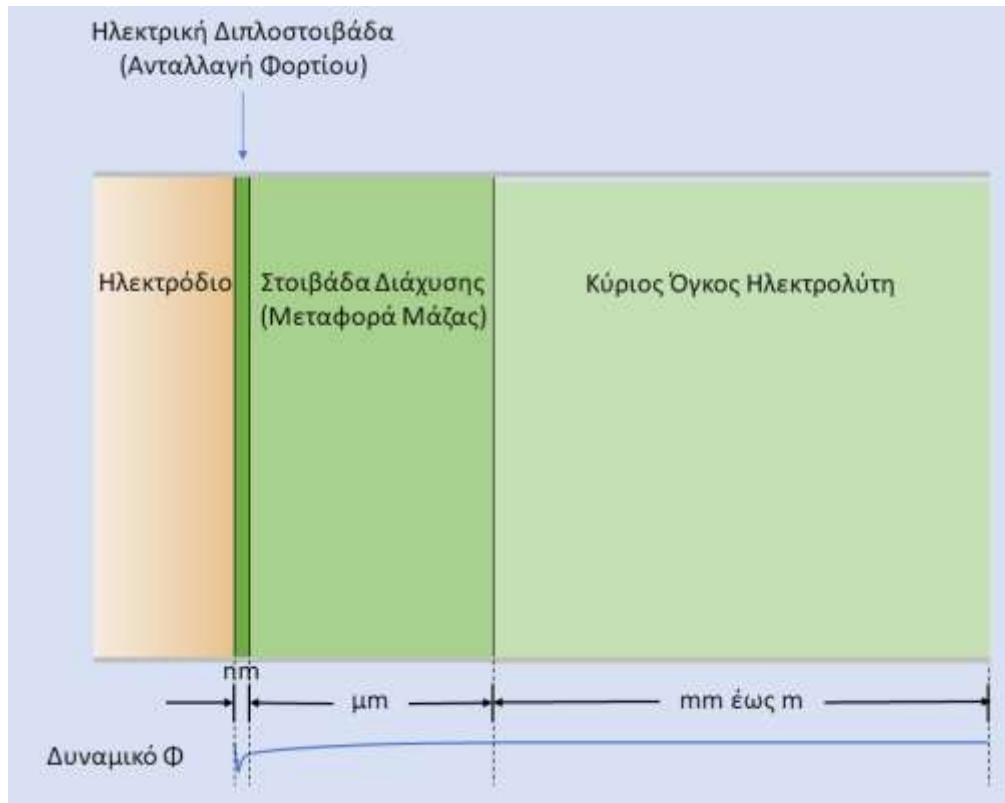
«Η μάζα της ηλεκτρενεργής ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που πέρασε από την κυψέλη».

Η σταθερά $A = \frac{M}{n * F}$ είναι το *ηλεκτρικό ισοδύναμο* (electrochemical equivalent) της ηλεκτρενεργής ουσίας, δηλαδή η μάζα της που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά τη διέλευση ενός coulomb.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει και ο δεύτερος νόμος του Faraday:

«Οι μάζες των ηλεκτροξειδούμενων ή ηλεκτροαναγόμενων ουσιών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια από τη διέλευση ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού είναι ανάλογες των ηλεκτροχημικών τους ισοδύναμων».

Κατά τη δράση της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, τα ιόντα μπορεί να μεταφέρονται είτε μέσω ενός φαινομένου είτε μέσω οποιουδήποτε συνδυασμού των φαινομένων αυτών. Έτσι, σε *γαλβανοστατικές* συνθήκες πραγματοποιούνται και τα τρία φαινόμενα, ενώ σε *ποτενσιοστατικές* συνθήκες πραγματοποιείται μεταφορά λόγω διάχυσης ή και λόγω εξαναγκασμένης ροής με μηχανική ανάδευση (σχήμα 1.2). [4,5]



Σχήμα 1.2 Περιοχές των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα εντός του λουτρού, καθώς και η μεταβολή του δυναμικού σε αυτές [4].

1.3.3 Υπέρταση

Θεωρητικά, σε κάθε αντίδραση οξείδωσης και αναγωγής αντιστοιχεί μία τιμή τάσης η οποία όταν εφαρμοστεί είναι δυνατόν αυτές να πραγματοποιηθούν. Στην πραγματικότητα, όμως, στο σύστημα της ηλεκτροαπόθεσης όπως έχει περιγράψει, υπάρχει ένας αριθμός επιπλέον «αντιστάσεων», οι οποίες πρέπει να υπερνικηθούν προκειμένου να λάβει χώρα η επιθυμητή αντίδραση. Το άθροισμα όλων των τάσεων που απαιτεί κάθε δράση που πραγματοποιείται στο σύστημα της ηλεκτροαπόθεσης, μαζί με την τάση της αντίδρασης του μετάλλου ονομάζεται *υπέρταση (overvoltage, overpotential)*. Η τιμή αυτή αποτελεί την απαιτούμενη τιμή τάσης που πρέπει να εφαρμοστεί στο σύστημα. Η υπέρταση, ανάλογα στο ηλεκτρόδιο που εμφανίζεται, διακρίνεται σε ανοδική ή θετική και σε καθοδική ή αρνητική.

Αναλυτικότερα τα είδη υπέρτασης είναι τα εξής [1,4]:

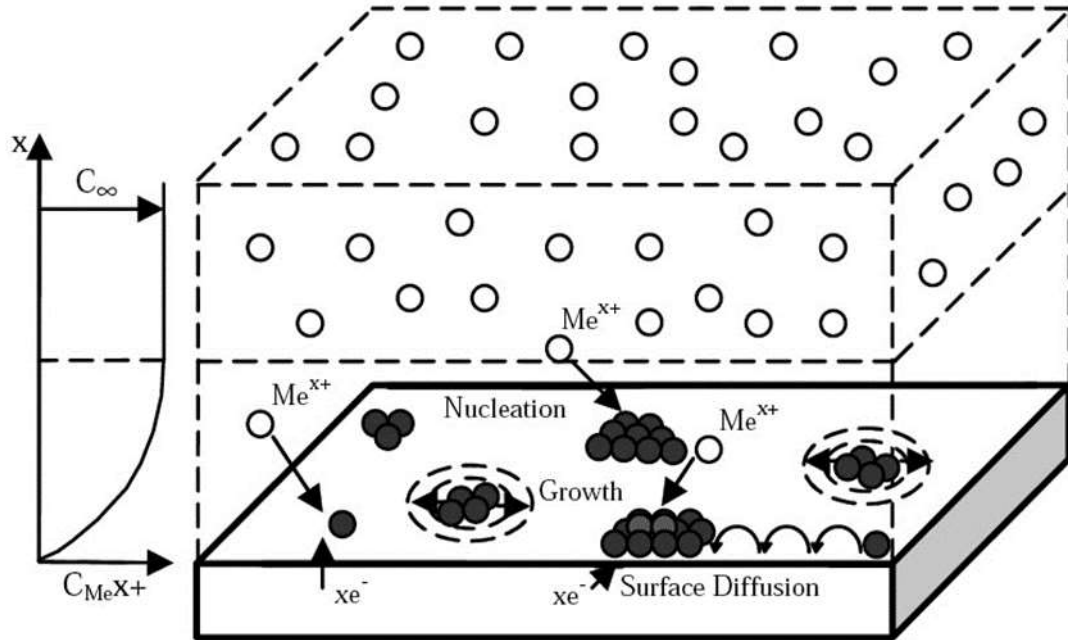
1. *Υπέρταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος.* Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει μία εσωτερική αντίσταση R_s , επομένως, η απαιτούμενη υπέρταση ισούται με $I \cdot R_s$ και ορίζεται ως ωμική πτώση τάσης του διαλύματος.
2. *Υπέρταση μεταφοράς (transfer overvoltage),* η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση της διέλευσης φορτίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
3. *Υπέρταση αντίδρασης (reaction overvoltage),* η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση της χημικής αντίδρασης, είτε ομογενώς μέσα στο διάλυμα, είτε ετερογενώς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, όταν εκδηλώνεται το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, οι

μικρές ποσότητες των υλικών τα οποία αρχίζουν να αποτίθενται στα ηλεκτρόδια, δημιουργούν τοπικά γαλβανικά στοιχεία, τα οποία με τη σειρά τους εμφανίζουν αντίθετο δυναμικό από την εφαρμοζόμενη τάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν την επιθυμητή δράση.

4. *Υπέρταση διάχυσης (diffusion overvoltage)*, η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση λόγω της αργής διάχυσης της ηλεκτροδραστικής ουσίας προς το ηλεκτρόδιο, ή κάποιου προϊόντος της αντίδρασης προς το διάλυμα. Το είδος υπέρτασης αυτό είναι το συχνότερα εμφανιζόμενο, αφού τα φαινόμενα διάχυσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι συνήθη. Το άθροισμα της υπέρτασης διάχυσης και της υπέρτασης αντίδρασης ονομάζεται *υπέρταση συγκέντρωσης*. Αυτό το είδος υπέρτασης μπορεί να μειώσει σημαντικά την απόδοση της ηλεκτρολυτικής διεργασίας. Ο συνηθέστερος τρόπος αποφυγής αυτού του φαινομένου είναι η ανάδευση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή η χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου (Rotating Disk Electrode- RDE).
5. *Υπέρταση κρυστάλλωσης (crystallization overvoltage) ή υπέρταση φάσης*, η οποία οφείλεται στη δυσκολία συσσωμάτωσης ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδίου,
6. *Υπέρταση υδρογόνου*, η οποία πρακτικά αποτελεί υποκατηγορία της υπέρτασης αντίδρασης. Το υδρογόνο είναι ένα βασικό προϊόν της αντίδρασης, με σημαντική παρεμποδιστική ικανότητα. Ορίζεται ως η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου από το απαιτούμενο δυναμικό προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης καθοδικής αναγωγής του υδρογόνου.

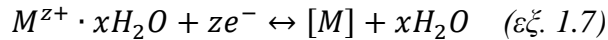
1.3.4 Ηλεκτροκρυστάλλωση

Στην πραγματικότητα, η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων πρέπει να θεωρηθεί ως μετάβαση του μεταλλικού ιόντος από μια φάση (διάλυμα) σε μια άλλη (μέταλλο - στερεό), όπου το φορτίο του εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονικό νέφος του μετάλλου και όχι ως μια αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από τη μεταλλική επιφάνεια της καθόδου προς το μεταλλικό ιόν στο διάλυμα. Πολλές και σημαντικές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία μιας νέας φάσης σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Το σύνολο των δράσεων που καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο θα αποθεθούν τα μεταλλικά ιόντα πάνω σε μία επιφάνεια ονομάζεται *ηλεκτροκρυστάλλωση (electrocrystallization)*. Τα στάδια του φαινομένου αυτού συνοψίζονται στο σχήμα 1.3 :



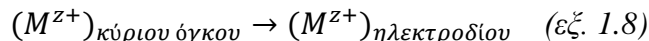
Σχήμα 1.3 Στάδια ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων [4].

Όταν αποτίθεται ένα ιόν από το διάλυμα του πραγματοποιείται η εξής δράση:

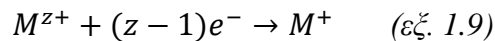


Με άλλα λόγια, κατά τη διαδικασία της απόθεσης είναι πιθανό να μην προκύψουν απευθείας ουδέτερα άτομα, άλλα χημικά είδη τα οποία είναι μερικώς ενυδατωμένα ή και μερικώς φορτισμένα.

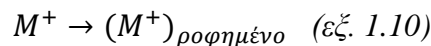
Αρχικά, τα πλήρως ενυδατωμένα κατιόντα μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την κάθοδο και μέσω της διάχυσης πλησιάζουν την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz OHP :



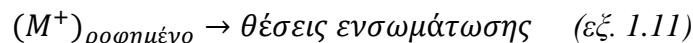
Έπειτα, τα ιόντα προσλαμβάνουν όσα ηλεκτρόνια χρειάζονται από την κάθοδο έτσι ώστε να αναχθούν σε μονοσθενή :



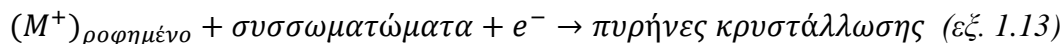
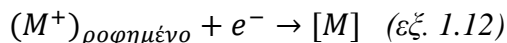
Στη συνέχεια τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον ιόντα μεταφέρονται με τους τρόπους μεταφοράς φορτίου στην καθοδική επιφάνεια. Έτσι, σχηματίζονται ροφημένα είδη και ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να παραμένουν μερικώς ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα :



Τα ροφημένα ιόντα καταλαμβάνουν μια τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα :



Τέλος, λαμβάνουν χώρα οι διάφοροι μηχανισμοί της διαδικασίας ηλεκτροκρυστάλλωσης προκειμένου να δημιουργηθούν οι πυρήνες της κρυστάλλωσης :



Από τους πιο βασικούς παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν την πορεία του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης, είναι η δομή της μεταλλικής επιφάνειας στην οποία θα αναπτυχθεί η νέα μεταλλική φάση. Τα μέταλλα, στη στερεή τους κατάσταση έχουν κρυσταλλική δομή. Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα, μόρια ή ιόντα του στερεού κρυσταλλικού σώματος έχουν μια διάταξη στον χώρο, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο των δομικών μονάδων που μπορεί να δώσει μια τέτοιας μορφής διάταξη, αποτελεί τη *στοιχειώδη κυψελίδα* της κρυσταλλικής δομής. Το τμήμα του υλικού που έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή σε όλη του την έκταση ονομάζεται *κρύσταλλος* ή *κρυσταλλίτης*, ενώ η επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας στον χώρο οδηγεί στον σχηματισμό του *κρυσταλλικού πλέγματος*. Οι επιφάνειες όμως, των πολυκρυσταλλικών μεταλλικών επιφανειών εμφανίζουν ατέλειες δομής όπως βαθμίδες, πλεγματικά κενά, διδυμίες, επιπλέον άτομα, συσσωματώματα ατόμων, παραμορφώσεις και σφάλματα συσσωμάτωσης. Αυτές οι ατέλειες εμφανίζονται ακόμα και σε προσεκτικά παρασκευασμένες επιφάνειες, όπως οι μονοκρύσταλλοι. Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων προσρόφησης διαφόρων χημικών ειδών πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα, τα προσροφημένα άτομα ή ιόντα εκδηλώνουν μια έντονη τάση να τοποθετούνται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας, όπου οι αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα είναι ισχυρότερες. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ατόμων όπως το οξυγόνο ή τα αλογόνα, οι πιο δραστικές θέσεις είναι εκείνες για τις οποίες τα προσροφημένα άτομα βρίσκονται σε επαφή με τον μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος.

Τα μεταλλικά χημικά είδη καταλαμβάνουν τέτοιες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, ώστε να έχουν τη μικρότερη δυνατή ενέργεια τελικής κατάστασης, έτσι ώστε να βρίσκονται σε επαφή με τον μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος. Η ενεργειακή αυτή κατάσταση, η οποία υπαγορεύεται από τις αρχές της θερμοδυναμικής, ευνοεί γενικά τις γωνίες και τις εσοχές στο μεταλλικό υπόστρωμα. Παράλληλα, τα μεταλλικά ιόντα πρέπει να χάσουν τόσο τη στοιβάδα ενυδάτωσης, όσο και το φορτίο τους, για να αποτελέσουν μέρος του ηλεκτροδιακού κρυσταλλικού πλέγματος. Η διαδικασία κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τα δύο αυτά φαινόμενα αποτελεί συνήθως ένα πολύπλοκο φαινόμενο [4].

1.4 Νικέλιο

Η ύπαρξη του μετάλλου με την ονομασία *νικέλιο* (*nickel*) δεν είχε γίνει γνωστή μέχρι τη νεότερη εποχή, λόγω της ομοιότητας του χρώματος των μεταλλευμάτων του με τα μεταλλεύματα αργύρου. Κατά τον μεσαίωνα, στα βουνά της Γερμανίας είχαν βρεθεί μεταλλεύματα «νικελίνη» (κράμα νικελίου με αρσενικό), τα οποία είχαν παρόμοιο χρώμα με τα μεταλλεύματα του χαλκού. Έτσι, οι ανθρακωρύχοι προσπαθώντας μάταια να εξαγάγουν χαλκό ονόμασαν το μέταλλο «Kupfernickel», δηλαδή στοιχειωμένος χαλκός από το πνεύμα Nickel της Γερμανικής μυθολογίας. Το 1751 ο Σουηδός βαρόνος Axel Fredrik Cronstedt στην προσπάθειά του να εξαγάγει χαλκό από τον νικελίνη, παρήγαγε ένα λευκό μέταλλο στο οποίο έδωσε το όνομα

nickel, προερχόμενο από το πνεύμα με το οποίο είχε ονομαστεί το μέταλλο. Όμως, η χρήση του νικελίου έχει παρατηρηθεί πριν πολλές χιλιετίες, όταν διάφοροι λαοί το χρησιμοποιούσαν εν αγνοία τους. Κινέζικα χειρόγραφα κάνουν αναφορές για «λευκό χαλκό» (χαλκονικέλιο) μεταξύ των 1700 έως 1400 π.Χ. [6-11]

Αυτό το κράμα εξαγόταν στη Βρετανία τον δέκατο έβδομο αιώνα, αλλά η περιεκτικότητά του σε νικέλιο ανακαλύφθηκε τον 1822 μ.Χ. Επιπλέον, νομίσματα από κράμα χαλκού-νικελίου είχαν παραχθεί από τους Βακτριανούς βασιλιάδες Αγαθοκλή, Ευθύδημο Β΄ και Πανταλέων τον δεύτερο αιώνα π.Χ. , πιθανώς χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το κινεζικό χαλκονικέλιο. [12]

Το χημικό στοιχείο Νικέλιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,71. Ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα (1η κύρια σειρά). Είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 βαθμούς κελσίου ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό, όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης, είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό". Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών. [13]

Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση, καθώς και για τη βελτίωση της αισθητικής τους. Διάφορες χώρες το χρησιμοποιούν στα νομίσματα τους, αν και η αύξηση της τιμής του τα τελευταία χρόνια οδήγησαν στην αντικατάστασή του σε μεγάλο βαθμό από φθηνότερα μέταλλα. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου, ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. [9,13,14]

Βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, αποτελεί η ευκολία με την οποία αποτίθεται το νικέλιο, ο μεγάλος αριθμός των λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς και η μεγάλη ποικιλία των αποθεμάτων του που επιτυγχάνονται από αυτά, καθώς και από τη μεταβολή των συνθηκών της. Κυρίως χρησιμοποιούνται τα χλωριούχα, τα θειικά, τα τύπου Watts, τα θειικά-χλωριούχα, τα φθοριοβορικά και τα σουλφαμικά λουτρα. Κάθε ένα από τα λουτρά αυτά χρησιμοποιείται για την παρασκευή αποθεμάτων με ιδιαίτερες προδιαγραφές. Έτσι, τα λουτρά τύπου Watts και τα λουτρά σουλφαμικού νικελίου χρησιμοποιούνται για την προστασία των επινικελωμένων αντικειμένων σε υψηλές θερμοκρασίες, το θεικό-χλωριούχο νικέλιο προτιμάται για την αντοχή του στις θερμικές μεταβολές κλπ. Βασικό μειονέκτημα του νικελίου είναι το κόστος του, για αυτό και γίνονται σημαντικές προσπάθειες ώστε να μειωθεί κατά το δυνατόν η κατανάλωση του. Ο προσεκτικός έλεγχος και οι συχνές αναλύσεις και διορθώσεις των λουτρών μειώνουν σημαντικά τις απώλειες του. [1, 4, 15-19].

1.5 Σύνθετα υλικά

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον από τον βιομηχανικό και τεχνολογικό τομέα για τη χρήση νέων υλικών με προηγμένες ιδιότητες, και τα οποία να είναι «φιλικά» στο περιβάλλον. Αυτό οδήγησε στην παραγωγή μίας νέας κατηγορίας υλικών, η οποία είναι γνωστή ως *σύνθετα υλικά (composite materials)*. Τα υλικά αυτά αποτελούν συνδυασμό δύο ή περισσότερων επιμέρους υλικών. Το έντονο ενδιαφέρον που παρουσιάζεται σε αυτόν τον τομέα οφείλεται στο γεγονός ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα επιμέρους υλικά, όπως π.χ. αντοχή στη διάβρωση, αυξημένη σκληρότητα και αντοχή στην τριβή, βελτιωμένες οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες κ.ά. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παρασκευή των σύνθετων αυτών υλικών είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση με χρήση σωματιδίων, δηλαδή *ηλεκτρολυτική απόθεση*, στο διάλυμα της οποίας έχει διασπαρθεί κάποιο άλλο υλικό το οποίο συμπαρασύρεται μαζί με τα μεταλλικά ιόντα στην επιφάνεια της μήτρας. Τα συνηθέστερα μέσα ενίσχυσης υπό τη μορφή σωματιδίων είναι κυρίως οξείδια, καρβίδια, βορίδια και νιτρίδια διαφόρων μετάλλων (π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , SiC , WC , TiC , Cr_3C_2 , κ.ά.), σωματίδια γραφίτη ή διαμαντιού, αλλά και κάποια οργανικά πολυμερικά σωματίδια, όπως PS (polystyrene), PTFE (polytetrafluoroethylene) και PCMF (polycarbon-monofluoride). Τα συγκεκριμένα υλικά αποκαλούνται και ως «*νανοσύνθετα*» λόγω της διαμέτρου των ενισχυτικών μέσων στην κλίμακα ορισμένων νανομέτρων. [13, 15-20]

Ως προς τις μηχανικές ιδιότητες, η ενίσχυσή τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια είναι αυτά που υφίστανται το μεγαλύτερο ποσοστό των μηχανικών καταπονήσεων και αντιστέκονται σε αυτές, μη επιτρέποντάς τους να μεταφερθούν στη μεταλλική μήτρα. Επιπλέον, η αντίσταση στην τριβή ερμηνεύεται με το εξής φυσικό ανάλογο: η μεταλλική φάση λειτουργεί ως ένα ελατό μέσο που συγκρατεί σταθερά τη δεύτερη φάση, ενώ η δεύτερη φάση με τη σειρά της μεταδίδει σε ολόκληρο το υλικό την αντίσταση στην τριβή[13].

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας της τεχνικής αυτής που επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού που παράγεται, είναι ο τύπος του ρεύματος που επιβάλλεται. Χρησιμοποιούνται τρεις τύποι [4,13]:

1. *Συνεχούς ρεύματος (DC)*.
2. *Παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC)*, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί).
3. *Παλμικού ρεύματος αντίστροφης φοράς (PRC)*, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί).

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, οδηγώντας στην παραγωγή επικαλύψεων με [13]:

1. Ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα
2. Αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης.
3. Βελτιωμένη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.
4. Μειωμένο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της μήτρας σε σύγκριση με τα αποθέματα που παράγονται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

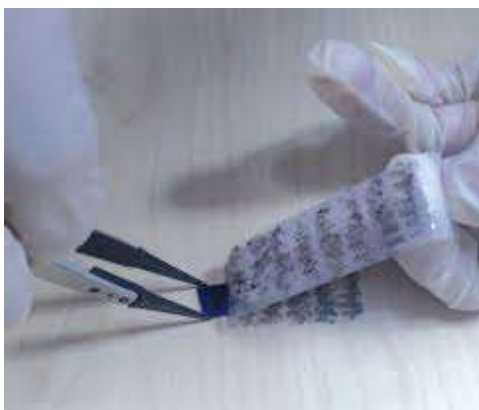
Οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα εκτελούνται υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος λόγω της ευκολίας της εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνικής.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετα αποθέματα νικελίου με την επιβολή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC) από λουτρό τύπου Watts ενώ ως ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν νανοπετάλια γραφενίου.

1.6 Γραφένιο

1.6.1 Ιστορία και βασικά στοιχεία

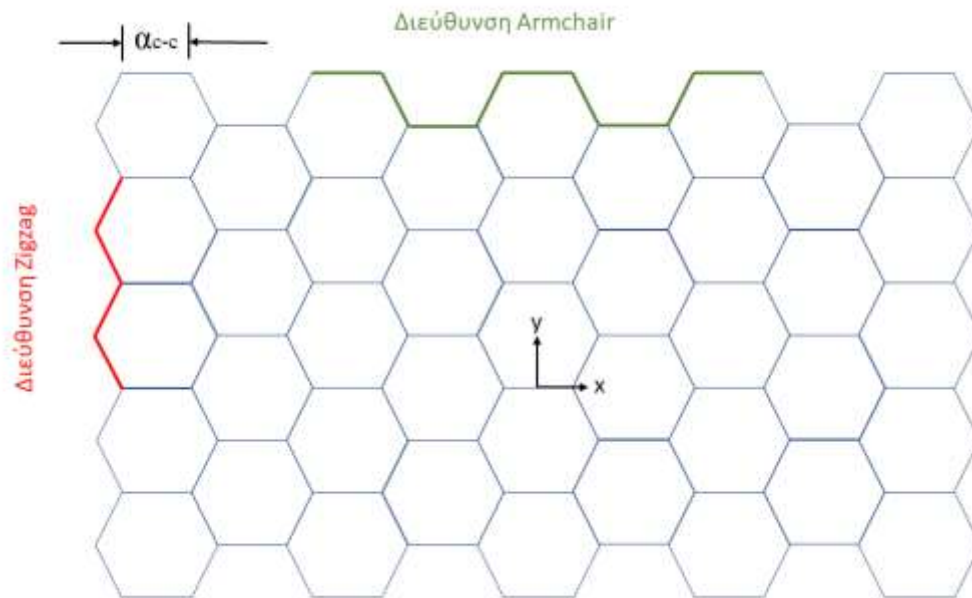
Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους Α. Geim και Κ. Novoselov, απομονώνοντάς το από τον γραφίτη, με χρήση της μεθόδου κολλητικής ταινίας (scotch tape) (σχήμα 1.4). Η ανακάλυψή τους αυτή, τους απέφερε το βραβείο Νόμπελ Φυσικής για το έτος 2010. Αποτελεί μια αλλότροπη μορφή του άνθρακα όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Είναι διδιάστατη δομή, η οποία σύμφωνα με τους Landau και Peierls θα έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η επίτευξη όμως της θερμοδυναμικής ισορροπίας πραγματοποιείται στον τρισδιάστατο χώρο με τον σχηματισμό αναδιπλώσεων στο γραφένιο. Μπορεί να θεωρηθεί και ως θεμελιώδης μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι υπόλοιπες αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Αποτελεί μία πολύ δημοφιλή ένωση στους τομείς της επιστήμης των υλικών και της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης τα τελευταία χρόνια. [21,22]



Σχήμα 1.4 Τεχνική Scotch Tape.

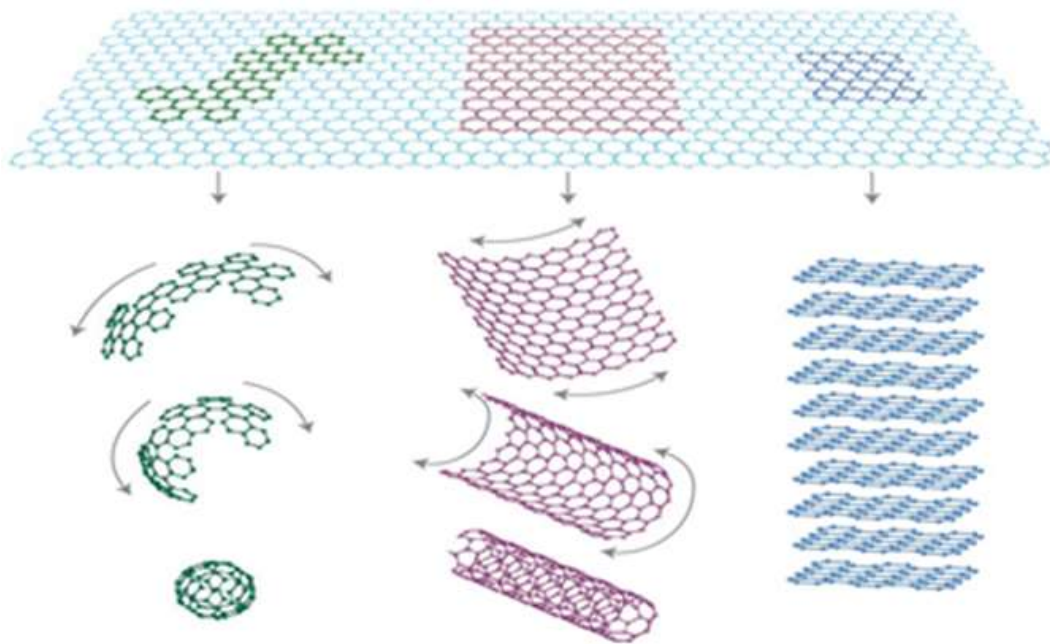
1.6.2 Κρυσταλλική και ηλεκτρονιακή δομή

Το γραφένιο αποτελεί πρακτικά ένα φύλλο γραφίτη. Όπως μπορούμε να δούμε και στο σχήμα 1.5 η δομή του έχει ως εξής: Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά τη διεύθυνση στην οποία υπάρχουν διατάξεις δεσμών τύπου armchair (x-διεύθυνση) και την αντίστοιχη τύπου zigzag (y-διεύθυνση). Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι $a_{c-c} = 0,142\text{nm}$ και η γωνία που σχηματίζουν είναι 120° . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου sp^2 υβριδοποιημένων τροχιακών. [21]



Σχήμα 1.5 Σχηματική απεικόνιση δομής γραφενίου στην οποία παρουσιάζονται οι διατάξεις δεσμών Armchair και Zigzag.

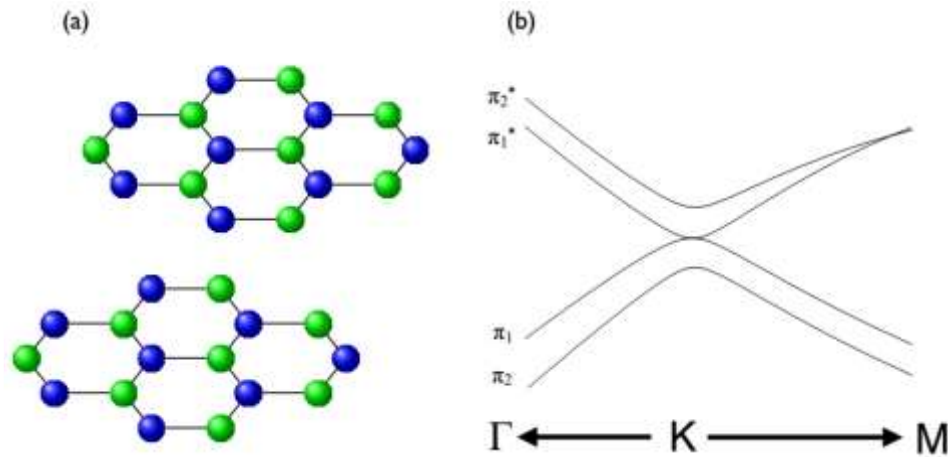
Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6 μπορεί να τυλιχτεί και να σχηματίσει φουλερένια (0D) να καμφθεί σχηματίζοντας νανοσωλήνες άνθρακα (1D), ή τέλος να στοιβαχτεί σε γραφίτη (3D).



Σχήμα 1.6 Το γραφένιο (2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τον σχηματισμό φουλερενίων (0D), νανοσωλήνων άνθρακα (1D), και γραφίτη (3D) [21].

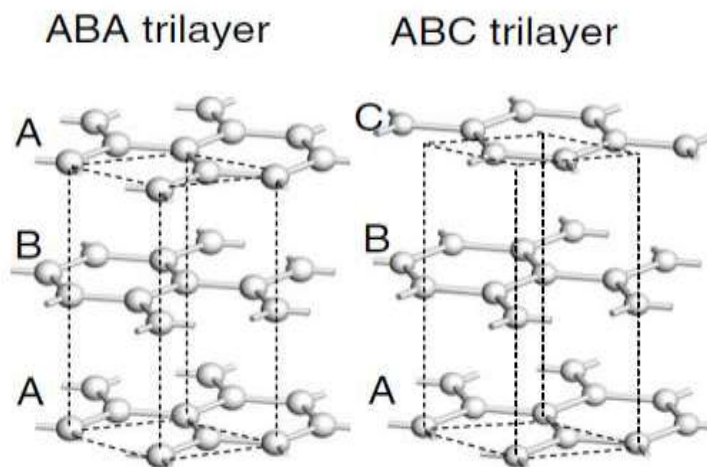
Ένα φύλλο γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ως ένα δισδιάστατο (2D) υλικό, ενώ εκατό φύλλα ως ένα τρισδιάστατο (3D). Το όριο στο οποίο γίνεται αυτή η μετάβαση από τη μία διάσταση στην άλλη είναι τα δέκα φύλλα.

Επιπλέον, ένα στρώμα γραφενίου έχει ηλεκτρονική δομή με σχεδόν γραμμική διασπορά ενέργειας. Αυτό αλλάζει σε μεγάλο βαθμό καθώς προσθέτουμε επιπλέον στρώματα. Δύο στρώματα γραφενίου αποτελούν την λεγόμενη «Bernal» στοιβάξη ή AB, η οποία παρουσιάζει τέσσερις στοιβές αγωγιμότητας με τις δύο να εφάπτονται.



Σχήμα 1.7 (α) Δύο στρώματα γραφενίου γνωστό και ως επιστοιβάξη-Bernal. **(β)** Διασπορά ηλεκτρονίων σε Bilayer γραφένιο κοντά στο σημείο K [21].

Για τρία στρώματα γραφενίου, υπάρχουν δύο ενεργειακά σταθερές κρυσταλλογραφικές διαμορφώσεις: η ABA (Bernal) και η ABC (ρομβοεδρική) (σχήμα 1.8).



Σχήμα 1.8 Δομή του πλέγματος των τριών στρώσεων γραφενίου με Bernal-ABA (αριστερά) και με ρομβοεδρικό-ABC (δεξιά) στοιβάγμα [21].

Αυτοί οι δύο σχηματισμοί παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους. Επειδή στην ABA η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους εφάπτονται, αυτή η στοίβαξη μπορεί να χαρακτηριστεί ως *ημι-μεταλλική*, ενώ στην ABC που υπάρχει διάκενο μεταξύ των ζωνών εκφράζεται χαρακτήρας *ημιαγωγού*.

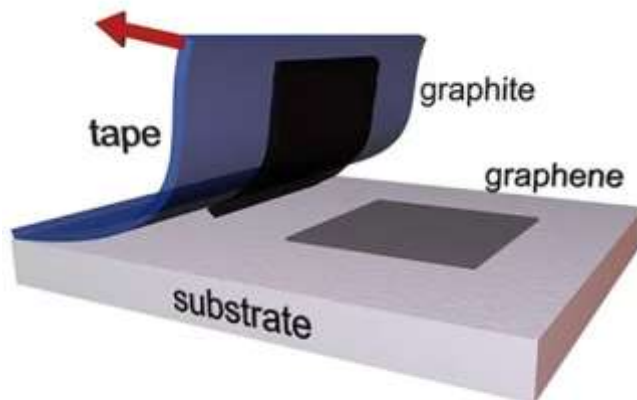
1.6.3 Σύνθεση και απομόνωση του γραφενίου

Η εξερεύνηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του γραφενίου έχει ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό, όμως η χημεία του παραμένει ένας τομέας της έρευνας που βρίσκεται ακόμα σε σχετικά πρώιμα στάδια. Από τις μέχρι τώρα ανακαλύψεις συμπεραίνεται ότι παρόμοια με τον γραφίτη, μπορεί να απορροφά και να προσροφά μόρια και ενώσεις. Ασθενώς συνδεδεμένα μόρια συχνά δρουν ως δότες ή δέκτες και κυρίως επιφέρουν αλλαγές στη συγκέντρωση των φορέων, τέτοιες ώστε το γραφένιο να χαρακτηρίζεται πάντα ως υψηλά αγώγιμο. Άλλες ενώσεις όπως τα H^+ και OH^- συντελούν στη δημιουργία εντοπισμένων ενδοχασματικών καταστάσεων κοντά στο σημείο ουδετερότητας κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide). Πιο συγκεκριμένα σχηματίζονται καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες στα άκρα του πλέγματος, ενώ τα υδροξύλια και οι εποξειδικές δακτύλιοι παρατηρούνται κατά την έκταση αυτού. Η ένωση αυτή παρουσιάζει χαμηλότερη αγωγιμότητα και έχει υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με το γραφένιο. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών του γραφιτικού δικτύου που προκαλούνται από τον τυχαίο σχηματισμό δεσμών με τις προαναφερθείσες ενώσεις σε αυτό. Όπως και στους νανοσωλήνες άνθρακα και άλλα νανοϋλικά, το σημαντικό εμπόδιο για τη σύνθεση και επεξεργασία μεγάλης ποσότητας γραφενίου, είναι η συσσωμάτωση που επιδεικνύουν τα γραφιτικά υμένα. Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν και διασπαρθούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τα οποία πλησιάζουν τη δομή του γραφίτη, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals. [23].

Τα σωματίδια γραφενίου παρασκευάζονται με τους εξής τρόπους:

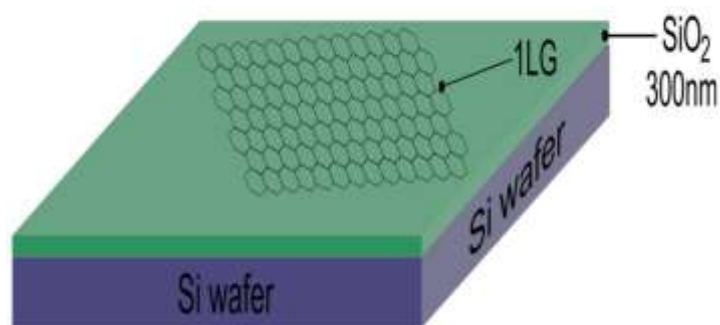
1.6.3.a Μικρομηχανική αποφλοίσωση

Αποτελεί την πιο συνηθισμένη τεχνική. Κρύσταλλος γραφίτη τοποθετείται ανάμεσα σε κολλητικό φιλμ που διπλώνεται έτσι ώστε να βρίσκεται εντός των συγκολλητικών επιφανειών. Οι επιφάνειες αυτές έρχονται σε επαφή και στην συνέχεια αποκολλούνται με αποτέλεσμα ο γραφίτης να ξεκινήσει να διαχωρίζεται. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται, έως ότου ο γραφίτης χάσει την λάμψη του, πράγμα που σημαίνει ότι ο εναπομείναντας γραφίτης έχει πολύ λίγα γραφιτικά επίπεδα. Το μέρος αυτό του συγκολλητικού φιλμ επικολλάται με προσοχή πάνω σε καθαρή επιφάνεια υποστρώματος οξειδίου του πυριτίου συγκεκριμένου πάχους. Στην συνέχεια παραμένει για περίπου 10 λεπτά ενώ ταυτόχρονα αφαιρείται με προσοχή ο αέρας μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος. Αφαιρείται τέλος το φιλμ και η περιοχή που περιέχει τα ελάχιστα γραφιτικά φύλλα εξετάζεται στο μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό μεγέθυνσης 100x.



Σχήμα 1.9 Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής Scotch Tape [21].

Η συγκεκριμένη διαδικασία οδηγεί σε παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου, αλλά είναι εξαιρετικά επίπονη και απαιτεί εξειδίκευση. Οι κρύσταλλοι του γραφενίου είναι κρυμμένοι μέσα σε χιλιάδες στρώματα γραφίτη και για να χαρακτηριστεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί η οπτική μικροσκοπία, η τεχνική AFM (Atomic Force Microscopy), η φασματοσκοπία Raman καθώς και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Ένα φύλο γραφενίου μπορεί να γίνει αντιληπτό με τη χρήση της οπτικής μικροσκοπίας όταν σε υπόστρωμα Si αναπτυχθεί οξείδιο του πυριτίου SiO_2 με πάχος περίπου ίσο με 300nm. Στην περίπτωση αυτή δημιουργείται επαρκής οπτική αντίθεση μεταξύ του υποστρώματος και του φύλου γραφενίου, πράγμα που επιτρέπει την παρατήρηση του τελευταίου. [21,24,25]

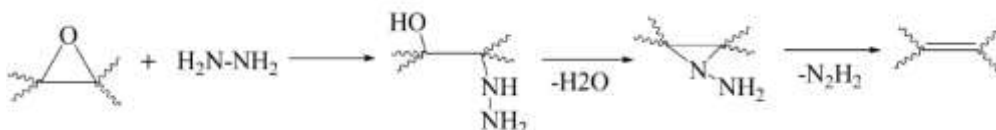


Σχήμα 1.10 Σχηματική απεικόνιση του γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂[21].

1.6.3.b Χημική αποφλοίωση γραφίτη

Ένας αποδοτικός τρόπος για την παραγωγή απομονωμένων φύλλων γραφενίου είναι η δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ο κρυσταλλικός γραφίτης οξειδώνεται παρουσία οξειδωτικών μέσων όπως το θειικό οξύ (H_2SO_4), το νιτρικό νάτριο ($NaNO_3$) και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) με αποτέλεσμα την παραγωγή φύλλων οξειδίου του γραφίτη. Το προϊόν που λαμβάνεται, δεν έχει τοπικά συζυγιστική δομή, αλλά ένα κλάσμα ακόρεστων δεσμών έχει μετατραπεί σε κορεσμένους, οι οποίοι συνδέονται με υδροξυλομάδες και εποξειδικές δακτυλίους. Χάρη στην υδροφιλικότητα που χαρακτηρίζει το οξείδιο του γραφίτη, το υλικό μπορεί να διασπαρθεί εύκολα σε υδατικά μέσα μέσω χρήσης μπάνιου υπερήχων με αποτέλεσμα να παραχθεί οξείδιο του γραφενίου. Με την κατάλληλη επιλογή οξειδωτικού αντιδραστήριου και του χρόνου της οξειδωτικής αντίδρασης μπορούμε να διατηρήσουμε σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο το βαθμό συζυγίας μεταξύ της γραφιτικής επιφάνειας και του οξειδίου του γραφενίου. Μετά το στάδιο του σχηματισμού του σταθερού υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου, το υλικό υποβάλλεται σε αντίδραση αναγωγής, ώστε να μειωθούν κατά ένα μεγάλο βαθμό οι γραφιτικές ατέλειες. Τα αναγωγικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως είναι η υδραζίνη, το βοροϋδρίδιο του νατρίου κ.ά.

Ο μηχανισμός της αναγωγής περιγράφεται στο σχήμα 1.11:



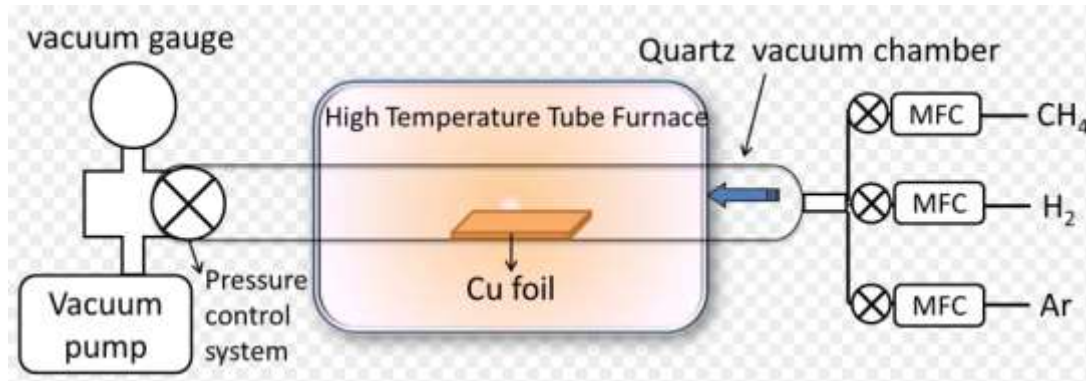
Σχήμα 1.11 Μηχανισμός αναγωγής οξειδίου του γραφενίου μέσω υδραζίνης[21].

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την παραγωγή του γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα με αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες. Αν η αντίδραση αναγωγής λάβει χώρα παρουσία κάποιου αμφίφιλου πολυμερούς, οι ανηγμένες (reduced) γραφιτικές δομές μπορούν να σταθεροποιηθούν σε διάφορα οργανικά ή υδατικά μέσα. [21,26]

1.6.3.c Χημική εναπόθεση ατμού υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα

Η χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD) αποτελεί μια πολύ διαδεδομένη τεχνική για τη σύνθεση λεπτών υμενίων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα λεπτά φύλλα χαλκού, επειδή επιτρέπουν την εύκολη μεταφορά του παραχθέντος γραφενίου σε άλλα υποστρώματα χωρίς να αλλοιώνονται τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά του. Αρχικά τοποθετείται ο χαλκός στη διάταξη και προστίθεται υδρογόνο ή και κάποιο ευγενές αέριο σε θερμοκρασία $1000\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεσης 40 mTorr (συνθήκες κενού) (σχήμα 1.12). Όταν σταθεροποιηθεί το υπόστρωμα σε αυτές τις συνθήκες προστίθεται μεθάνιο. Μία τυπική τιμή της παροχής του είναι 35sccm (standard cubic centimeters per minute) CH_4 για ένα μικρό χρονικό διάστημα σε μια συνολική πίεση 500mTorr. Έπειτα, το μεθάνιο διασπάται με αποτέλεσμα τα άτομα του άνθρακα να αλληλεπιδρούν με τον χαλκό και να σχηματίζουν γραφενικές δομές. Τέλος, το φύλλο χαλκού ψύχεται και το γραφένιο έχει εναποτεθεί σε όλη την έκτασή του. Το

πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρασκευασθεί γραφένιο μεγάλης έκτασης. [21,24]



Σχήμα 1.12 Απεικόνιση διάταξης συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών για τον σχηματισμό γραφενίου [21].

1.6.3.d Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες

Κατά τη διεργασία αυτή το καρβίδιο του πυριτίου υπόκειται σε ανόπτηση σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το άτομα του πυριτίου να εξαχνώνονται από την επιφάνεια του. Αυτό επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα που απομένουν στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Ο σχηματισμός λίγων φύλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης στους 1200 °C. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη βιομηχανία των ημιαγωγών, καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλο υπόστρωμα ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Εμφανίζει, όμως, και δυσκολία ως προς τον έλεγχο του πάχους των υμενίων που παράγονται λόγω των διαφορετικών επιταξιακών ρυθμών ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του καρβιδίου. [21,26]

1.6.3.e Εγχάραξη νανοσωλήνων άνθρακα

Είναι μία μέθοδος που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια και διαφέρει αρκετά από τις προαναφερθείσες. Σε αυτήν, νανοσωλήνες άνθρακα «ξετυλλίγονται» όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13 με αποτέλεσμα να παράγονται «κορδέλες» γραφενίου.



Σχήμα 1.13 Απεικόνιση «διάνοιξης» νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου [21].

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους όπως με διαμήκη διάνοιξη του νανοσωλήνα άνθρακα, εγχάραξη με πλάσμα, υποβοηθούμενη κοπή με μεταλλικό καταλύτη, έγχυση και αποφλοιώση με χρήση λιθίου και μηχανική κατεργασία με υπερήχους σε οργανικούς διαλύτες [27].

1.6.4 Ιδιότητες γραφενίου

1.6.4.a Ηλεκτρικές ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Η δομή του εξαγωνικού πλέγματος, το οποίο δεν παρουσιάζει ανομοιογένειες ούτε σε υψηλές θερμοκρασίες, επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να «ταξιδέψουν» για μεγάλες αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Οι φορείς φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως $n=10^{13} \text{ cm}^{-2}$ και η ευκινησία τους μπορεί να υπερβεί τα $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η ευκινησία στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω της σκέδασης προσμείξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά, ίσως ακόμα και μέχρι $100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η κινητικότητα μ παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ($n>10^{12} \text{ cm}^{-2}$), η οποία μεταφράζεται σε βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων στην υπομικρομετρική κλίμακα (μέχρι $0.3\mu\text{m}$ σε 300K). [21,28]

1.6.4.b Θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου

Η διαφορά της θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του γραφίτη και του γραφενίου είναι λιγότερο εντυπωσιακή σε σχέση με αυτήν της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Δεδομένου ότι η θερμότητα διαδίδεται κυρίως μέσω ταλαντώσεων των μορίων, η κακή σύνδεση των τρόπων ταλάντωσης μεταξύ του πολυμερούς και του υλικού πλήρωσης αποτελεί θερμική αντίσταση. Επιπλέον, η υπερβολική επεξεργασία φαίνεται να διαβρώνει τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών του άνθρακα, όπως είναι το γραφένιο. Το θερμικά τροποποιημένο γραφένιο (TRG-Thermically Reduced Graphene) με θερμική αγωγιμότητα πολύ καλύτερη των νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιείται περισσότερο για εφαρμογές θερμικής διαχείρισης (θερμοστάτες) για μικροσκοπικές ηλεκτρονικές συσκευές, θερμικών παστών, και θερμικής ενεργοποίησης της ιδιότητας "μνήμης σχήματος" ορισμένων πολυμερών. Σε θερμοκρασία δωματίου η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε πρόσφατα να είναι μεταξύ $(4.84\pm 0.44) \times 10^3$ έως $(5.30\pm 0.48) \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Οι μετρήσεις αυτές, που πραγματοποιούνται από τεχνική μη

οπτικής επαφής, είναι μεγαλύτερες από εκείνες που μετρώνται για νανοσωλήνες άνθρακα ή για διαμάντι. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και η διαμόρφωση του φύλλου του γραφενίου, όπως στην περίπτωση των νανοραβδίων γραφενίου, καθώς και η τραχύτητα των άκρων (roughness of the edges) του φύλλου και η διάμετρος, στην περίπτωση όπου η αγωγιμότητα ορίζεται από τον μηχανισμό της διάχυσης. [21]

1.6.4.c Μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου

Το 2009, το γραφένιο εμφανίζεται ως το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί (πίνακας 1.1). Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Ωστόσο, η διαδικασία του διαχωρισμού του από τον γραφίτη, όπου παρατηρείται φυσικά, θα απαιτήσει κάποια τεχνολογική ανάπτυξη πριν να είναι εμπορικά διαθέσιμη. Χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), μετρήθηκε η σταθερά ελαστικότητας φύλλων γραφενίου. Τα φύλλα γραφενίου, τοποθετήθηκαν σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου όταν μια άκρη του AFM μέτρησε τις μηχανικές ιδιότητες του. Η σταθερά ελαστικότητας του ήταν σταθερή στο εύρος 1-5 N/m και το μέτρο ελαστικότητας Young ήταν 0,5 TPa, η οποία διαφέρει από εκείνη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ ισχυρό και άκαμπτο. Αυτές οι εγγενείς ιδιότητες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αξιοποίηση του γραφενίου σε εφαρμογές NEMS, όπως αισθητήρες πίεσης, και ηχεία κ.ά. [21]

Πίνακας 1.1 Σύγκριση της θερμικής αγωγιμότητάς και του μέτρου Young μεταξύ του γραφενίου και άλλων τυπικών ημιαγωγικών υλικών[21].

Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα (W/cm*K)	Μέτρο ελαστικότητας Young (GPa)
Γραφένιο	~ 50	1500
Νανοσωλήνες άνθρακα	~ 35	~1000
Διαμάντι	10 ~ 22	1050 ~ 1200
Πυρίτιο (Si)	1.4	131
Γερμάνιο (Ge)	0.6	103
Καρβίδιο του πυριτίου (SiC)	4.1	450

1.6.4.d Οπτικές ιδιότητες του γραφενίου

Όσον αφορά στις οπτικές ιδιότητες, το γραφένιο είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας περίπου το 2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου που «στοιβάζονται» προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο. [21,29]

1.7. Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου

1. Νικόλαος Σ. Σπυρέλλης, *Τεχνολογία επιμεταλλώσεων*, ΕΜΠ 1997, σελ. 97-110
2. Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, 2nd ed. Παπασωτηρίου, Αθήνα 2008, 508-510
3. Κ.Α. Χαριτίδης, *Νανοδομές & Νανουλικά : Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές*, ΕΜΠ 2007, 182-189
4. Στυλιανή Σπανού, *Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO_2 επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους*, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2009.
5. Νίκη Κουλουμπή, *Ηλεκτροχημεία*, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2005, 53-59
6. Samuel J., Rosenberg, *Nickel and Its Alloys*, National Bureau of Standards 1968, 1-9
7. McNeil, Ian, *The Emergence of Nickel. An Encyclopedia of the History of Technology*, Taylor & Francis 1990, 96-100
8. A.M. Macdonald, *Chambers Twentieth Century Dictionary*, W&R Chambers Ltd. 1977, 888
9. W. H. Baldwin, The story of Nickel. I. How "Old Nick's" gnomes were outwitted, *J. Chem. Educ.*, 8, 1749
10. W. H. Baldwin, The story of Nickel. II. Nickel comes of age, *J. Chem. Educ* 1931, 8, 1954
11. W. H Baldwin, The story of Nickel. III. Ore, matte, and metal, *J. Chem. Educ* 1931, 8, 2325
12. Joseph Needham, Ling Wang, Gwei-Djen Lu, Tsuen-hsuei Tsien, Dieter Kuhn, Peter J Golas, *Science and civilisation in China*, Cambridge University Press 1974, 237-250
13. Άννα-Μαρία Ρούτση, *Μελέτη της συν-απόθεσης υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα/ μAl_2O_3 σε μήτρα νικελίου παρουσία προσθέτων με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης*, Μεταπτυχιακή εργασία- ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 2016, 2, 3, 6
14. Bill Molloy, *Trends of Nickel in Coins - Past, Present and Future*, International Nickel Study Group - Environmental and Economics Committee Meeting, Stockholm 2001
15. N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier 2004, 58-60, 94-103, 108-123, 142-176
16. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. Wiley 2006, 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288
17. M.A. Brimi, J.R. Luck, *Electrofinishing*, Elsevier, NY 1965, 201-217
18. J. Horner, A. Kelite, *Electroplating*, in ECT (online), posting date: December 4, 2000
19. T. Watanabe, Nano-Plating, *Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, 1st ed. Elsevier 2004, 3-91, 97-120
20. Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*, ΕΜΠ 2011, 329-331

21. Σερεμέτης Λάμπρος, «Μελέτη της αλληλεπίδρασης Γραφενίου/Πολυμερικού Υποστρώματος μέσω Φασματοσκοπίας Raman», Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία πολυμερών», Πάτρα 2013
22. Zala Lenarčič, *Landau Levels in Graphene*, seminar material, University of Ljubljana, Ljubljana 2010
23. A.K. Geim K.S.Novoselov, The rise of graphene, *Nature* 2007, 6, 183-197
24. Rodney S. Ruoff "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science* 2009, 324, 1312
25. P. Blake et al., Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 63124
26. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 2011, 56, 1178-1271
27. Yan-Sheng Li, Jia-Liang Liao, Shan-Yu Wang, Wei-Hung Chiang, Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons, *Sci Rep.* 2016, 6, 22755
28. S. Bae et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology* 2010, 5, 574-578
29. J. Potts, R. Ruoff, Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications, *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906-3924

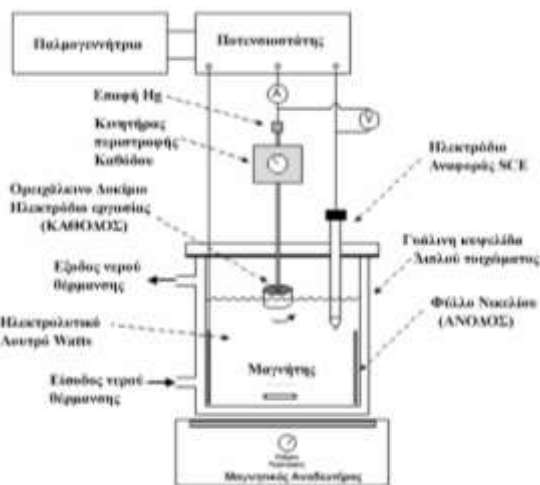
Κεφάλαιο 2^ο : Πειραματική Διαδικασία

2.1 Πειραματική Διάταξη

Η διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτρολυτικές επινικλώσεις στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (σχήμα 2.1) :



(α)



(β)

Σχήμα 2.1 (α) Εργαστηριακή διάταξη για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων και **(β)** αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

Πιο αναλυτικά τα στοιχεία τα οποία την απαρτίζουν είναι τα εξής:

1. Γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί) όγκου ενός λίτρου (1000 mL) με διπλό τοίχωμα διαμέσου των οποίων κυκλοφορεί νερό συγκεκριμένης θερμοκρασίας προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση (σχήμα 2.1)
2. Εξωτερικό κύκλωμα υδρόλουτρου με θερμοστάτη το οποίο θερμαίνει το νερό που κυκλοφορεί στην κυψελίδα σε θερμοκρασία 50 ± 1 °C.
3. Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων:
 - a. Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE): Πρόκειται για την κάθοδο, η οποία βρίσκεται προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικής ανάδευσης που του επιτρέπει να περιστραφεί με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. Η γωνιακή ταχύτητα διατηρήθηκε σταθερή σε όλες τις αποθέσεις ίση με 400 rpm.
 - b. Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE): Χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (Standard Calomel Electrode, SCE), η σύσταση το οποίου είναι $KCl_{\text{κορ}}Hg_2Cl_2 | Hg_2Cl_2 | Hg$ και δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0.24 Volts. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, θεωρείται ότι έχει

μηδενικό δυναμικό, οπότε η τιμή του δυναμικού απόθεσης είναι ουσιαστικά η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

- c. Θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο (Counter electrode, CE): Αποτελεί την άνοδο, όπου στη συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9%, η οποία εφάπτεται με την εσωτερική επιφάνεια της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και το ύψος της είναι περίπου ίσο με το μισό αυτής. Η επιφάνεια της είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή της καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης.
4. Ποτενσιοστάτης τύπου Wenking PGS (Bank Electronic), ο οποίος διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης με κλίματα 0.1mA – 2A.
5. Αμπερόμετρο το οποίο βρίσκεται σε σύνδεση εν σειρά με τον ποτενσιοστάτη και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της έντασης του ρεύματος τροφοδοσίας της κυψελίδας.
6. Γεννήτρια Παλμών, τύπου Keithley. Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών και διπλών τετραγωνικών παλμών, οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Παρέχει δυνατότητα ρύθμισης των χαρακτηριστικών των παλμών, δηλαδή του ύψους, του πλάτους, της συχνότητας και της πολικότητας.
7. Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu και 30% Zn), τα οποία αποτελούν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση της μήτρας νικελίου. Έχουν κυλινδρικό σχήμα διαμέτρου 25mm και συνολικής επιφάνειας 0,049 dm².
8. Ηλεκτρονικό pH-μέτρο ηλεκτροδίου υάλου και θερμοστοιχείο. Το pH και η θερμοκρασία του λουτρού μετρούνταν στην αρχή και το τέλος κάθε ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Το pH του λουτρού ρυθμιζόταν στην τιμή 3,5 και η θερμοκρασία στην τιμή 50 ± 1 °C. Η οποιαδήποτε απόκλιση στην τιμή του pH ρυθμιζόταν με προσθήκη σταγόνων διαλύματος 2M θειϊκού οξέος (H₂SO₄) ή αμμωνίας (NH₃), κατά περίπτωση.
9. Προκειμένου τα νανο-σωματίδια του γραφενίου να διατηρούνται σε αώρηση και σε ομοιογενή διασπορά εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση με γωνιακή ταχύτητα περιστροφής περίπου 200 rpm κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διεργασίας, καθώς και για τουλάχιστον 24 ώρες πριν από την πρώτη απόθεση.

2.2 Συνθήκες παρασκευής καθαρών αποθεμάτων Νικελίου και σύνθετων αποθεμάτων Ni/Graphene

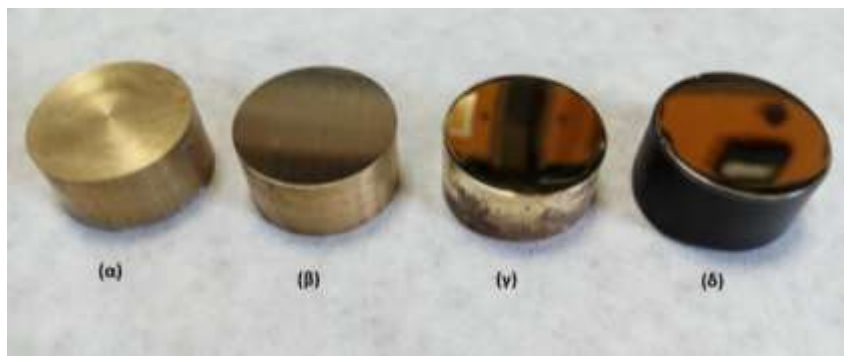
Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας γίνεται αναφορά στην πειραματική διαδικασία ηλεκτρολυτικής παρασκευής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας νικελίου με ενσωματωμένα νανοπετάλια γραφενίου από λουτρό τύπου Watts, απουσία και παρουσία του οργανικού ανιονικού προσθέτου Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου και την εφαρμογή τόσο συνεχούς (direct current-DC), όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (pulse current-PC). Αποθέματα καθαρού νικελίου παρασκευάστηκαν επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, προκειμένου να συγκριθούν με τα σύνθετα αποθέματα.

2.2.1 Προετοιμασία υποστρώματος.

Τα δοκίμια ορείχαλκου πριν χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτοχημική διάταξη πρέπει να υποστούν διαδικασία επεξεργασίας και καθαρισμού και συγκεκριμένα:

1. *Μηχανικός καθαρισμός*, δηλαδή λείανση και στίλβωση της επιφάνειας του δοκιμίου με ειδικούς μάντες και βούρτσες αντίστοιχα. Η διαδικασία αυτή έχει ως στόχο τον περιορισμό της επιταξιακής δράσης του υποστρώματος που λαμβάνει χώρα κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των κρυστάλλων της μήτρας, δηλαδή του νικελίου.
2. *Καθαρισμός με υπερήχους* με στόχο την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που έχουν απομείνει από τις προηγούμενες διαδικασίες. Το δοκίμιο καθαρίζεται για δέκα λεπτά σε λουτρό ακετόνης και για άλλα δέκα σε λουτρό αιθανόλης.
3. *Μόνωση πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας* με θερμοελαστικό πλαστικό, προκειμένου να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια απόθεσης του δοκιμίου.

Όταν ολοκληρωθούν οι παραπάνω διαδικασίες (σχήμα 2.2), η προς επικάλυψη επιφάνεια έχει εμβαδό ίσο με 0,049 dm².



Σχήμα 2.2 Ορείχαλκινα δοκίμια: **(α)** στην ακατέργαστη μορφή, **(β)** έπειτα από λείανση **(γ)** έπειτα από στίλβωση από καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και **(δ)** μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοελαστικό πλαστικό.

2.2.2 Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts (Πίνακας 2.1) χωρίς και με την παρουσία πρόσθετης ουσίας (0 και 0.2 g/L SDS) καθώς και με την απουσία αλλά και παρουσίας της σκόνης γραφενίου (0 και 0.1 g/L) με σταθερή τιμή pH=3.5 και θερμοκρασία 50 ± 1 °C.

Πίνακας 2.1 Σύσταση ηλεκτρολυτικών λουτρών.

Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	330 g/L
NiCl ₂ ·2H ₂ O	35 g/L
H ₃ BO ₃	40 g/L
Graphene	0, 0.1 g/L
SDS	0, 0.2 g/L

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά τύπου Watts αποτελούν τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επινικέλωση. Η ευρεία χρήση τους οφείλεται στο ότι παρέχουν τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, μειώνουν

σημαντικά τον χρόνο παρασκευής της επικάλυψης και αυξάνουν την απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Τα λουτρά αυτά θεωρούνται κατάλληλα για την παρασκευή λείων μεταλλικών επιφανειών [1]. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί πως συχνά οι σκόνες νανοσωματιδίων προ-επεξεργάζονται με διάφορες μεθόδους, προκειμένου να διασπαρθούν σωστά (ρύγχος υπερήχων, λουτρό υπερήχων, άλεση, ανάδευση κλπ). Στη συγκεκριμένη έρευνα, η σκόνη νανοπεταλίων γραφενίου δεν υπέστη καμία προ-επεξεργασία (είτε μηχανική είτε χημική).

2.2.3 Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενσωματωμένα νανοπετάλια γραφενίου με και χωρίς πρόσθετη οργανική ουσία παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Στις επικαλύψεις συνεχούς ρεύματος μόνο μια παράμετρος μπορεί να μεταβληθεί και αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος (I/A) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (A/cm^2), δηλαδή της καθόδου:

$$J = \frac{I}{A} \quad (\text{εξ. 2.1})$$

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος εισαγάγει στη μελέτη του φαινομένου διάφορες παραμέτρους:

1. Η πυκνότητα του ρεύματος (J_p : peak current density) κατά την εφαρμογή του παλμού
2. Ο χρόνος επιβολής του παλμού (T_{on}), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση
3. Ο χρόνος διακοπής του παλμού (T_{off}), κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης
4. Η περίοδος του παλμού, T

$$T = T_{on} + T_{off}$$

5. Η συχνότητα του παλμού, ν (Hz), όπου:

$$\nu = \frac{1}{T}$$

6. Το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού duty cycle % (κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$dc\% = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$$

7. Η μέση πυκνότητα του ρεύματος:

$$J_{ave} = \frac{J_p * T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = J_p * dc\%$$

Οι παλμοί μεταβαλλόντουσαν μεταξύ των τιμών τάσεων -0.44V και -1.26V και το πλάτος των τετραγωνικών παλμών μεταβλήθηκε μεταξύ των τιμών $T_{on}=0.5\text{msec} - 5000\text{msec}$ και $T_{off}=0.5\text{msec} - 5000\text{msec}$. Οι συχνότητες του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος είχαν τις τιμές 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz, ενώ το duty cycle ήταν σε κάθε περίπτωση σταθερό και ίσο με 50%. Έτσι, μελετήθηκε η επίδραση της συχνότητας του παλμού. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Αποθέματα καθαρού νικελίου παρασκευάστηκαν, επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες παρουσία και απουσία προσθέτου προκειμένου να συγκριθούν οι ιδιότητες τους με αυτές των συνθέτων. Οι συνθήκες παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

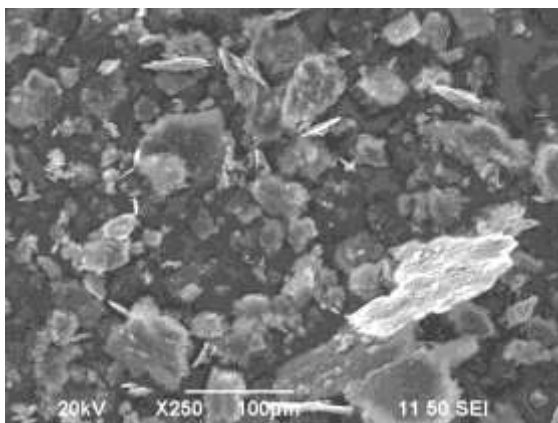
Πίνακας 2.2 Συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
pH	3.5
Θερμοκρασία	$51 \pm 1^\circ\text{C}$
Υπόστρωμα	Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm
Γωνιακή ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)	400 rpm
Πυκνότητα ρεύματος (J_p)	5 A/dm ²
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC)
Duty cycle (d.c = $T_{on}/(T_{on}+T_{off})$)	50%
Συχνότητα παλμών (ν)	0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz
Γωνιακή ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης λουτρού	200 rpm

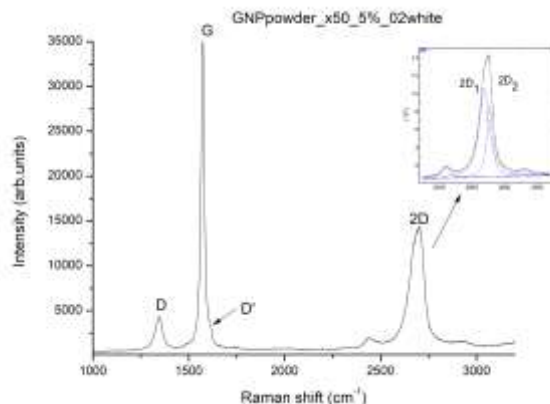
2.2.4 Ενισχυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων

Η σκόνη των νανοπεταλίων (nanoplatelets) ελήφθη από την εταιρεία Xiamen Knano Graphene Technology Co., Ltd και στη συνέχεια υπέστη επεξεργασία από τους ερευνητές A. Dichiara, και Jinbo Bai στο εργαστήριο MSSMat στο ίδρυμα Ecole Centrale Paris. Πιο συγκεκριμένα καθαρίστηκε με θερμική ανόπτηση στους 500 °C, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων άμορφου άνθρακα.

Τα σωματίδια χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman, προκειμένου να προσδιοριστεί η χημική σύσταση και η ομοιογένειά τους. Το φάσμα που καταγράφηκε φαίνεται στην εικόνα 2.4(β). Όπως φαίνεται ο λόγος I_G/I_D είναι μεγαλύτερος από 1, γεγονός που συνδέεται με τον υψηλό βαθμό γραφίτιοποίησης της σκόνης, ενώ η αιχμηρή G κορυφή μπορεί να αποδοθεί στην ανόπτηση που έχει προηγηθεί. [2]



(α)

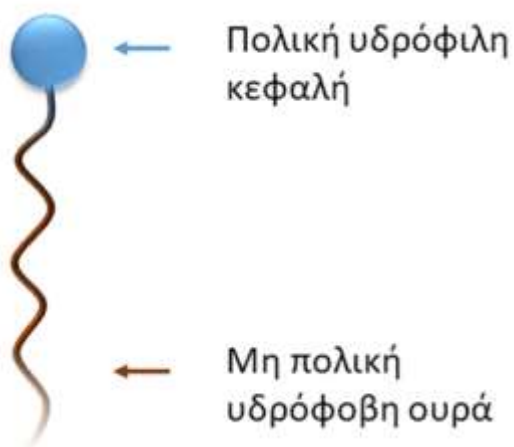


(β)

Σχήμα 2.3 (α) Μορφολογία με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM και (β) φάσμα Raman της σκόνης γραφενίου.

2.2.5 Επιφανειοδραστικές ουσίες

Επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές ουσίες ονομάζονται οι ενώσεις οι οποίες όταν διαλύονται σε ένα υγρό ή σε ένα σύστημα δύο φάσεων προσροφώνται στην επιφάνεια διαχωρισμού των δύο φάσεων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η μεταξύ τους επιφανειακή τάση. Αποτελούνται από αμφίφιλες ενώσεις που έχουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο μέρος (σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση επιφανειοδραστικού μορίου [6].

Ένα παράδειγμα του τρόπου δράσης τους είναι το εξής: Σε ένα σύστημα δύο μη αναμίξιμων υγρών, όπως το νερό και το λάδι, τα επιφανειοδραστικά μόρια λόγω των χαρακτηριστικών των οποίων περιεγράφηκαν παραπάνω προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να περικυκλώνουν το λάδι και να το εγκλωβίσουν στο εσωτερικό τους σχηματίζοντας «μικκύλια». Έτσι με την κατάλληλη προσθήκη ενέργειας στο διάλυμα, τα μικκύλια διασπείρονται στο νερό, κάτι το οποίο δεν ήταν δυνατό για το λάδι προηγουμένως. Το σύστημα που προκύπτει ονομάζεται «γαλάκτωμα».

Βρίσκουν πεδίο εφαρμογής από την οικιακή χρήση όπως σαπούνια και απορρυπαντικά, μέχρι καλλυντικά και σε ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων.

Οι ενώσεις αυτές είναι δυνατόν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την πολικότητα της υδρόφιλης κεφαλής σε [3]:

1. *Ανιονικές*, οι οποίες έχουν ανιονικές χαρακτηριστικές ομάδες στην κεφαλή, όπως θειικές, φωσφορικές, καρβοξυλομάδες, καθώς και αλκαλικά μέταλλα.
2. *Κατιονικές*, οι οποίες έχουν κατιονικές χαρακτηριστικές ομάδες στην κεφαλή, όπως τεταρτοταγείς αμίνες, λιπαρά αμμωνιακά άλατα και ιόντα αλογόνων.
3. *Αμφιτεροϊονικές*, (Zwitterionic) οι οποίες έχουν και ανιονικά και κατιονικά κέντρα στο ίδιο μόριο όπως φωσφολιπίδια και αμινοξέα. Σε πολλές ενώσεις η συμπεριφορά αυτή εκφράζεται με τη μεταβολή του pH.
4. *Μη Ιονικές*, οι οποίες δεν είναι φορτισμένες, όπως αλκοόλες, φαινόλες εστέρες, αιθέρες και αμίδια.

Στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου - νανοπεταλίων γραφενίου έγινε η χρήση της ανιονικής τασιενεργής ουσίας Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) με την προσδοκία της καλύτερης διασποράς των νανοσωματιδίων στο διάλυμα, πράγμα που θα έχει ως αποτέλεσμα την ομοιογενή απόθεσή τους στην τελική επικάλυψη και την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων. Επιπλέον, στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις πολύ συχνά συναντάται και η χρήση του κατιονικού επιφανειοδραστικού Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB). [4,5]

2.3 Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

1. Νικόλαος Σ. Σπυρέλλης, *Τεχνολογία επιμεταλλώσεων*, ΕΜΠ 1997, σελ. 138-139.
2. Mark Wall, *The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness*, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA 2011.
3. Jean-Louis Salager, *SURFACTANTS Types and Uses*, FIRP BOOKLET # E300-A, University of the Andes, Merida-Venezuela 2002, 3-5.
4. H.S.Maharana, A.Basu, Evolution and structure-property correlation of CTAB assisted high hardness electrodeposited Cu-ZrO₂ nano-cone arrays, *Surface and Coatings Technology* 2017, 310, 148-156.
5. Wanmiao Gu et al., Improving zinc electrodeposition in ammoniacal electrolytes with the saturated dissolved methyltrioctylammonium chloride, *Hydrometallurgy* 2018, 175, 43-51
6. Ιστοσελίδα <http://www.bristol.ac.uk/chemistry/research/eastoe/what-are-surfactants/> (προσπελάστηκε 2/2018)

Κεφάλαιο 3^ο: Μελέτη συν-απόθεσης Ni/Graphene

3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποθεμάτων

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η δομή, η σύσταση και οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων είναι οι ακόλουθες:

1. Ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού και εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου σε απλά και σύνθετα αποθέματα, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).
2. Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη χρήση της τεχνικής EDS εκτελώντας χαρτογράφηση (mapping).
3. Τα νανοπετάλια γραφενίου καθώς και οι επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων μελετήθηκαν με Φασματοσκοπία Micro Raman.
4. Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Vickers σε κάθετη τομή, σε μικροσκληρόμετρο προσαρμοσμένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.
5. Η μελέτη της συμπεριφοράς των αποθεμάτων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, καθώς και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής ball-on-disk. Στη συνέχεια ακολούθησε μελέτη της επιφάνειας ολίσθησης των δοκιμίων και του αντίπαλου σώματος με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.
6. Προφίλομέτρηση της επιφάνειας ολίσθησης, με τη χρήση προφιλόμετρου τύπου laser, προσδιορίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς, τόσο των απλών όσο και των σύνθετων επικαλύψεων.

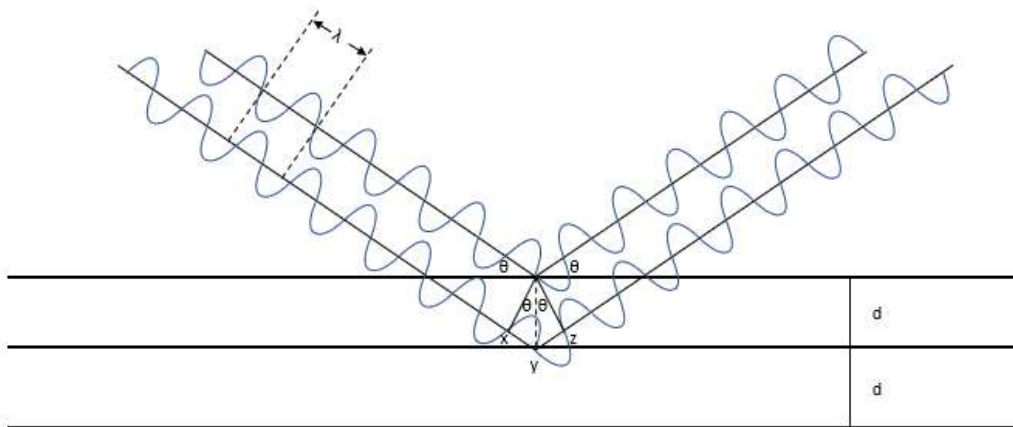
3.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

3.2.1 Θεωρία – Νόμος του Bragg

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X (σχήμα 3.1), γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των αποστάσεων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg :

$$n\lambda = 2d * \sin\theta \quad (\text{εξ. 3.1})$$

Οπού n : ακέραιος αριθμός, απαραίτητη συνθήκη για να λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της περίθλασης, αλλιώς η συμβολή των κυμάτων θα είναι καταστρεπτική. [1]

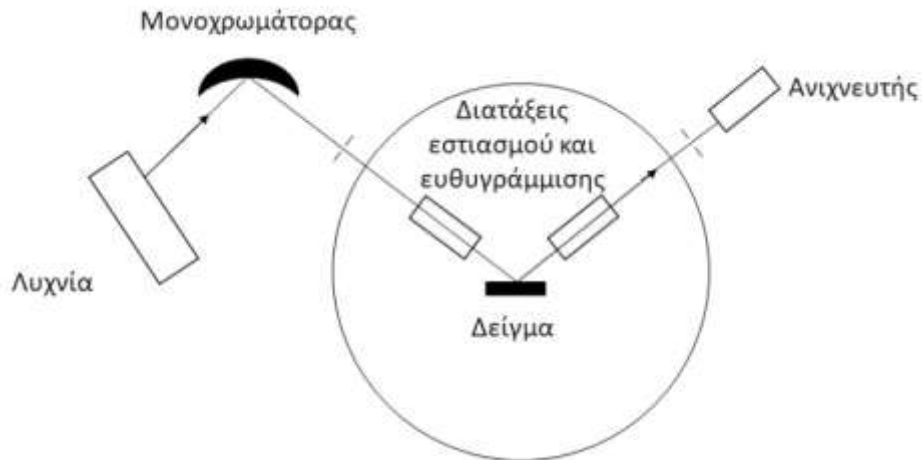


Σχήμα 3.1 Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [1].

Μέσω του προσδιορισμού των αποστάσεων d των κρυσταλλικών επιπέδων που είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

3.2.2 Οργανολογία της περίθλασης των ακτίνων X

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μια τυπική οργανολογία διάταξης περίθλασης ακτίνων X (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2 Οργανολογία περιθλασίμετρου ακτίνων X [1].

Η πηγή είναι ένας σωλήνας ακτίνων X, ο οποίος μπορεί να είναι από μέταλλα όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag και Mo. ενώ η Kathodos είναι συνήθως νήμα W [3]. Η ακτινοβολία X που παράγεται διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, ο οποίος συνήθως αποτελείται από κρυσταλλικό γραφίτη. Στη συνέχεια η μονοχρωματική ακτινοβολία που προκύπτει διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης πριν πέσει στο δείγμα. Το δείγμα, το οποίο μπορεί να είναι κονιοποιημένο σε μορφή λεπτής και ομοιογενούς σκόνης, και ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό την καταγραφή των τυχαίων προσανατολισμένων κρυστάλλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όταν η ακτινοβολία προσπίπτει σε αυτό, οι κρυσταλλίτες να είναι κατάλληλα προσανατολισμένοι, ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη Bragg (εξ. 3.1). Τέλος, η ακτινοβολία η οποία περιθλάται πέφτει πάνω στον ανιχνευτή (απαριθμητής σπινθυρισμού, ανιχνευτής στερεάς κατάστασης) ο οποίος περιστρέφεται με διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ σε σχέση με το δείγμα. [1]

Η συσκευή περίθλασης ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι η D8 Advance της εταιρείας Bruker (σχήμα 3.3), όπου χρησιμοποιείται άνοδος Cu δίνοντας μονοχρωματική ακτινοβολία $K\alpha$ $\lambda=1.54178\text{\AA}$ με συνθήκες λειτουργίας 40kV και 40mA. Τα περιθλασιογραφήματα (ή ακτινογραφήματα) των ακτίνων-X καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από 10 ως 135°, με βήμα σάρωσης 0.1 μοίρες / s και χρόνο μέτρησης 1s ανά βήμα.



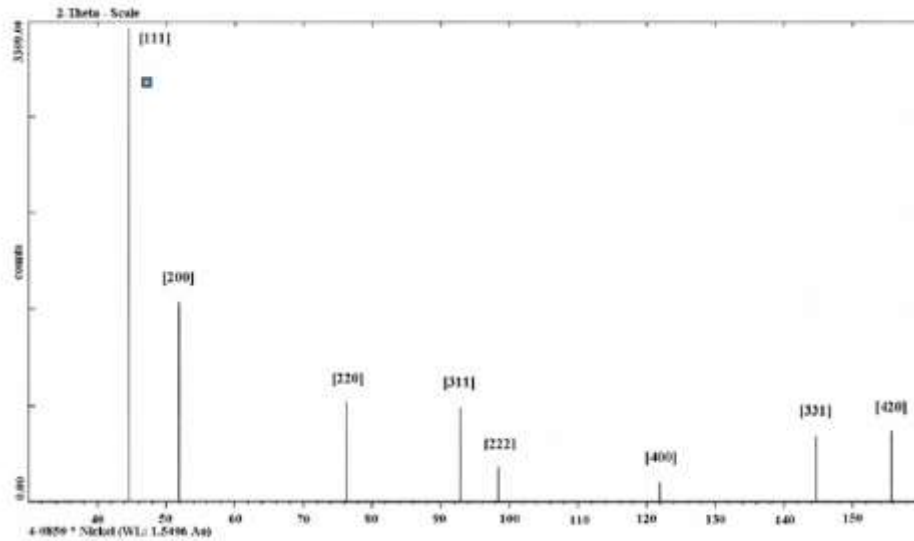
Σχήμα 3.3 Συσκευή Xrd, Bruker, D8 Advance.

3.2.3 Προσδιορισμός της Ποιότητας του Εκλεκτικού Προσανατολισμού των Κρυσταλλιτών των Αποθεμάτων Νικελίου

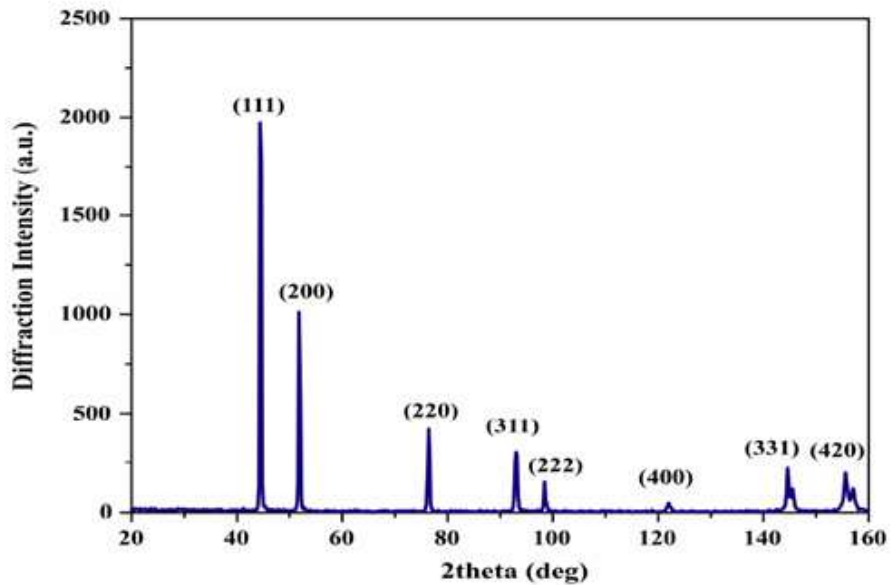
Τα δεδομένα που εξάγονται από τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X είναι τα διαγράμματα των σχετικών εντάσεων των περιθλόμενων ακτίνων συναρτήσει της γωνίας θ . Εάν μία κρυσταλλική ένωση μετατραπεί σε μορφή σκόνης με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό, αντιστοιχεί για συγκεκριμένο μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας λ , ένα καθορισμένο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Αυτή είναι η *πρότυπη* μορφή μίας κρυσταλλικής ένωσης.

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα αναφοράς για το νικέλιο, το οποίο λήφθηκε από τη βάση δεδομένων του περιθλασιμέτρου Bruker. Στο διάγραμμα αυτό εμφανίζονται οι 8 πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης του νικελίου, οι οποίες όπως αναφέρθηκε είναι χαρακτηριστικές του μετάλλου και αποτελούν το μέτρο σύγκρισης για τις μετρήσεις που έγιναν σε πρότυπο δείγμα σκόνης νικελίου, καθώς και για τα σύνθετα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν.

Το πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου τυχαίου προσανατολισμού το οποίο χρησιμοποιήθηκε συνίσταται από κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δοκιμίων. Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του πρότυπου δοκιμίου όπως μετρήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με αργό βήμα, προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατιστική απόκλιση των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3.4 Διάγραμμα αναφοράς Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών από την βάση δεδομένων του περιθλασιμέτρου.



Σχήμα 3.5 Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών.

Προκειμένου να γίνει δυνατός ο υπολογισμός του εκλεκτικού προσδιορισμού των επικαλύψεων των οποίων παρασκευάστηκαν χρησιμοποιείται η «μέθοδος των ανηγμένων εντάσεων», R_{hkl} , υπολογίζεται δηλαδή το σύνολο των λόγων των εντάσεων που προέκυψαν από τη μέτρηση ως προς των αντίστοιχων της πρότυπης ένωσης για κάθε κορυφή ξεχωριστά [2]:

$$R_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \quad (\text{εξ. 3.2})$$

όπου

I_{hkl} : οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων

I_{hkl}^0 : οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης του υλικού, τυχαία προσανατολισμένο

Το σύνολο των ανηγμένων εντάσεων (R_{hkl}), το οποίο λαμβάνεται από τη σύγκριση του διαγράμματος του υπό εξέταση δείγματος με το διάγραμμα αναφοράς, επιτρέπει τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών του υλικού. Ο προσανατολισμός αυτός αντιστοιχεί στη γραμμή περίθλασης με τη μέγιστη ανηγμένη ένταση (R_{hkl}^{max}), η οποία αποτελεί μέτρο του όγκου του υλικού που είναι προσανατολισμένο προς την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. [2]

Ο επικρατών εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός κάθε δείγματος προσδιορίζεται με τη μέθοδο του *σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού*, $RTC_{(hkl)}$ (relative texture coefficient) [2]:

$$RTC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}} \times 100\% \quad (\text{εξ. 3.3})$$

όπου:

$I_{s(hkl)}$: οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων

$I_{p(hkl)}$: είναι οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών περίθλασης ενός τυχαία προσανατολισμένου πρότυπου δοκιμίου σκόνης, που μετράται στις ίδιες συνθήκες

n : Ο αριθμός των ανιχνεύσιμων κορυφών του ακτινοδιαγράμματος

Έτσι, η σχέση 3.3 παίρνει την μορφή [2]:

$$RTC_{(hkl)} = \frac{R_{hkl}}{\sum_{i=1}^n R_{hkl}} \times 100\% \quad (\text{εξ. 3.4})$$

Τέλος, για την εκτίμηση του μεγέθους σωματιδίων από δεδομένα XRD μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλασική εξίσωση Scherrer [2]:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{εξ. 3.5})$$

όπου:

D το μέγεθος σωματιδίων

0.9 : αδιάστατη σταθερά γνωστή ως σταθερά σχήματος ή σταθερά Scherrer

λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

B : το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (Full width at half maximum, FWHM)

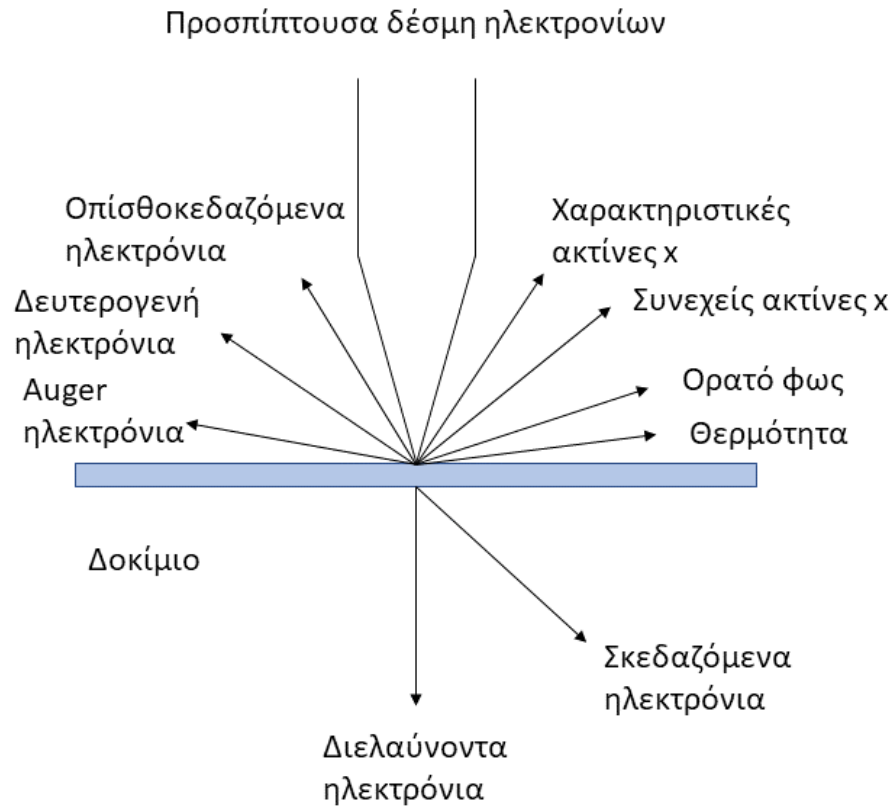
3.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDAX)

3.3.1 Θεωρητικό μέρος

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electrode Microscopy, SEM) αποτελεί μία από τις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής των περισσοτέρων υλικών. Η ανάγκη για την εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου στις αρχές της δεκαετίας του 30 οδήγησε στην ανακάλυψη και την εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Τα μικροσκόπια αυτά ξεπέρασαν τους περιορισμούς που είχαν τα οπτικά μικροσκόπια ως προς τη μεγεθυντική ικανότητα τους. Πιο συγκεκριμένα, τα οπτικά μικροσκόπια είναι δυνατά να μεγεθύνουν έως 1000x, ενώ τα ηλεκτρονικά έως 10.000x.

Στο πεδίο εφαρμογών τους ανήκουν η εξέταση μιας μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων όπως βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί χρησιμοποιώντας δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας έναντι των οπτικών, τα οποία χρησιμοποιούν φως. Η μεγαλύτερη μεγεθυντική ικανότητα που παρουσιάζουν ερμηνεύεται από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής φύσης τους μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια σε σύγκριση με το ορατό φως. Η διείδυση της δέσμης εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία εμπεριέχονται σε αυτή, τη διάμετρό της, την ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων, καθώς και τον μέσο ατομικό αριθμό του δείγματος. Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης με την επιφάνεια του δείγματος στο οποίο προσπίπτει λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα, τα οποία μας δίνουν μία πληθώρα πληροφοριών (σχήμα 3.6) [3].



Σχήμα 3.6 Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης [3].

Πολλά από τα φαινόμενα αυτά με χρήση των κατάλληλων ανιχνευτών μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τη σύσταση της επιφάνειας.

Κατά την ελαστική σκέδαση τα ηλεκτρόνια τα οποία συγκρούονται με άτομα (ειδικά με μεγάλου μεγέθους) συγκρατούν το 50% με 80% της αρχικής τους ενέργειας και σκεδαζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Όσα από αυτά σκεδαζονται με γωνία 180° καλούνται *οπισθοσκεδαζόμενα* (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό τους είναι άμεσα εξαρτώμενο από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου του οποίου εκπέμπονται. Έτσι π.χ. για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6%, ενώ για τα βαρύτερα ~60%. Έτσι, είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες για την στοιχειακή σύσταση του δείγματος, καθώς τα βαρύτερα στοιχεία φαίνονται πιο φωτεινά. Η ανίχνευση τους μπορεί να γίνει με ημιαγωγό σχήματος donut, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο. Ο αγωγός αυτός έχει την ιδιότητα να μετράει τους κτύπους των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή, οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων που εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα [3].

Κατά την μη ελαστική σκέδαση εκπέμπονται μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία δεν ανιχνεύονται και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προκύπτουν όταν τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, με αποτέλεσμα ορισμένα από αυτά τα οποία είναι χαλαρά συνδεδεμένα να το εγκαταλείψουν.

Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο είναι ικανό να παραγάγει αρκετά δευτερογενή. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο καθίστανται χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας αυτού. Επιπλέον, μπορούν να παραχθούν κατά την εκτόξευση της οπισθοσκεδαζουσας δέσμης. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από την εκπομπή λόγω της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτό σημαίνει ότι όταν εμφανίζεται έντονα το ένα φαινόμενο, εμφανίζεται και το άλλο. Για αυτό το λόγο, οι εικόνες των δευτεροταγών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ. Για την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων πρέπει αρχικά να γίνει η «συλλογή» τους, η οποία επιτυγχάνεται με ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό το οποίο βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και τα έλκει προς αυτό. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα [3].

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται μη ελαστικά έχουν μειωμένη ενέργεια. Ένα μέρος έως το σύνολο της υπόλοιπης ενέργειας εκπέμπεται ως ακτίνες X (Bremsstrahlung). Έτσι, η ενέργεια της ακτινοβολίας αυτής εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου και το *συνεχές φάσμα* που προκύπτει δεν αποτελεί χαρακτηριστικό του στοιχείου.

Ακτίνες X όμως, μπορούν να δημιουργηθούν και κατά τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από μία υψηλότερα ενεργειακή στοιβάδα (εξωτερική) σε χαμηλότερη (εσωτερική). Αυτό συμβαίνει όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα προκειμένου να αναπληρωθεί το κενό. Αυτή η ενέργεια αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του ατόμου, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική ανάλυση της επιφάνειας. Η ανίχνευση των ακτίνων X γίνεται με τη χρήση ενός κρυστάλλου πυριτίου, ο οποίος έχει την ικανότητα να αλλάζει την αντίσταση του ανάλογα με την ενέργειά τους. Επιπλέον, μπορεί να υπολογίσει τη θέση των ατόμων προέλευσης και να δημιουργήσει ένα χάρτη ακτίνων X.

Τέλος, τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδο τους από το δείγμα [3].

3.3.2 Οργανολογία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

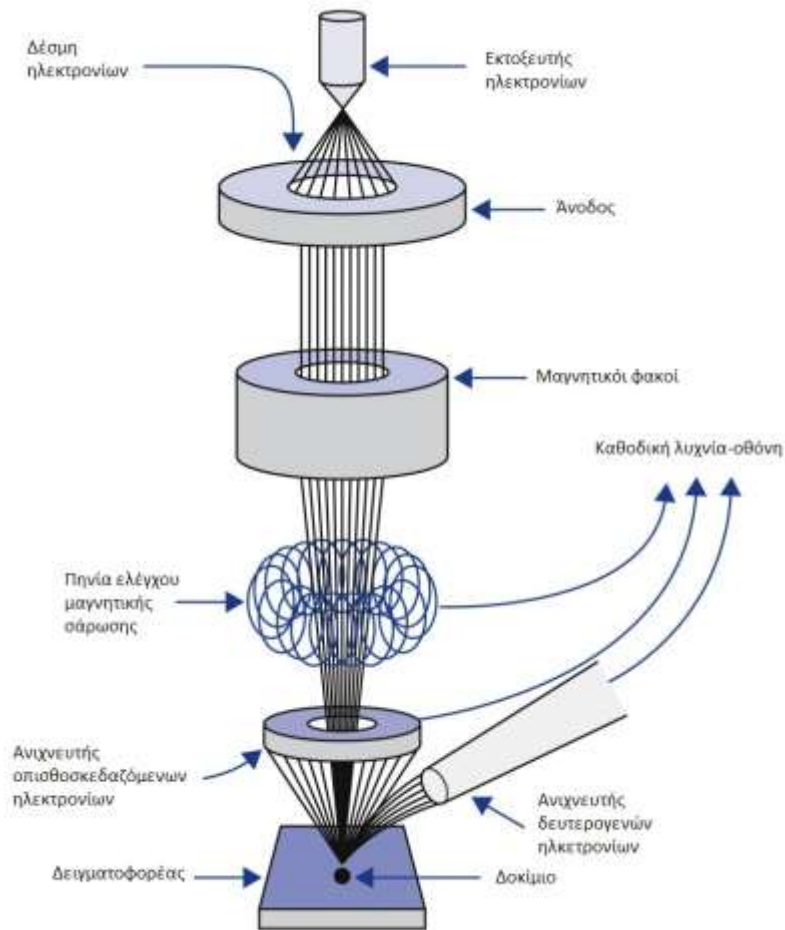
Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού (σχήμα 3.7). Η λειτουργία του έχει ως εξής [3]:

1. Αρχικά σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Στη συνέχεια η δέσμη διαπερνά έναν συνδυασμό μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης με αποτέλεσμα να αποκτήσει μία εστιασμένη μονοχρωματική μορφή.

3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης – δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται και επιταχύνονται προς την άνοδο. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται *κορεσμός του νήματος* (filament saturation). Εάν το ρεύμα ξεπεράσει αυτήν την τιμή, το νήμα εξαχνώνεται. Αυτό όμως συμβαίνει ακόμα και στο σημείο κορεσμού με χαμηλότερους ρυθμούς, επομένως το νήμα έχει περιορισμένη διάρκεια ζωής [3].

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς του φακού καθορίζει τη διάμετρο της δέσμης. Η δέσμη συνεχίζει να εστιάζεται από ηλεκτρονικούς φακούς μέχρις ότου να φτάσει το δείγμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση του δείγματος από τους φακούς τόσο μειώνεται η ανάλυση και αυξάνεται το βάθος πεδίου της απεικόνισης [3].



Σχήμα 3.7 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [3].

Όλη η διάταξη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό ώστε να μην συγκρούεται η δέσμη ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα και να μπορεί να παραμείνει σταθερή. Έχει συνήθως τιμές της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa [3].

Οι ανιχνευτές ο οποίοι χρησιμοποιούνται συνήθως είναι οι [3]:

1. Ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD)
2. Ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD)
3. Ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED)
4. Ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
5. Ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi) για την ενεργειακή διασπορά ακτίνων x (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

Πρέπει να σημειωθεί ότι όλοι οι ανιχνευτές παρουσιάζουν θερμική απώλεια ρεύματος και για αυτό το λόγο πρέπει να ψύχονται με υγρό άζωτο.

Ένα από τα πλεονεκτήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι η ελάχιστη προετοιμασία που χρειάζονται τα προς εξέταση δείγματα. Πρέπει, όμως, να έχουν καθαριστεί σωστά έτσι ώστε να μην έχουν ούτε ξένα σώματα, ούτε υπολείμματα προϊόντων καθαρισμού. Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης η επιφάνεια φορτιστεί, τότε παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής των δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί είτε με τη χρήση ανιχνευτού για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, είτε με τη χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Τα στρώματα αυτά συνήθως αποτελούνται από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο και το πάχος τους πρέπει να είναι (από μερικά Å έως μερικά nm) όσο χρειάζεται για να δημιουργηθεί ένα αγώγιμο μονοπάτι και ταυτόχρονα να μην καλύπτει τις λεπτομέρειες. [3]

Η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι η το μοντέλο QUANTA 200, της εταιρείας Fei με δυνατότητα εστίασης 3.5nm, και ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDX (σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8 Συσκευή SEM και EDX, της εταιρείας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200.

Δεν απαιτήθηκε μεταλλογραφική προετοιμασία των δειγμάτων ή επιχρύσωση, καθώς τα υμένια αποτελούνται από αγώγιμα υλικά. Αρχικά, εξασφαλίστηκε κενό στη διάταξη και έπειτα έγινε μελέτη της επιφάνειας των δειγμάτων σε διάφορες μεγεθύνσεις από 50x έως 8000x. Τέλος, έγινε στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot on analysis) της επιφάνειας των δειγμάτων.

3.4 Φασματοσκοπία Raman

3.4.1 Θεωρία - Σκέδαση Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes

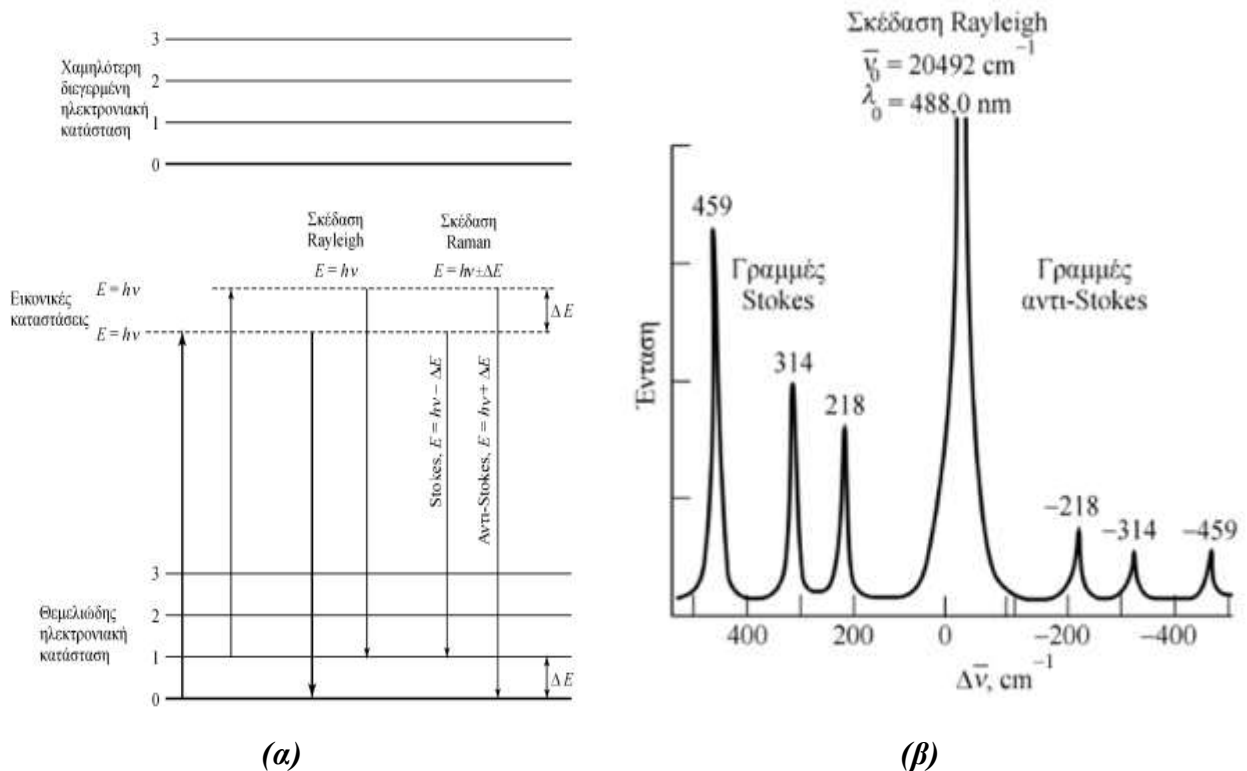
Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας (συνήθως της περιοχής του ορατού φωτός) πάνω στα μόρια του προς εξέταση δείγματος. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει διαφορετικό μήκος κύματος σε σχέση με την προσπίπτουσα (μη ελαστική σκέδαση) και η μεταβολή αυτή είναι

χαρακτηριστική ως προς την ταυτότητα των μορίων, λόγω της διέγερσης των δονητικών τους επιπέδων. Οι δονήσεις που προκαλούνται έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στην πόλωση των μορίων. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman, για το οποίο τιμήθηκε το 1931 με το βραβείο Νόμπελ φυσικής.

Επειδή ένα πολύ μικρό κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (περίπου το 0,01%), ουσιαστικά αποδίδει την σκέδαση Raman, η οποία μετριέται σε γωνία συνήθως 90°, είναι απαραίτητη η χρήση ισχυρών πηγών λέιζερ ορατής ή εγγύς υπέρυθρης μονοχρωματικής ακτινοβολίας για τη διέγερση του δείγματος.

Όταν η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μειώνεται (μεγαλύτερο μήκος κύματος) η σκέδαση ονομάζεται σκέδαση Stokes, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ονομάζεται σκέδαση anti-Stokes (σχήμα 3.9α). Η σκέδαση anti-Stokes πραγματοποιείται όταν τα μόρια του αναλυτή βρίσκονται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση, πράγμα που συμβαίνει όταν το δείγμα βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ελαστική σκέδαση ονομάζεται σκέδαση Rayleigh.

Τα φάσματα που καταγράφονται έχουν την εξής μορφή: Στο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εμφανίζεται η υψηλότερη κορυφή της σκέδασης Rayleigh, η οποία διαχωρίζει την περιοχή σκέδασης Stokes, όσο το μήκος κύματος αυξάνεται από την περιοχή σκέδασης, anti-Stokes, όσο το μήκος κύματος μειώνεται. Για κάθε μία κορυφή στην περιοχή stokes αντιστοιχεί μία στην περιοχή anti-Stokes συμμετρικά ως προς την κορυφή Rayleigh, με διαφορετικές όμως εντάσεις μεταξύ τους (σχήμα 3.9(β)).

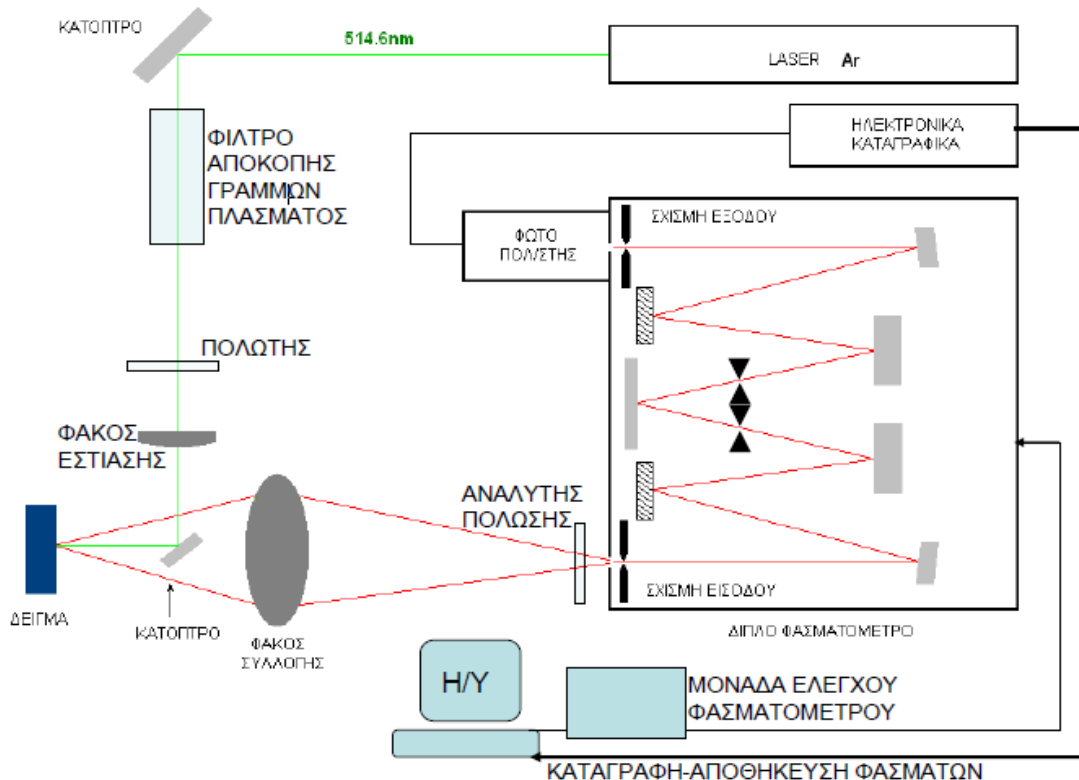


Σχήμα 3.9 (α) Ενεργειακά διαγράμματα των σκεδάσεων Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes και (β) φάσμα Raman τετραχλωράνθρακα CCl_4 [3].

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας Raman αποτελεί το γεγονός ότι είναι δυνατό να αναλύσει δείγματα σε υγρή μορφή, καθώς τα μόρια του νερού παρουσιάζουν ελάχιστη σκέδαση Raman. Χωρίς την παρεμβολή του διαλύτη είναι δυνατόν να αναλυθούν βιολογικά και ανόργανα συστήματα.

3.4.2 Οργανολογία

Η οργανολογία της φασματοσκοπίας Raman παρουσιάζεται στο σχήμα 3.10:



Σχήμα 3.10 Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [4].

Η πηγή λέιζερ (όπως λέιζερ ιόντων Ar^+) εκπέμπει ακτινοβολία με ρυθμιζόμενο μήκος κύματος, η οποία διέρχεται πρώτα από ένα μικρό μονοχρωμάτορα που αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του λέιζερ. Στη συνέχεια, περνά από ένα στοιχείο καθορισμού πόλωσης (πολωτής ή περιστροφέας πόλωσης) και έναν φακό εστίασης, ο οποίος εστιάζει τη δέσμη -η οποία με τη βοήθεια ενός κατόπτρου- καταλήγει στο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από έναν «φακό συλλογής», οδηγείται σε έναν δεύτερο πολωτή και καταλήγει στο φασματόμετρο (μονός/διπλός μονοχρωμάτορας). Εντός του φασματόμετρου η ακτινοβολία αναλύεται και ανιχνεύεται μέσω ενός φωτοπολλαπλασιαστή που βρίσκεται στη σχισμή εξόδου. Ο φωτοπολλαπλασιαστής βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συστήματος ψύξης, ώστε να λειτουργεί σε θερμοκρασία $-10^{\circ}C$, με αποτέλεσμα να έχει χαμηλό ρεύμα σκότους (~15 counts

per seconds = παλμοί το δευτερόλεπτο). Το ηλεκτρικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή οδηγείται σε μια συστοιχία ηλεκτρονικών μονάδων και τα δεδομένα που προκύπτουν καταλήγουν σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι παράλληλα υπεύθυνος για τον έλεγχο του φασματόμετρου [4].

Μία παραλλαγή αυτής της τεχνικής αποτελεί η φασματοσκοπία *micro-Raman*, στην οποία το φασματόμετρο διαθέτει ενσωματωμένο ένα οπτικό μικροσκόπιο. Στην περίπτωση αυτή ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, ο οποίος εστιάζει την δέσμη λέιζερ λειτουργεί και ταυτόχρονα ως φακός συλλογής. Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει αυτή η μέθοδος αποτελούν η δυνατότητα ανάλυσης μικροσκοπικών δειγμάτων, αλλά και συγκεκριμένων μικροσκοπικών περιοχών μεγαλύτερων δειγμάτων, η μεγάλη απόδοση ανίχνευσης και ο εξαιρετικός λόγος σήματος/θορύβου [4].

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε συσκευή *micro Raman* της εταιρείας *Renishaw* μοντέλου *Invia-Reflex*. Πρέπει να σημειωθεί πως το μήκος κύματος της δέσμης laser που χρησιμοποιήθηκε για την εργασία αυτή είχε τιμή ίση $\lambda=532\text{nm}$.



Σχήμα 3.11 Φασματόμετρο *Raman*, *Renishaw Invia-Reflex*.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η ακτίνα του λέιζερ εστιάζει σε ένα σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω ενός 50x ή 100x φακού με τελική ισχύ λέιζερ κάτω των 0,3 mW. Αυτό συμβαίνει με σκοπό να αποφευχθούν τοπικές θερμάνσεις και μεταπτώσεις φάσεων. Η ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτίνας παρουσιάστηκε σε 250mm εστιακό μήκος φασματόμετρου, με φράγμα περίθλασης 1800 γραμμές/mm και ανιχνευτή υψηλής ευαισθησίας CCD. Στα διαγράμματα που παραλαμβάνονται, ο άξονας x είναι η μετατόπιση κατά *Raman* και ο άξονας των y η ένταση των κορυφών.

3.5 Μικροσκληρομέτρηση

Η μικροσκληρομέτρηση είναι μια καταστρεπτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της σκληρότητας της επιφάνειας ενός υλικού. Ως *σκληρότητα* ορίζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη κατά την προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της

επιφάνειάς της. Η παραμόρφωση αυτή μπορεί να γίνεται με διάφορους τρόπους όπως μηχανική τριβή, διείδυση, κοπή και δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών «εισαγωγέων» (intenders). Κατά την συγκεκριμένη τεχνική εισαγωγέας, ο οποίος αποτελείται από κάποιο σκληρό υλικό διεισδύει στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού με συγκεκριμένη δύναμη και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια μετράται το μήκος, το βάθος ή το πλάτος του αποτυπώματος του εισαγωγέα στην επιφάνεια αυτή. Ο εισαγωγέας που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη έχει πυραμιδική με τετραγωνική βάση δομή (μέθοδος Vickers) [2].

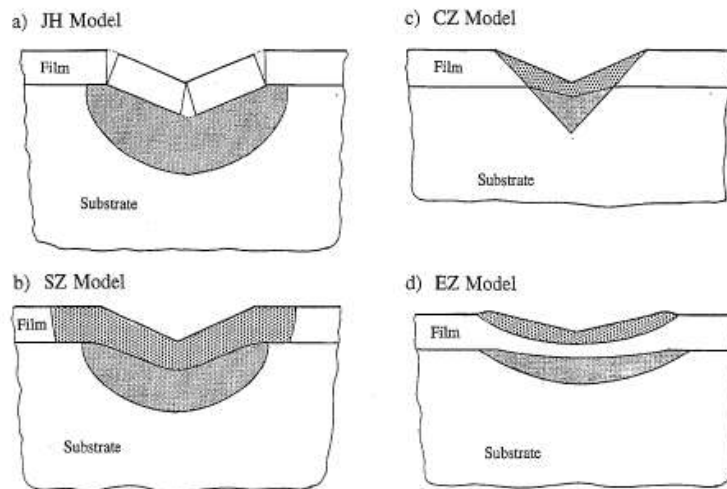
Ο προσδιορισμός του βάθους διείδυσης του εισαγωγέα πραγματοποιείται με τη βοήθεια οπτικών μικροσκοπίων, μέσω των οποίων προσδιορίζεται το ακριβές σημείο της επιφάνειας του δείγματος στο οποίο πρόκειται να γίνει η μέτρηση. Επιπλέον ειδικές διατάξεις χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να εφαρμοσθεί προκειμένου να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα (σχήμα 3.12). Στην περίπτωση αυτή η *σκληρότητα (H)* ορίζεται από το λόγο της δύναμης-πίεσης (*P*) που ασκεί ο εισαγωγέας προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (*M*). Αν η *P* μετριέται σε *kp* και η *M* σε *mm²*, η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο (εξ. 3.6) [2]:

$$H = \frac{P}{M} \left(\frac{kp}{mm^2} \right) \text{ ή } GPa \quad (\text{εξ. 3.6})$$

Έτσι το αποτύπωμα κεφαλής διαμαντιού με γωνία κορυφής $\alpha=134^\circ$ έχει σχήμα τετραγώνου και μέσω της μεθόδου Vickers υπολογίζεται το εμβαδόν του μέσω του οποίου μπορεί να υπολογιστεί η σκληρότητα από την εξής σχέση (εξ. 3.7) [2]:

$$M = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} (mm^2) \quad (\text{εξ. 3.7})$$

Όπου *d*: η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος (σε mm).



Σχήμα 3.12 Απεικόνιση πλαστικά παραμορφωμένων περιοχών σύμφωνα με τα μοντέλα των (a)Johnson-Hogmark, (b)Burnnet-Page,(c) Fabes et al.,(d) Chechenin et al [5].

Η σκληρότητα Vickers συνήθως αναφέρεται ως μικροσκληρότητα όταν η δύναμη που εξασκείται είναι στην περιοχή 10 -1000 gf (1 gf = 0.00980665 N, 1N=0.101971621298 kp) κατά ASTM E384 και μακροσκληρότητα σε δύναμη πάνω από 1000 gf κατά ASTM E92. Στην εργασία αυτή η μικροσκληρότητα θα προσδιορισθεί με χρήση αυτόματου ηλεκτρονικού μικροσκληρόμετρου Knoop / Vickers Tester της εταιρείας Wilson Instruments, μοντέλο 402 MVD που παρουσιάζεται στην εικόνα 3.13. Για κάθε τιμή πραγματοποιούνται τουλάχιστον 3 μετρήσεις σε κάθε επικάλυψη εφαρμόζοντας πίεση 100 gf για χρόνο διεύδυσης 5sec.



Σχήμα 3.13 Σκληρόμετρο Vickers με συζευγμένο οπτικό μικροσκόπιο.

3.6 Τριβολογική μελέτη με χρήση της συσκευής τύπου ball on disc

3.6.1 Θεωρία: Τριβή – Μηχανισμοί Φθοράς

Ως *τριβή ολίσθησης* ορίζεται η δύναμη που αναπτύσσεται σε ένα σώμα όταν κινείται σε επαφή ως προς ένα άλλο. Έχει κατεύθυνση αντίθετη ως προς αυτή κατά την οποία κινείται και αναπτύσσεται λόγω της τραχύτητας των επιφανειών. Εξαρτάται από τον *συντελεστή τριβής ολίσθησης* ο οποίος ορίζεται ως:

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{εξ. 3.8})$$

όπου:

μ : Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης

F_T : Η δύναμη της τριβής (N)

F_N : Η κάθετη αντίδραση του δαπέδου ως προς το οποίο κινείται το αντικείμενο

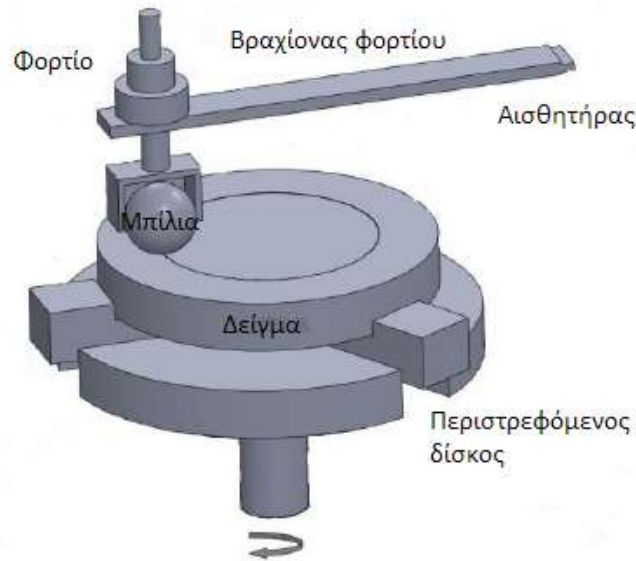
Η χαμηλή τιμή του συντελεστή τριβής συνεπάγεται αυξημένο χρόνο ζωής ενός υλικού.

Όταν δύο σώματα βρίσκονται σε σχετική κίνηση και σε επαφή παρατηρείται το φαινόμενο της *φθοράς* (wear), δηλαδή η απομάκρυνση υλικού του ενός ή και των δύο από αυτά. Εξαρτάται από τον τύπο του υλικού των δύο αντικειμένων, καθώς και από τα παραμένοντα προϊόντα φθοράς τα οποία δημιουργούνται, αλλά και τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Υπάρχουν δύο βασικά κριτήρια ως προς τα οποία είναι δυνατόν να κατηγοριοποιηθεί η φθορά. Το πρώτο αποτελεί τον τρόπο της σχετικής κίνησης των δύο σωμάτων, δηλαδή φθορά λόγω ολίσθησης, κύλισης, παλινδρόμησης, πρόσκρουσης, μηχανικής διάβρωσης και δόνησης. Το δεύτερο σχετίζεται με τον μηχανισμό της φθοράς και διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες [2,6-7]:

1. Η *φθορά λόγω πρόσφυσης* (adhesive wear), κατά την οποία τμήματα της μιας επιφάνειας αποκόβονται και προσφύονται στην άλλη κατά την μεταξύ τους ολίσθηση. Αυτή οφείλεται στις δυνάμεις πρόσφυσης που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων ή μορίων των δύο επιφανειών, μέσω των οποίων οι χημικοί δεσμοί αναπτύσσονται, καταστρέφονται και επαναδημιουργούνται. Τα παραπροϊόντα αυτά πολλές φορές παρουσιάζουν υψηλότερη σκληρότητα λόγω των φαινομένων ενδοτράχυνσης.
2. Η *φθορά εκτριβής* (abrasive wear), η οποία πραγματοποιείται όταν μία επιφάνεια βρίσκεται σε επαφή με σκληρά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι είτε μέρος της ανταγωνιστικής επιφάνειας είτε προϊόντα φθοράς των δύο επιφανειών. Αποτελεί τον συνηθέστερο μηχανισμό φθοράς και ο ρυθμός της μπορεί να μειωθεί, εάν μειωθεί το επιβαλλόμενο φορτίο ή εάν αυξηθεί η σκληρότητα του φθειρόμενου υλικού.
3. Οι μηχανισμοί της *επιφανειακής κόπωσης/παλινδρόμησης* (fatigue/fretting wear). Είναι και οι δύο μηχανισμοί κατά τους οποίους λαμβάνουν χώρα επαναλαμβανόμενα φαινόμενα. Κατά τον μηχανισμό κόπωσης η επιφάνεια υπόκειται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης σε σχέση με μια άλλη. Ως αποτέλεσμα μπορεί να προκληθεί ρωγμάτωση του υλικού. Κατά την φθορά λόγω παλινδρόμησης, οι δύο επιφάνειες βρίσκονται σε παλινδρομική κίνηση μεταξύ τους (πλάτος μικρότερο των 300μm). Με αυτόν τον τύπο φθοράς μπορούν να παρουσιαστούν «ρόζοι» και κοιλότητες.
4. Η φθορά λόγω *τριβοχημικών αντιδράσεων* (oxidative wear), μηχανισμός ο οποίος διέπει συστήματα που υπόκεινται εύκολα σε οξείδωση, και είναι δυνατό να παραχθούν προϊόντα διαφορετικής χημικής σύστασης στη διεπιφάνεια.

3.6.2 Τριβόμετρο τύπου ball-on-disk

Η συσκευή τύπου ball-on-disk αποτελεί μία διάταξη, η οποία έχει τη δυνατότητα να μελετήσει την συμπεριφορά των υλικών σε συνθήκες τριβής λόγω ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου. Χρησιμοποιεί μπίλιες οι οποίες αποτελούνται από σκληρά υλικά (αλούμινα, ρουμπίνι), οι οποίες διαγράφουν κυκλική τροχιά πάνω σε δίσκο (disk), στον οποίο βρίσκεται το υπό εξέταση δοκίμιο και κινείται με καθορισμένη γραμμική ταχύτητα. Επιπλέον στο δοκίμιο επιβάλλεται φορτίο του οποίου η τιμή μπορεί να ρυθμιστεί.



Σχήμα 3.14 Σχηματική απεικόνιση συσκευής ball on disk [7].

Με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού, είναι δυνατόν μέσω του τριβόμετρου να υπολογισθεί ο συντελεστής τριβής ολίσθησης με τη μέτρηση της επαπτόμενης δύναμης τριβής.



Σχήμα 3.15 Απεικόνιση συσκευής ball-on-disc [7].

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης χρήση τριβόμετρου τύπου ball – on – disc της εταιρείας CSM (σχήμα 3.15).

3.7 Προφίλομετρία με χρήση λέιζερ

Η προφίλομετρία με χρήση λέιζερ αποτελεί μια κατηγορία της προφίλομετρίας χωρίς επαφή. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της επιφάνειας που σαρώνεται από τη δεσμίδα λέιζερ, όπως η τραχύτητα. Η λειτουργία της βασίζεται στο φαινόμενο της συμβολής των κυμάτων. Βασικά στοιχεία της διάταξης της συσκευής αποτελούν μία πηγή

λείζερ και ένα συμβολόμετρο, το οποίο παράγει κροσσούς συμβολής. Καθώς εκπέμπεται η ακτινοβολία είναι δυνατόν να μετακινηθεί το δείγμα ή ο καθρέφτης αναφοράς για μικρά διαστήματα για να εισαχθεί τεχνικά διαφορά φάσης ανάμεσα στα δύο κύματα που συμβάλουν στο συμβολόμετρο. Με την καταγραφή της κατανομής των κροσσών σε σχέση με τη μεταβολή της διαφοράς οπτικού δρόμου για συγκεκριμένη απόσταση, υπολογίζεται το προφίλ μιας επιφάνειας του δείγματος [8]. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε το Bruker 3D profilometer.

3.8 Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

1. Μαρία Ώξενκιουν – Πετροπούλου, *Φυσικές Μεθόδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μεθόδοι*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, 269-278, 347-350
2. Άννα-Μαρία Ρούτση, *Μελέτη της συν-απόθεσης υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε μήτρα νικελίου παρουσία προσθέτων με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης*, Μεταπτυχιακή εργασία-ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 2016, 38-40, 43-45
3. Ε. Α. Παυλάτου, *Σκέδαση Φωτός από Αλογονίδια Ψευδαργύρου στην Υγρή και Υαλώδη Κατάσταση*. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 1994.
4. Ιωάννης Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μεθόδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», ΕΜΠ 2016, 20-23
5. Κ.Α. Χαριτίδης, *Νανοδομές & Νανουλικά : Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές*, ΕΜΠ 2011, 222
6. Ν. – Μ. Μπάρκουλα, Σημειώσεις μαθήματος «Ανθεκτικότητα Υλικών και Περιβάλλον», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2014
7. Ε. Α. Παυλάτου, "*Σημειώσεις Εργαστηριακής Άσκησης 8: Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας: Παρασκευή και ιδιότητες*", Κατεύθυνση Ανόργανων Βιομηχανιών, 2015, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ 2015, σελ. 15-21
8. Παναγιωτόπουλος Πάρις, *Φασματοσκοπική Συμβολομετρία με εφαρμογή στη Δυναμική Προφίλομετρία*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2007, 6-11

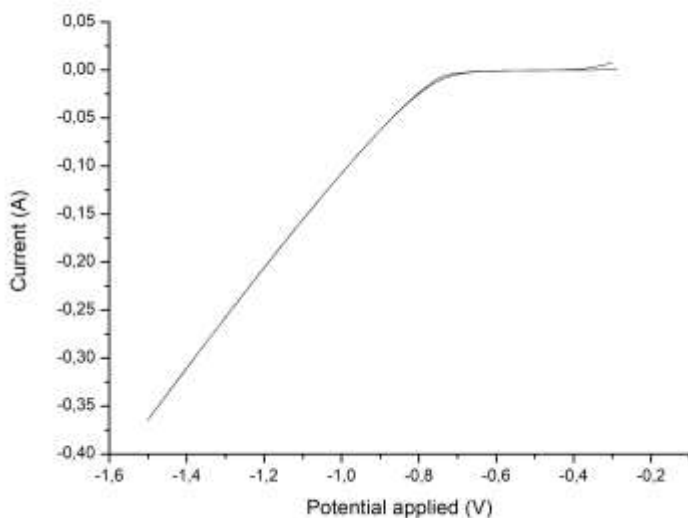
Κεφάλαιο 4^ο : Μελέτη των επικαλύψεων Ni/Graphene

Η παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας νικελίου με γραφένιο, έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών ομάδων τα τελευταία χρόνια. Ερευνητές έχουν μελετήσει την επίδραση κυρίως του συνεχούς ρεύματος (DC) [1-5], του αντίστροφου παλμικού (PRC) [6] αλλά και του παλμικού, για συγκεκριμένη τιμή συχνότητας [7]. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιήσει λουτρό υπερήχων για την ανάδευση του λουτρού [3,6] αλλά και πρόσθετα για την καλύτερη διασπορά του γραφενίου στο λουτρό και στη μεταλλική μήτρα [2,4-6]. Στην παρούσα έρευνα παρασκευάστηκαν μέσω της ηλεκτρολυτικής απόθεσης αποθέματα νικελίου αλλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου-γραφενίου, παρουσία και απουσία πρόσθετου SDS, τόσο σε συνθήκες συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Οι αναλυτικές συνθήκες παρασκευής των επικαλύψεων αναφέρονται εκτενώς στο δεύτερο κεφάλαιο (βλέπε Πίνακα 2.2).

4.1 Καθοδική σάρωση λουτρού

Προκειμένου να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης πραγματοποιήθηκε βολταμετρία γραμμικής σάρωσης από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, μέχρι το δυναμικό $\sim -1,5V$ (καθοδική σάρωση). Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT 302 N. Πριν από κάθε δοκιμή, αποτίθεται αρχικά στο ορειχάλκινο υπόστρωμα ένα λεπτό φιλμ απόθεσης του λουτρού με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος και εφαρμογή δυναμικού $-1,26V$ για 300sec, ώστε να εξασφαλιστεί η δημιουργία επαρκούς απόθεσης από κάθε διάλυμα, και να μην επηρεάζονται οι επακόλουθες μετρήσεις από την επίδραση του υποστρώματος.

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η καθοδική σάρωση για λουτρό Watts παρουσία σκόνης γραφενίου συγκέντρωσης 0.1 g/L :

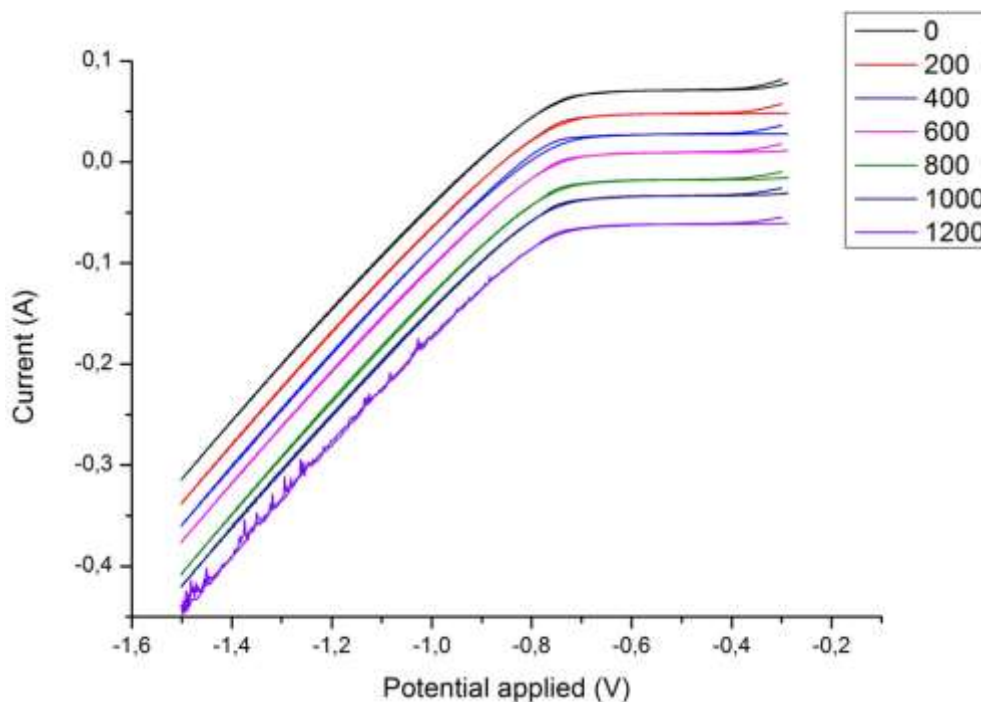


Σχήμα 4.1 Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts, παρουσία σκόνης γραφενίου συγκέντρωσης 0.1 g/L.

Αξίζει να σημειωθεί πως η διαδικασία σάρωσης πραγματοποιήθηκε με ρυθμ, ίσο με 0.01V/s.

Όπως παρατηρείται, προκειμένου να πραγματοποιηθεί απόθεση, πρέπει να εφαρμοσθεί δυναμικό χαμηλότερο των -0.8V. Προκειμένου τα αποθέματα να σχηματίζονται με έναν ικανοποιητικό ρυθμό παραγωγής, στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε τάση ίση με -1.26V vs. SCE.

Στην συνέχεια μελετήθηκε με την ίδια μέθοδο η επίδραση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής της καθόδου στο φαινόμενο ηλεκτροαπόθεσης για τον ίδιο τύπο λουτρού. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν καθοδικές σαρώσεις για τιμές γωνιακής ταχύτητας της καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm.

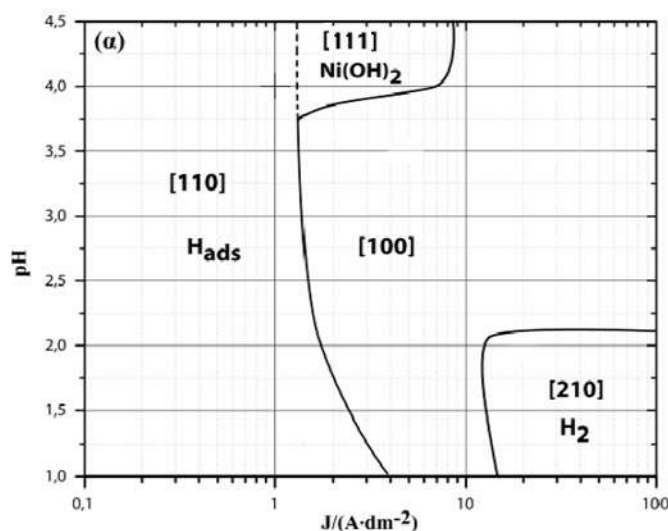


Σχήμα 4.2 Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts, παρουσία σκόνης γραφενίου συγκέντρωσης 0.1 g/L για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm.

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης για τις διάφορες τιμές γωνιακών ταχυτήτων της περιστρεφόμενης καθόδου. Οι καμπύλες αυτές στην πραγματικότητα ταυτίζονται, αλλά έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκρισης. Επομένως δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές, με μοναδική εξαίρεση την περίπτωση κατά την οποία ο κάθοδος περιστρεφόταν με γωνιακή ταχύτητα ίση με 1200 rpm. Οι διακυμάνσεις που εμφανίζει η καμπύλη αυτή σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μπορεί να ερμηνευτεί είτε λόγω της μηχανικής ταλάντωσης ολόκληρου του συστήματος λόγω της υψηλής γωνιακής ταχύτητας, είτε στην ύπαρξη υδροδυναμικών φαινομένων, τα οποία επηρεάζουν την μορφή της διεπιφάνειας καθόδου/διαλύματος και είναι δυνατόν να διευκολύνουν την προσρόφηση του υδρογόνου στη μήτρα του νικελίου. Στην παρούσα έρευνα επιλέχθηκε γωνιακή ταχύτητα περιστρεφόμενης καθόδου $\omega=400\text{rpm}$.

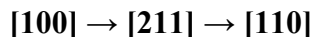
4.2 Μελέτη της κρυσταλλικότητας των επικαλύψεων

Η μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος J_p και του pH επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε τα «αρχικά» σύνθετα αποθέματα να έχουν κρυσταλλικό προσανατολισμό [100], όμοιο με των επικαλύψεων καθαρού νικελίου σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες που έλαβαν χώρα στον Εργαστήριο Γενικής Χημείας [8]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3, ο εκλεκτικός προσανατολισμός [100] επιτυγχάνεται σε συνθήκες $pH < 4.0$ και J_p 4-10 A/dm².

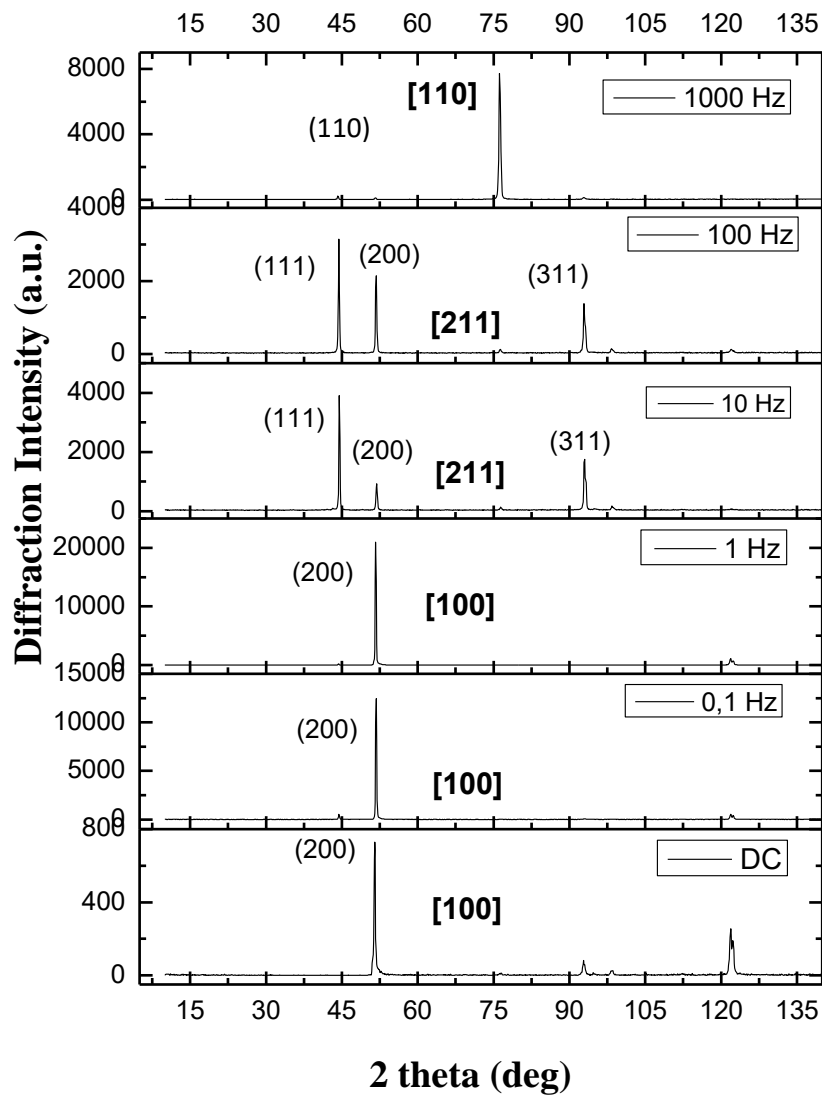


Σχήμα 4.3 Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών των αποθεμάτων σε συνάρτηση με την τιμή pH και την πυκνότητα ρεύματος για το καθαρό Ni σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος [8].

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τα απλά αποθέματα νικελίου σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος καθώς και παλμικού για τιμές συχνοτήτων από 0.1, έως και 1000Hz. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της συχνότητας του παλμού, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των αποθεμάτων καθαρού νικελίου μεταβάλλεται με την εξής αλληλουχία:

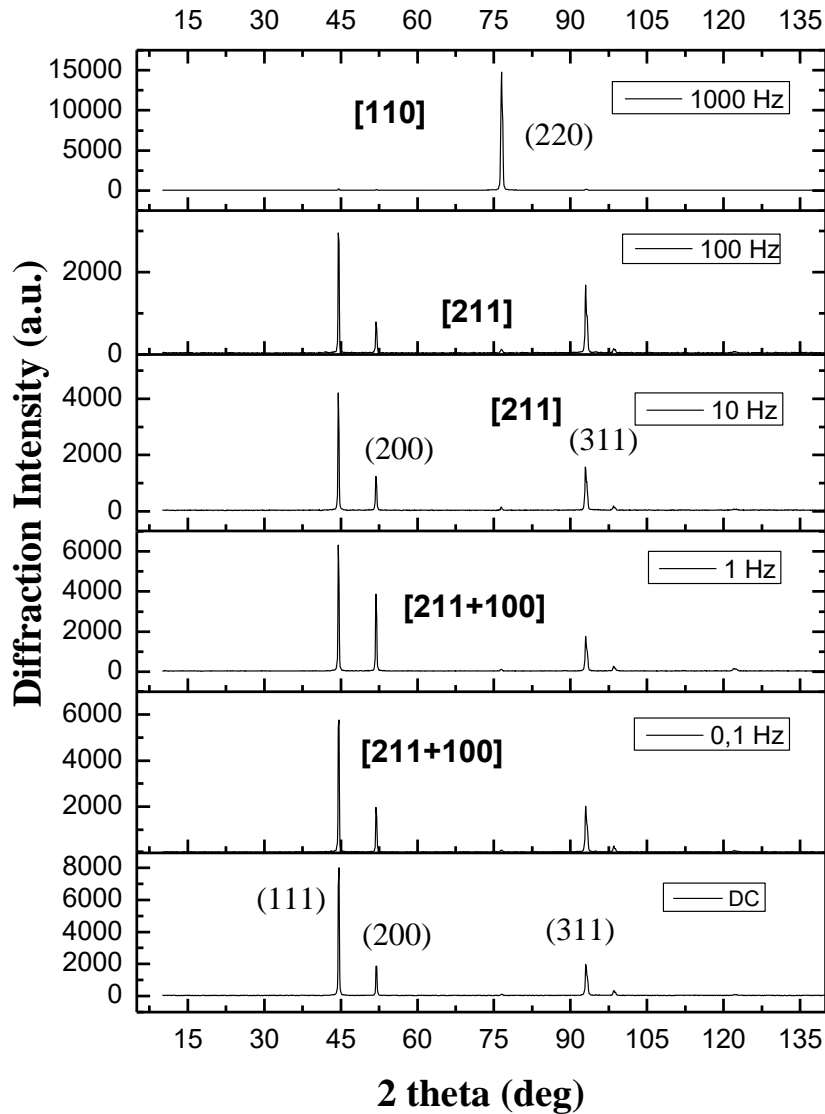


Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος καθώς και για χαμηλές τιμές συχνοτήτων (0.1 και 1Hz) διατηρείται ο αρχικός προσανατολισμός [100]. Στην συνέχεια, ενώ η συχνότητα αυξάνεται ενισχύονται οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης (111) και του ψευδοπροσανατολισμού (311). Η κορυφή περίθλασης (200) καταγράφεται, όμως επικρατεί ο προσανατολισμός [211] (μέσω της ενίσχυσης των γραμμών (111) και (311)). Τέλος, στα 1000Hz υπερισχύει ο προσανατολισμός [110]. Ο προσανατολισμός αυτός συνδέεται με την επικράτηση προσροφημένων ατόμων υδρογόνου στη διεπιφάνεια του καθολύτη. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [8,9].



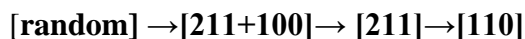
Σχήμα 4.4 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: καθαρά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($pH=3.5$, $J_p=5 A dm^{-2}$ και $d.c=50\%$).

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των αποθεμάτων καθαρού νικελίου, παρουσία της επιφανειοδραστικής ουσίας SDS με συγκέντρωση 0.2 g/L:



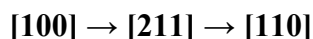
Σχήμα 4.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: καθαρά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($pH=3.5$, $J_p=5 A dm^{-2}$ και $d.c=50\%$), παρουσία πρόσθετου τασιενεργού SDS, 0,2 g/L.

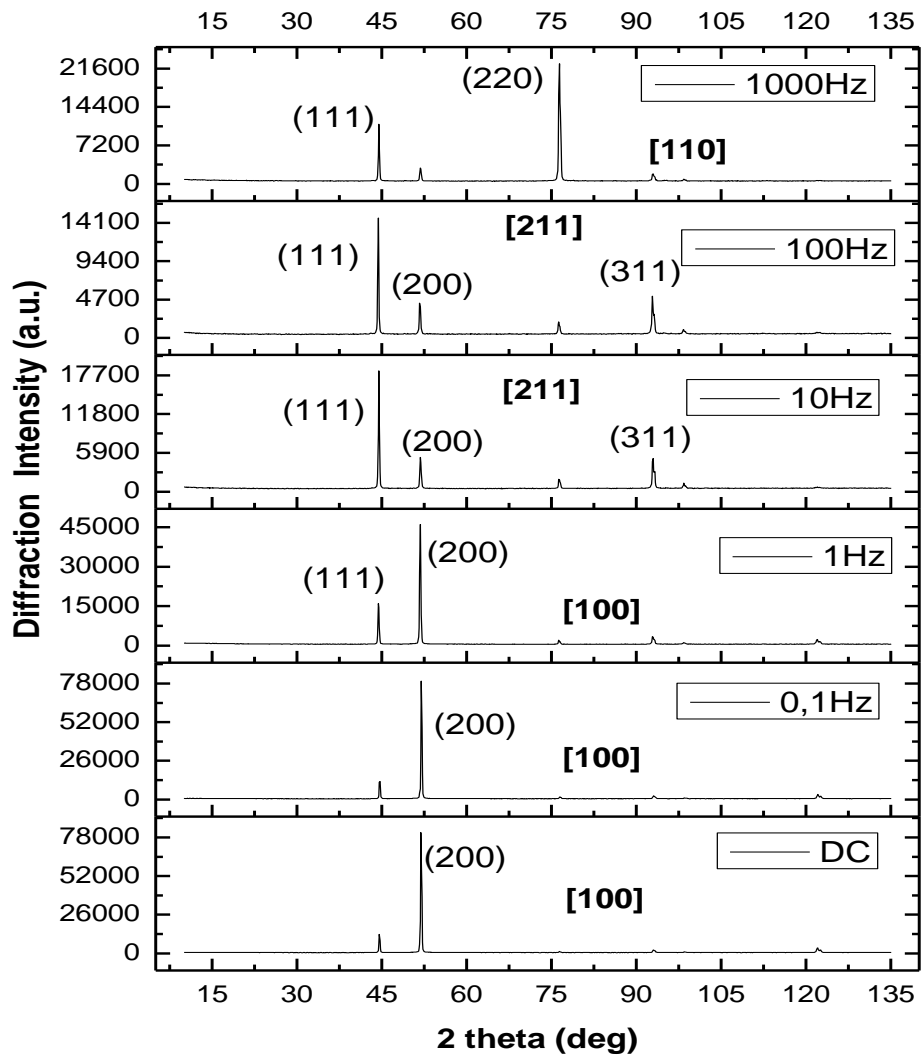
Αρχικά, παρατηρείται ότι η παρουσία του οργανικού προσθέτου SDS παρεμποδίζει την ανάπτυξη του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού [100]. Η αυξημένη ένταση των κορυφών (111) και (311) υποδουκνύει την προσέγγιση ενός τυχαίου προσανατολισμού. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, στην συχνότητα 1Hz παρατηρείται ενίσχυση της κορυφής (200), ενώ περαιτέρω αύξηση της συχνότητας 10-100 Hz οδηγεί στην ενίσχυση των κορυφών (111) και (311) υποδεικνύοντας την επικράτηση του [211] προσανατολισμού που συνδέεται με την επικράτηση $\{Ni(OH)_2\}$ παρεμποδιστών στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Τέλος, στα 1000 Hz επικρατεί και σε αυτήν την περίπτωση ο [110] προσανατολισμός. Επομένως, για τη μέγιστη επιβαλλόμενη συχνότητα παλμών, η παρεμπόδιση που επιβάλλεται στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου μέσω του παλμικού ρεύματος είναι πιο ισχυρή σε σχέση με την παρεμπόδιση των χημικών ειδών παρουσία πρόσθετου SDS ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, με αποτέλεσμα να επιβάλλεται ο ίδιος προσανατολισμός και στα δύο είδη αποθεμάτων. Έτσι, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών νικελίου *παρουσία SDS* μετατρέπεται ως εξής με αύξηση της συχνότητας του τετραγωνικού παλμού



Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των *σύνθετων* αποθεμάτων Ni/Graphene με συγκέντρωση 0.1g/L σκόνης γραφενίου και απουσία προσθέτου SDS.

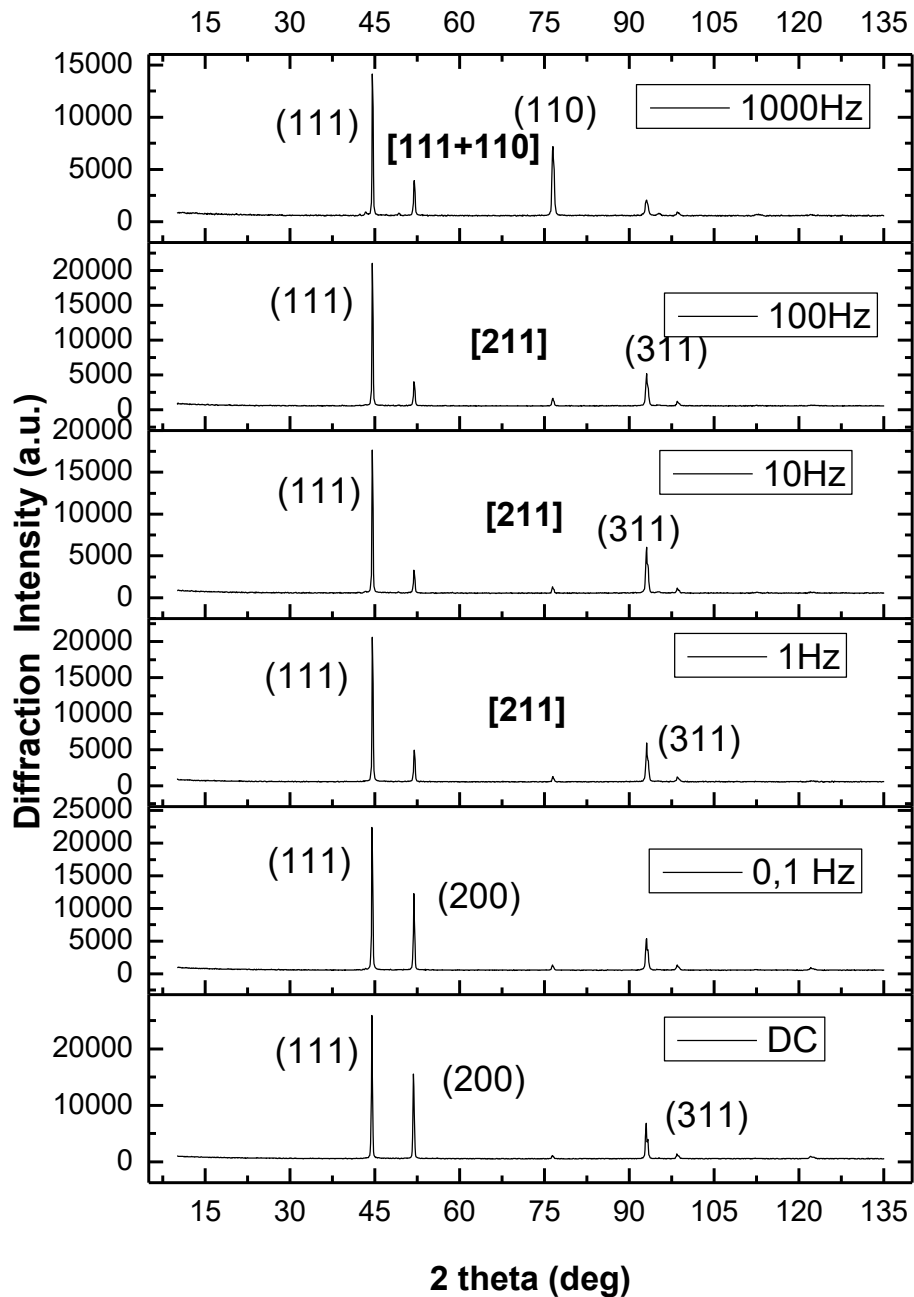
Η ενσωμάτωση του γραφενίου στη μεταλλική μήτρα του νικελίου δεν επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του καθαρού νικελίου, αλλά παρουσιάζεται μία μικρή ενίσχυση κατά τον άξονα (111). Έτσι, η επιβολή του παλμικού ρεύματος με ταυτόχρονη αύξηση της συχνότητας οδηγεί τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό [100] σε [211] σε μεσαίες τιμές συχνότητας (1-100 Hz), και στη συνέχεια στις υψηλές συχνότητες 1000 Hz επιβάλλει και πάλι τον [110]. Έτσι, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών νικελίου *παρουσία του γραφενίου* μετατρέπεται ως εξής με αύξηση με αύξηση της συχνότητας του τετραγωνικού παλμού





Σχήμα 4.6 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: σύνθετα αποθέματα νικελίου, με σκόνη γραφενίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($pH=3.5$, $J_p=5 A dm^{-2}$ και $d.c=50\%$).

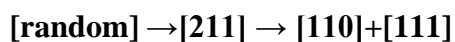
Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων αποθεμάτων Ni/Graphene με συγκέντρωση 0.1g/L σκόνης γραφενίου και παρουσία προσθέτου SDS συγκέντρωσης 0.2g/L.



Σχήμα 4.7 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: σύνθετα αποθέματα νικελίου, με σκόνη γραφενίου με πρόσθετο SDS 0.2g/L, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($pH=3.5$, $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ και $d.c=50\%$).

Παρατηρείται, τόσο σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, αλλά και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος συχνότητας 0.1Hz παρουσιάζεται υψηλότερη η εντάση της κορυφή της (111), αλλά και ενίσχυση της γραμμής (200), καθώς και της (311). Ο συνδυασμός αυτός των σχετικών εντάσεων οδηγεί σε τευχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλινών νικελίου. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, παρατηρείται εντονότερη αύξηση της έντασης της κορυφής (111), η οποία οδηγεί σε [211] προσανατολισμό, ο οποίος είναι όμοιος με τον προσανατολισμό των απλών αποθεμάτων νικελίου. Τέλος, στα 1000Hz παρατηρείται έντονη ενίσχυση της κορυφής (220), και τελικά στην επικράτηση του μεικτού προσανατολισμού [111+110].

Έτσι, ο προσανατολισμός των κρυσταλλινών νικελίου παρουσία του γραφενίου και του πρόσθετου SDS μετατρέπεται ως εξής με αύξηση με αύξηση της συχνότητας του τετραγωνικού παλμού

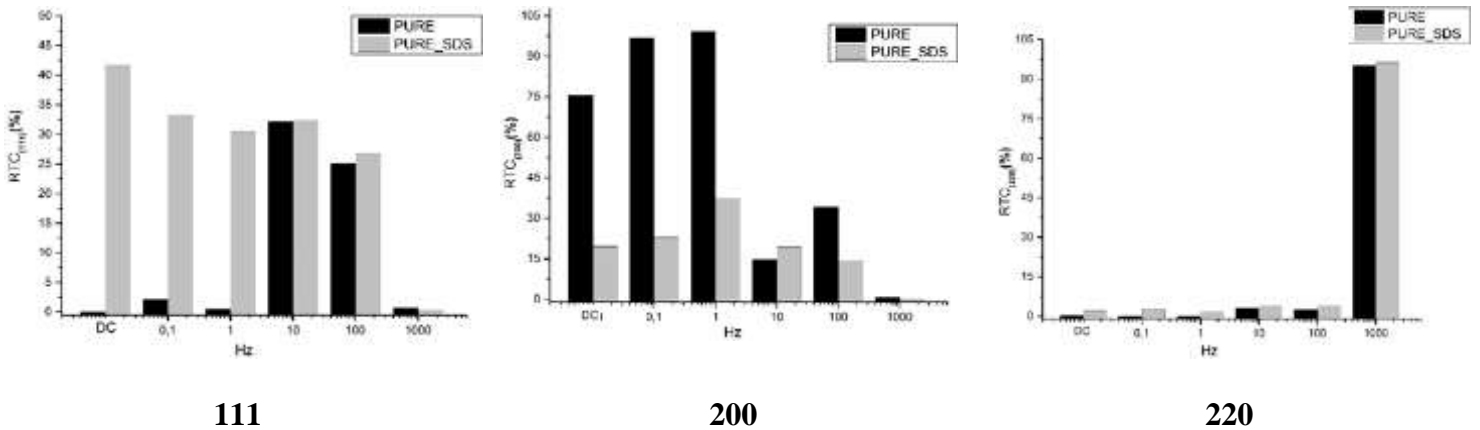


Ο υπολογισμός των εκλεκτικών προσανατολισμών των απλών, καθώς και των σύνθετων επικαλύψεων έγινε με βάση την χρήση των εξισώσεων οι οποίες περιεγράφηκαν στην ενότητα 3.2.4 (εξισώσεις 3.2-3.4). Οι εντάσεις I^0 για το δείγμα πρότυπης σκόνης του νικελίου είναι οι παρακάτω:

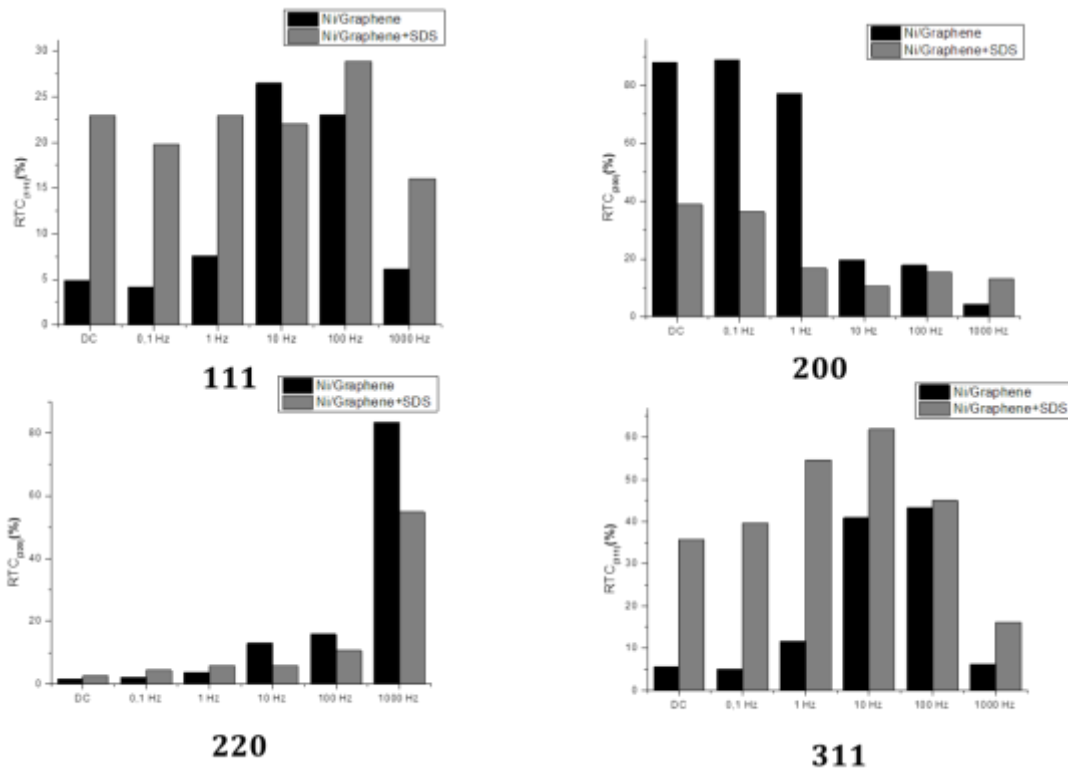
Πίνακας 4.1 Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni τυχαίου προσανατολισμού.

(hkl)	I^0_{hkl}
111	1332
200	661
220	376
311	398
222	210
400	163
331	272
420	303

Έτσι, η ποιότητα του εκλεκτικού προσανατολισμού σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα (σχήμα 4.8, σχήμα 4.9):



Σχήμα 4.8 Επίδραση της συχνότητας των παλμών και της παρουσίας της πρόσθετης οργανικής ένωσης SDS στην ποιότητα του προσανατολισμού [111], [200] και [220] για καθαρές επικαλύψεις Ni παρουσία και απουσία SDS. Οι μαύρες στήλες αφορούν αποθέματα που παρασκευάστηκαν χωρίς SDS και οι γκρι με SDS.



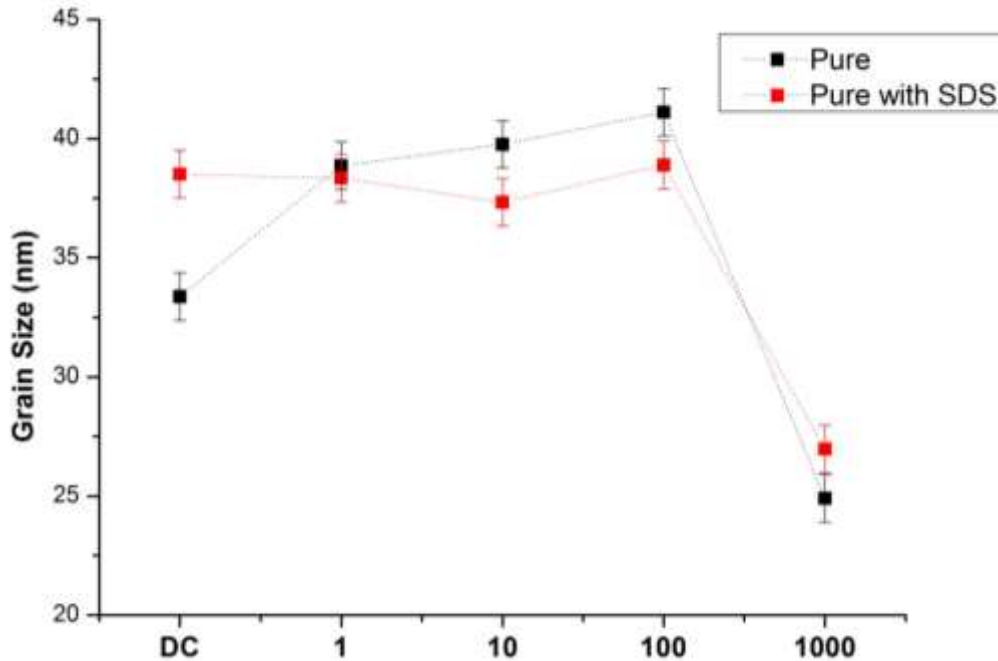
Σχήμα 4.9 Επίδραση της συχνότητας των παλμών και της παρουσίας της πρόσθετης οργανικής ένωσης SDS στην ποιότητα του προσανατολισμού [111], [200], [220] και [311] για σύνθετες επικαλύψεις Ni/Graphene παρουσία και απουσία SDS. Οι μαύρες στήλες αφορούν αποθέματα που παρασκευάστηκαν χωρίς SDS και οι γκρι με SDS.

Στις απλές επικαλύψεις Ni η ποιότητα του προσανατολισμού [100] παίρνει πολύ υψηλές τιμές άνω του 90% σε συνθήκες παλμιού 0.1-1 Hz απουσία πρόσθετου, ενώ η ποιότητα του [110] είναι πάνω από 90% στην περίπτωσης $\nu=1000\text{Hz}$ ανεξάρτητα από την παρουσία του πρόσθετου. Αξίζει να σημειωθεί ότι είναι η πρώτη φορά που μελετάται η επίδραση του πρόσθετου SDS στην κρυσταλλογραφική ανάπτυξη νικελίου σε συνθήκες παλμικού ρεύματος. Είναι σαφές, ότι η παρουσία του προσθέτου επιφέρει την παρουσία πολλαπλών χημικών ειδών (H_{ads} , H_2) στην περιοχή του καθολύτη, με αποτέλεσμα να επικρατούν συνθήκες ανάπτυξης τροποποιημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθήκες του καθαρού Ni [8,10].

Στην περίπτωση των σύνθετων επαλύψεων είναι φανερή η επίδραση του επιφανειοδραστικού SDS και του γραφενίου, όπου επιβάλλονται παρεμποδιτικές τάσεις που οδηγούν σε επικάρτηση τυχαίων και μεικτών προσανατολισμών.

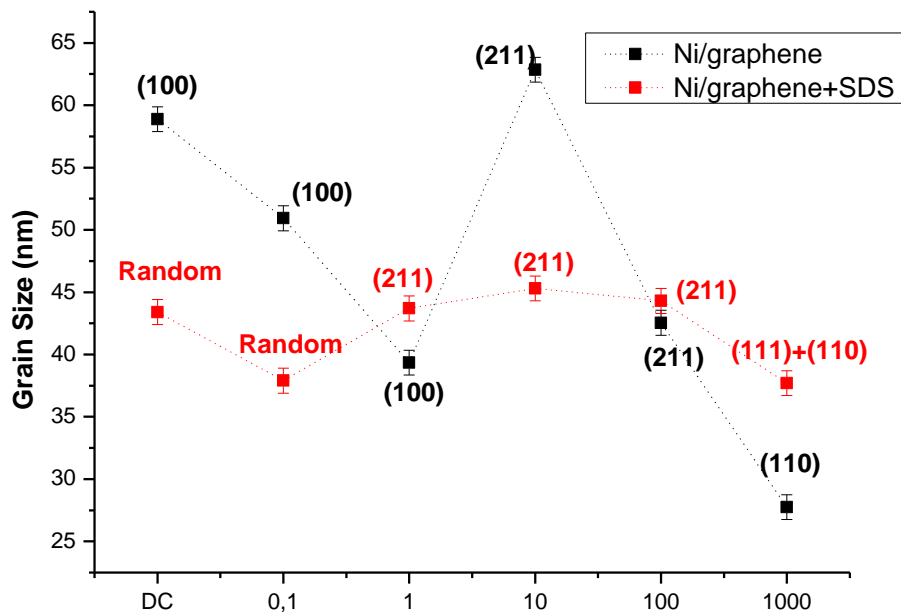
Ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών νικελίου πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer (ενότητα 3.2.4, εξ. 3.5) στα ακτινοδιαγράμματα XRD λαμβάνοντας υπόψη τις κορυφές περίθλασης του νικελίου (111), (200) και (220). Ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων εκτιμάται από καταγραφή δεδομένων περίθλασης ακτίνων X με αργό βήμα 0.01 μοίρες/s σε μία στενή περιοχή γωνιών γύρω από την οποία παρατηρείται η υψηλότερη κορυφή σε ένταση περίθλασης.

Σε απλές επικαλύψεις Ni, παρατηρήθηκε ότι οι κρύσταλλοι έχουν μέσο μέγεθος περίπου $\sim 38-42\text{ nm}$ σε συνθήκες παλμικού ρεύματος χαμηλότερων συχνοτήτων, απουσία ή παρουσία του SDS όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10. Η επιβολή όμως υψηλής συχνότητας των 1000 Hz προκαλεί σημαντική μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών σε $\sim 25\text{ nm}$ ανεξάρτητα από την παρουσία του προσθέτου. Η μείωση αυτή συμφωνεί με πρόσφατα δεδομένα της βιβλιογραφίας [8,10] συνδέεται με την επικράτηση του [110] εκλεκτικού προσανατολισμού, ο οποίος είναι και ο μικροκρυσταλλικότερος μεταξύ των τριών προσανατολισμών, δηλαδή των [100], [211] και [110], που παρατηρούνται στην περίπτωση απόθεσης νικελίου απουσία πρόσθετου.



Σχήμα 4.10 Επίδραση του τασιενεργού SDS και του είδους του επιβαλλόμενου ρεύματος στο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Σύγκριση του μέσου μεγέθους των κόκκων, μεταξύ των αποθεμάτων καθαρού Ni και Ni/SDS (SDS, $c=0.2\text{g/L}$).

Όσο αφορά τις σύνθετες επικαλύψεις, απουσία SDS παρουσιάζεται μείωση του μεγέθους με την αύξηση των παλμών από ~ 60 μέχρι $\sim 28\text{nm}$, με εξαίρεση την τιμή των 10 Hz η οποία έχει μέγεθος $\sim 63\text{nm}$. Στην τιμή των 1000Hz παρουσιάζεται η μικρότερη τιμή $\sim 28\text{nm}$. Η προσθήκη του SDS στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα να παραμένει σχετικά σταθερό το μέγεθος των κρυστάλλων ανεξαρτήτως συνθηκών σε ένα εύρος $\sim 45 - 37\text{nm}$. Επομένως, και στην περίπτωση αυτή του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Ni, γίνεται φανερή η παρεμποδιστική δράση του προσθέτου στην κρυσταλλογραφική ανάπτυξη Ni, η οποία συνδέεται και με μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με αυτά που εξήχθησαν με την ποιότητα των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών Ni (σχήματα 4.8-4.9).

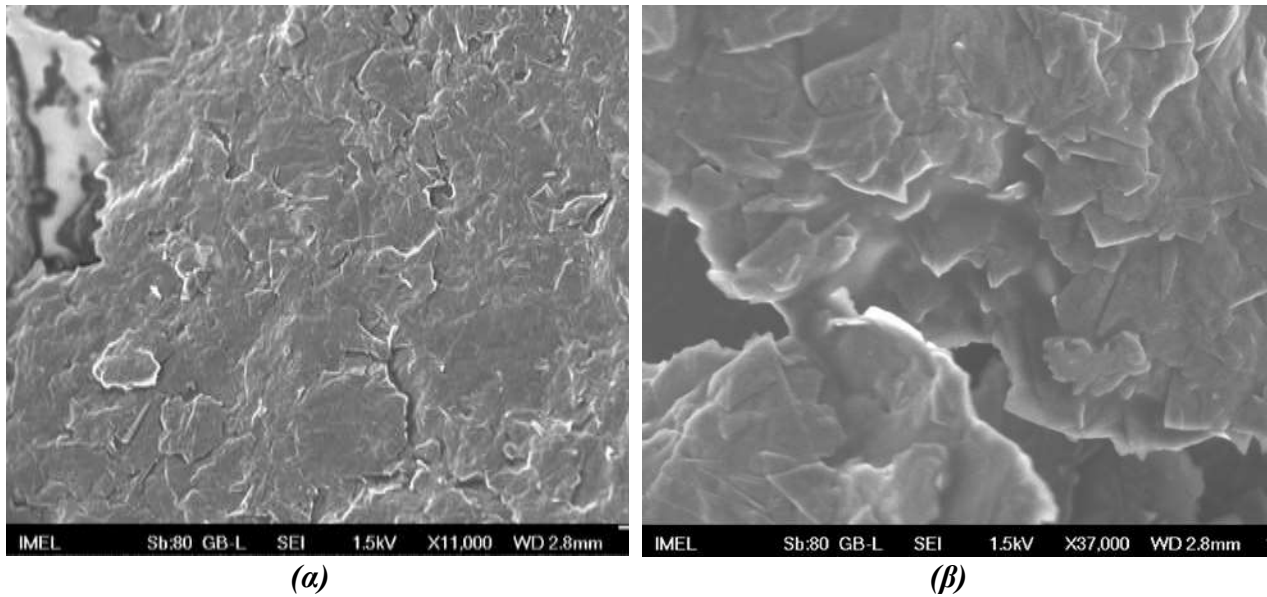


Σχήμα 4.11 Επίδραση της σκόνης γραφενίου, καθώς και του τασιενεργού SDS και του είδους του επιβαλλόμενου ρεύματος στο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Σύγκριση του μέσου μεγέθους των κόκκων, μεταξύ των αποθεμάτων που φτιάχτηκαν από Watts-Graphene, σε σύγκριση με όσα παρήχθησαν από διάλυμα Watts-Graphene-SDS (Graphene $c=0.1\text{g/L}$, SDS $c=0.2\text{g/L}$).

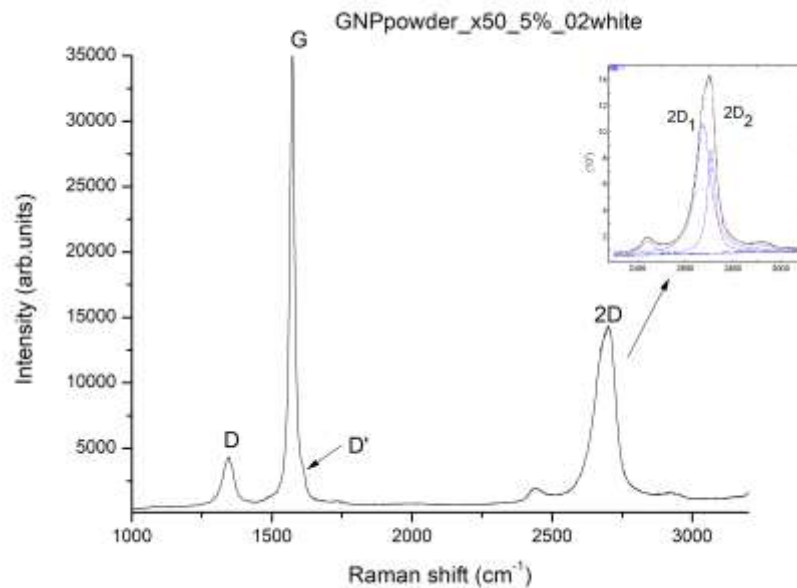
4.3 Επίδραση της συχνότητας παλμών στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα φωτογραφιών οι οποίες ελήφθησαν μέσω της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM), μέσω των οποίων επιδεικνύεται η επίδραση τόσο του συνεχούς, όσο και του παλμικού ρεύματος, καθώς και η επίδραση του οργανικού προσθέτου στην δομή της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου.

Προκειμένου να γίνει περεταίρω κατανοητή η δομή της σκόνης του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM), η οποία δίνει τη δυνατότητα εστίασης σε ακόμα υψηλότερες μεγεθύνσεις με υψηλή ανάλυση.



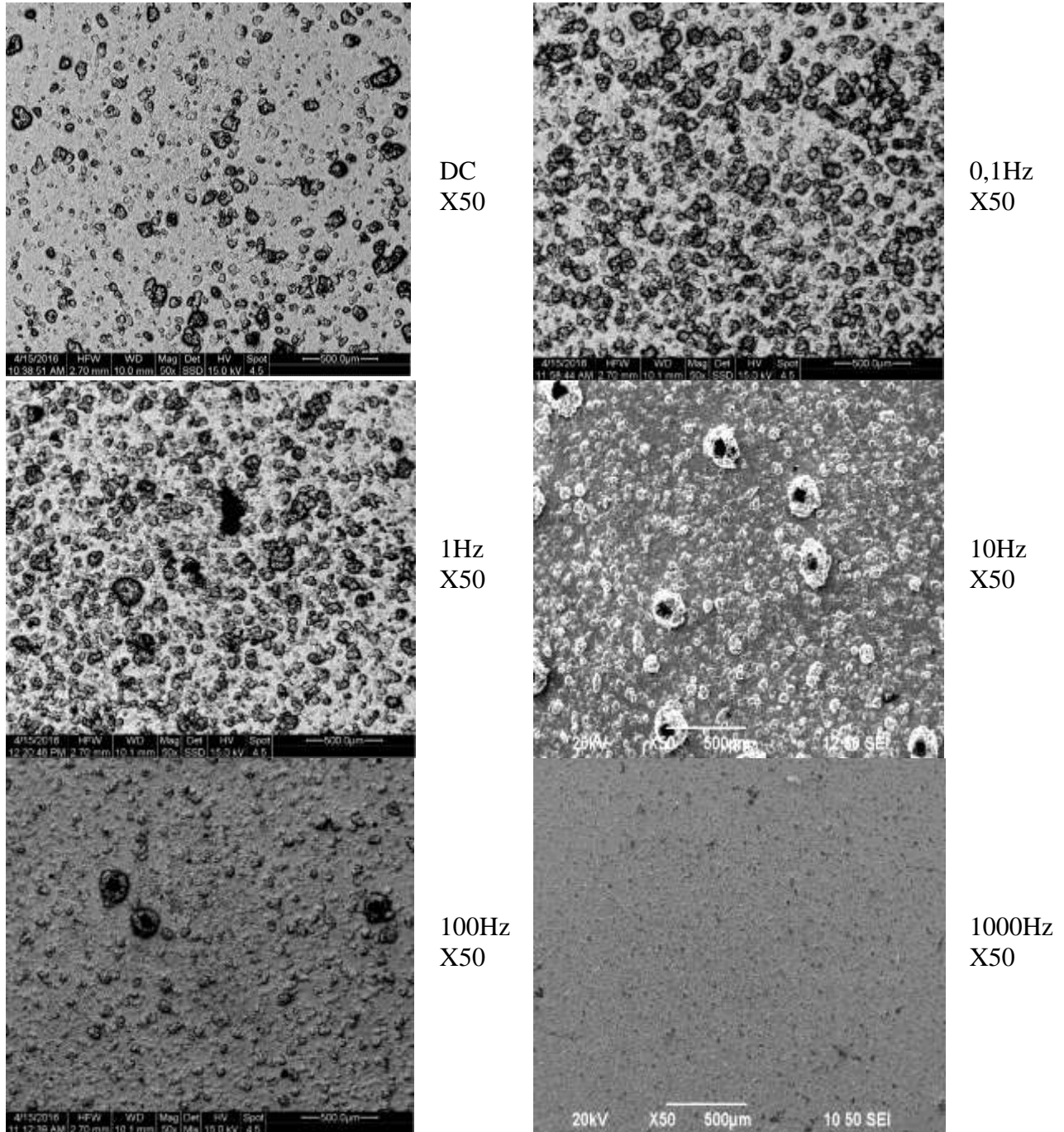
Σχήμα 4.12 Μορφολογία της επιφάνειας της σκόνης του γραφενίου μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπομπής πεδίου σε μεγέθυνση **(α)** X11000 και σε μεγέθυνση **(β)** X37000.



Σχήμα 4.13 Φάσμα Raman της σκόνης του γραφενίου.

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, με βάση τις παραπάνω εικόνες και το φάσμα Raman, η σκόνη του γραφενίου έχει υποστεί γραφίτιοποίηση υψηλού βαθμού. Όπως φαίνεται ο λόγος I_G/I_D είναι μεγαλύτερος από 1, γεγονός που συνδέεται με τον υψηλό βαθμό γραφίτιοποίησης της σκόνης, ενώ η αιχμηρή G κορυφή μπορεί να αποδοθεί στην ανόπτηση που έχει προηγηθεί. [11]

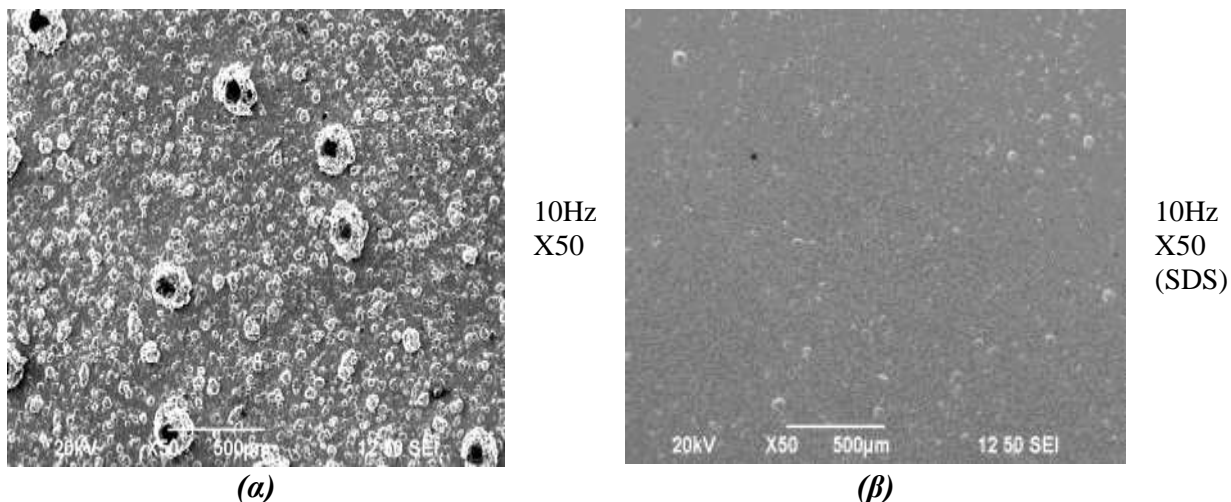
Στην συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες της μορφολογίας των επιφανειών των συνθέτων αποθεμάτων τόσο για συνεχές, όσο και για παλμικό ρεύμα απουσία οργανικού προσθέτου SDS (σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.14 Μικροφωτογραφίες SEM, των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε λουτρό Watts παρουσία σκόνης γραφενίου 0.1 g/L για επιβολή ρεύματος DC , 0.1, 1, 10, 100, 1000Hz.

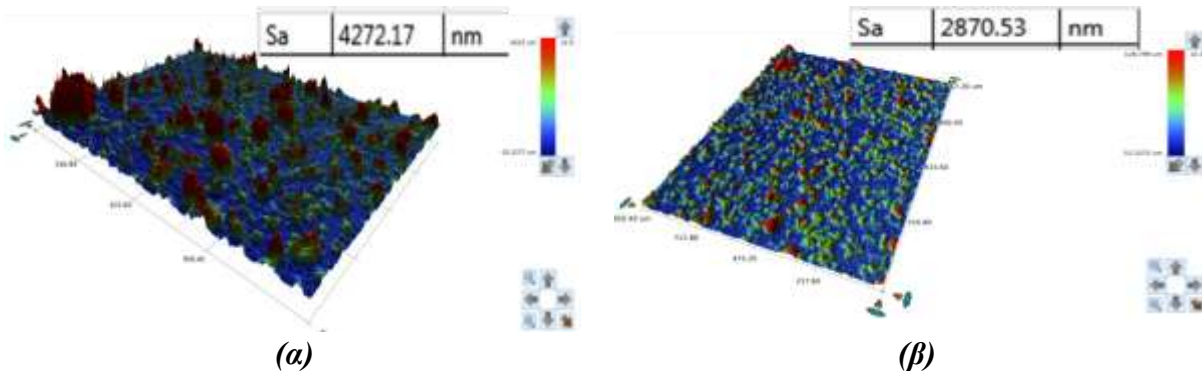
Σύμφωνα με τις παραπάνω φωτογραφίες, τα αποθέματα εμφανίζουν μεγάλη ανομοιογένεια στις επιφάνειες τους σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, καθώς και παλμών χαμηλής συχνότητας. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με βάση την αδυναμία της μήτρας του νικελίου να ενσωματώσει πλήρως τα σωματίδια του γραφενίου στο εσωτερικό της στις εφαρμοζόμενες συγκεκριμένες συνθήκες. Έτσι, ως αποτέλεσμα παρατηρείται η εμφάνιση συσσωματωμάτων και «κρατήρων» κατά μήκος της επιφάνειας της απόθεσης.

Σε υψηλότερες συχνότητες όμως, το φαινόμενο αυτό μειώνεται, με αποτέλεσμα με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας ($\nu=1000\text{Hz}$) να εμφανίζεται μία πολύ πιο ομοιογενής επιφάνεια. Στο επόμενο σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η επίδραση του πρόσθετου οργανικού SDS:



Σχήμα 4.15 Σύγκριση σύνθετων αποθεμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν υπό την επίδραση παλμικού ρεύματος τιμής 10Hz (α) απουσία οργανικού προσθέτου (β) και παρουσία οργανικού προσθέτου (SDS 0.2g/L).

Συγκρίνοντας τις μικροφωτογραφίες SEM των σύνθετων αποθεμάτων που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.15, γίνεται εμφανές ότι η παρουσία προσθέτου (SDS) συμβάλει στην πιο ομοιόμορφη διασπορά της σκόνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την αποφυγή συσσωματωμάτων, οδηγώντας τελικά σε μια συναπόθεση γραφενίου και νικελίου με επιφάνεια πιο ομοιόμορφη και λιγότερο πορώδη δομή σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που παράγονται υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, απουσία, όμως, του προσθέτου. Από τη μελέτη της τραχύτητας των αποθεμάτων (Σχήμα 4.16), επιβεβαιώνεται πως με την παρουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας των αποθεμάτων. Συγκρίνοντας αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ίδιας συχνότητας ($\nu=100\text{ Hz}$, d.c.=50%), απουσία και παρουσία πρόσθετου, η τραχύτητα Ra μειώθηκε στα 2.8 μm .



Σχήμα 4.16 Επιφάνειες σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας 100Hz, d.c.=50%. (α) απουσία και (β) παρουσία πρόσθετου(SDS).

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ο μηχανισμός με τον οποίο δημιουργούνται τα εξογκώματα, παρουσιάζεται η παρακάτω φωτογραφία στην οποία έχει γίνει εστίαση σε ένα από αυτά (σχήμα 4.17).



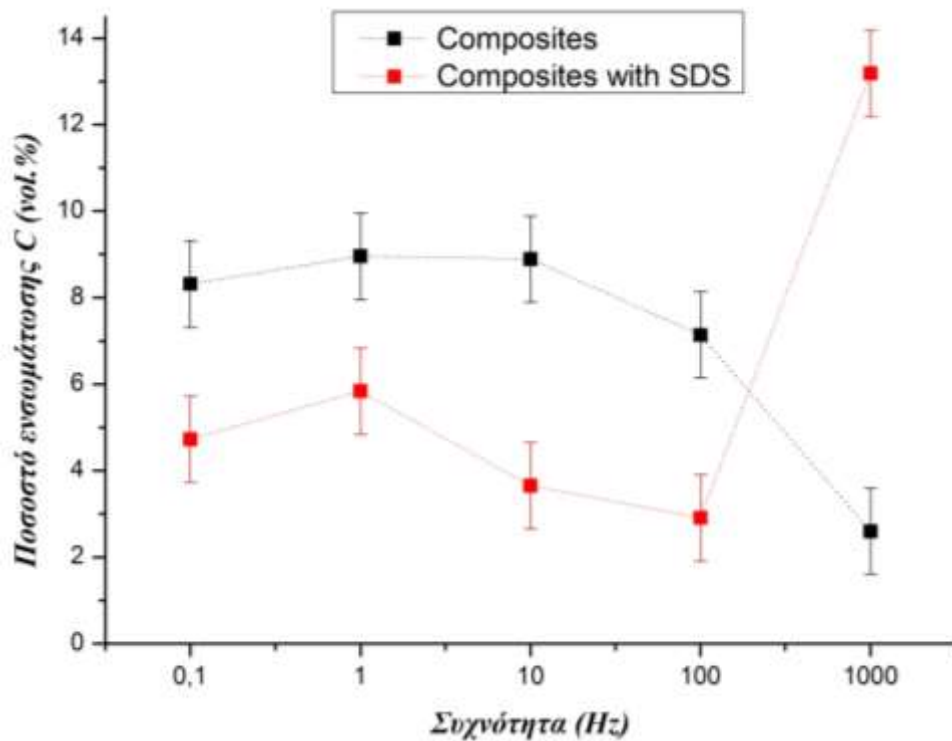
Σχήμα 4.17 Μικροφωτογραφία SEM μεγέθυνσης X2000, σύνθετης επικάλυψης η οποία παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος DC, απουσία οργανικού προσθέτου

Στην φωτογραφία αυτή είναι εμφανής η προσπάθεια των κρυστάλλων του νικελίου να περικυκλώσουν το τμήμα του γραφενίου, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο της. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η σύσταση της φωτεινής δομής που εμφανίζεται στο κέντρο της φωτογραφίας, πραγματοποιήθηκε «spotting» με την μέθοδο EDAX, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα spotting της μεθόδου EDAX της δομής η οποία παρουσιάζεται στο κέντρο της εικόνας 4.17.

Στοιχείο	Βάρος %
C	66.72
O	28.41
Ni	4.87

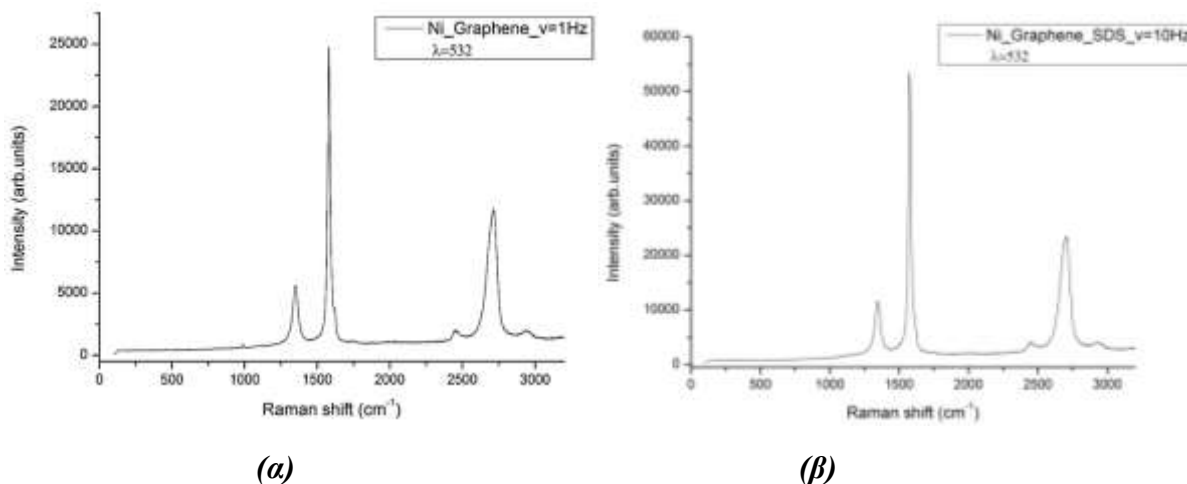
Σύμφωνα με τον πίνακα 4.2 ο άνθρακας εμφανίζεται με το μεγαλύτερο ποσοστό στο συγκεκριμένο σημείο, γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη του γραφενίου στο συγκεκριμένο σημείο. Επιπλέον, με τη μέθοδο EDAX, έγινε μια ποσοτική εκτίμηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και την παρουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Έτσι, όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.18, η παρουσία πρόσθετου *μειώνει* εν γένει το ποσοστό ενσωμάτωσης C, με εξαίρεση την περίπτωση επιβολής παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας ($\nu=1000$ Hz), κάτι το οποίο αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω.



Σχήμα 4.18 Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων γραφενίου σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και την παρουσία SDS στο λουτρό.

4.4 Ταυτοποίηση ενσωμάτωσης των σωματιδίων γραφενίου στην μεταλλική μήτρα μέσω της φασματοσκοπίας Raman

Μαζί με τη σκόνη του γραφενίου, έγινε και ο χαρακτηρισμός των σύνθετων αποθεμάτων με χρήση της φασματοσκοπίας micro Raman.



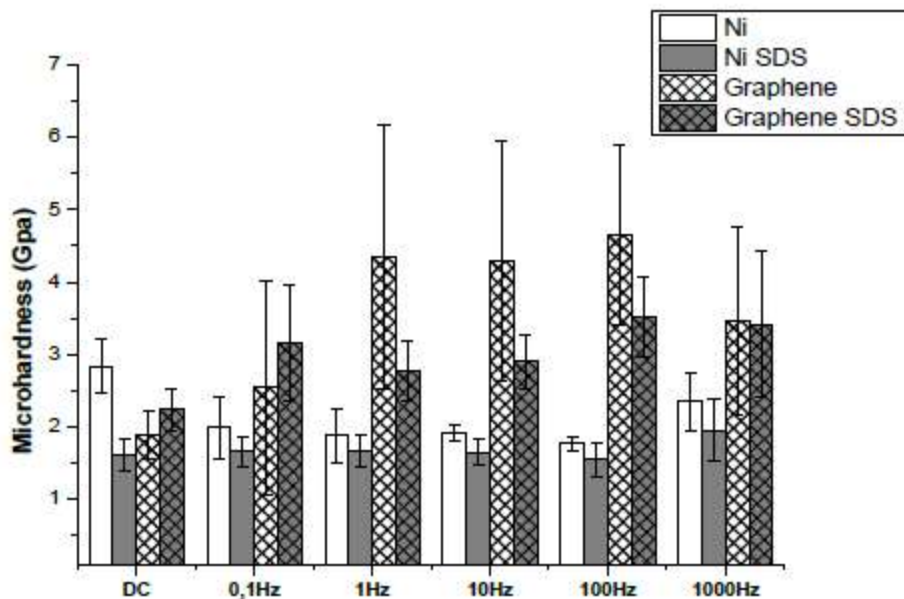
Σχήμα 4.19 Φάσματα Raman για σύνθετες επικαλύψεις νικελίου (Graphene 0.1g/L) (α) απουσία πρόσθετου οργανικού και συχνότητας 1Hz και (β) παρουσία αυτού (SDS 0.2 g/L) και συχνότητας 10Hz.

Η μορφή των διαγραμμάτων που παρουσιάζονται είναι ίδια με το φάσμα Raman της σκόνης του γραφενίου (σχήμα 4.19). Επομένως με αυτήν την μέθοδο ταυτοποιείται η ύπαρξη σωματιδίων γραφενίου ακόμα και με την επιβολή ρεύματος χαμηλότερων συχνοτήτων. Επιπλέον, από την σύγκριση του διαγράματος 4.19(α) με το 4.19(β) φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται η μορφή του φάσματος με την προσθήκη του SDS και επομένως ο τρόπος συναπόθεσης του γραφενίου παρουσία του SDS.

4.5 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων

Στην ενότητα αυτή μελετάται η επίδραση της σύστασης και της μικροδομής στη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni και Ni-SDS. Τα αποθέματα καθαρού νικελίου εξετάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες προκειμένου να διευκρινισθεί η επίδραση της παρουσίας της επιφανειοδραστικής ουσίας SDS, στη σκληρότητα του Ni.

Η μικροσκληρομέτρηση έγινε με την μέθοδο Vickers με κεφαλή διαμαντιού σχήματος πυραμίδας και όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα.



Σχήμα 4.20 Διάγραμμα μικροσκληρότητας απλών αποθεμάτων (λευκό χρώμα), απλών αποθεμάτων παρουσία πρόσθετου (γκρι χρώμα), σύνθετων αποθεμάτων (λευκό χρώμα με γραμμές) και σύνθετων αποθεμάτων παρουσία πρόσθετου (γκρι χρώμα με γραμμές).

Συνολικά, εκτός από την περίπτωση επιβολής συνεχούς ρεύματος, η προσθήκη του γραφενίου ενισχύει σημαντικά τη σκληρότητα των αποθεμάτων. Η προσθήκη του οργανικού SDS φαίνεται να μην ενισχύει τη σκληρότητα των επικαλύψεων. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με βάση δύο πιθανούς μηχανισμούς: Είτε η παρουσία του επιφανειοδραστικού αποδυναμώνει τον δεσμό που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του νικελίου και του γραφενίου, είτε η υπερβολική ποσότητά του προκάλεσε αυξημένη επιφανειακή ενέργεια μεταξύ του υποστρώματος και του γραφενίου, με αποτέλεσμα μικρότερη ποσότητα των νανοπεταλίων να καταφέρει να προσροφηθεί στην επιφάνεια της καθόδου λόγω περιορισμένης διαβρεξιμότητας, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.17. Τα σύνθετα τα οποία παρασκευάστηκαν με την προσθήκη SDS δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή της σκληρότητάς τους συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρεύματος. Το γεγονός αυτός μπορεί να συσχετισθεί και με το περιορισμένο εύρος μεταβολής του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Ιδιαίτερα, στην περίπτωση επιβολής της υψηλής συχνότητας 1000 Hz γίνεται εμφανές πως παρ'όλο που το ποσοστό ενσωμάτωσης C αυξάνεται στην περίπτωση παρουσίας SDS στο λουτρό, ο μικτός προσανατολισμός [111]+[110] δεν μπορεί να επιφέρει την αναμενόμενη σκλήρυνση, σε σύγκριση με τον επικρατών [110] που εμφανίζεται στην περίπτωση απουσίας του πρόσθετου.

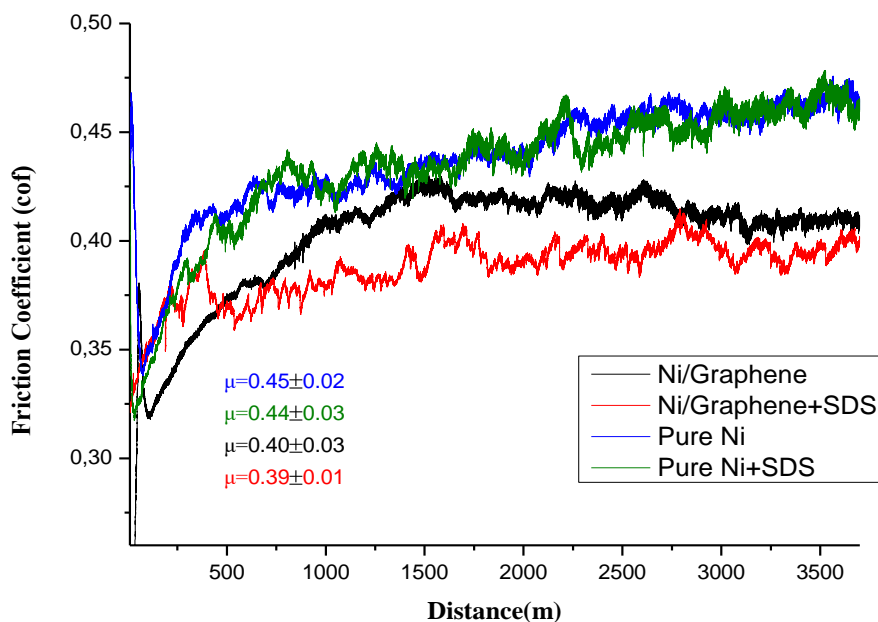
4.6. Τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων αποθεμάτων

Η μελέτη της τριβολογικής συμπεριφοράς των αποθεμάτων έγινε με συσκευή ball-on disc (CSM), χωρίς λιπαντικό μέσο, τόσο για απλά όσο και για σύνθετα αποθέματα, που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, για την ίδια συγκέντρωση σκόνης γραφενίου, με ή χωρίς παρουσία πρόσθετου. Ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαιρίδιο αλλούμινας διαμέτρου 6 mm. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η μελέτη της, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3

Πίνακας 4.3 Συνθήκες μελέτης τριβολογικής συμπεριφοράς απλών και σύνθετων αποθεμάτων.

Τριβολογικές Συνθήκες Τριβής Ολίσθησης	
Φορτίο	10N
Σφαίρα	Αλούμινα (d = 6mm)
Κύκλοι ολίσθησης	100.000 Laps
Γραμμική ταχύτητα	0.1 m/s
Συνθήκες	T = 25 °C, Υγρασία: 42-50%

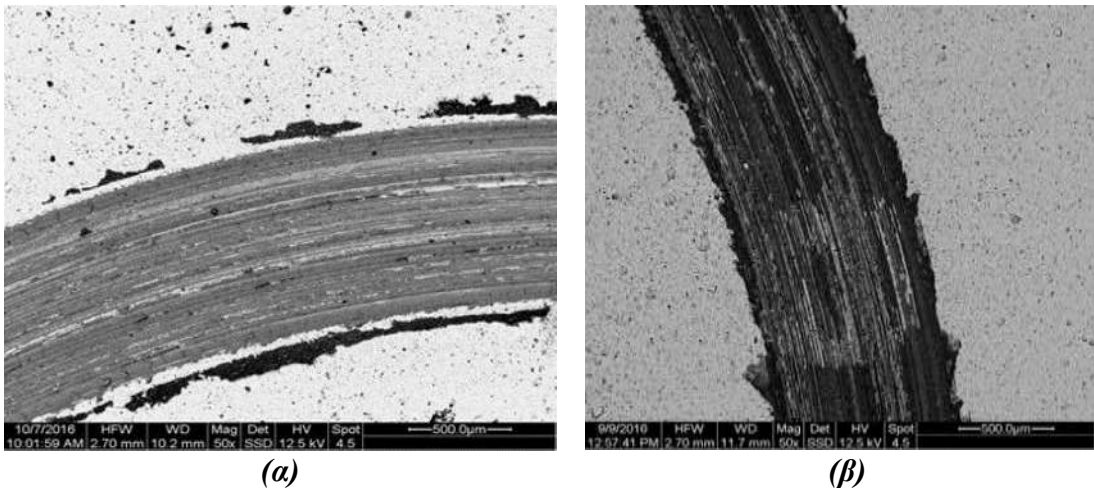
Στο σχήμα 4.21 παρουσιάζεται ενδεικτικά η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης (cof) για απλές και σύνθετες επικαλύψεις, που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, απουσία και παρουσία πρόσθετου ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης.



Σχήμα 4.21 Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε συνάρτηση με τη διανυθείσα απόσταση για αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ($\nu=100\text{Hz}, d.c.=50\%$), απουσία και παρουσία πρόσθετου (SDS).

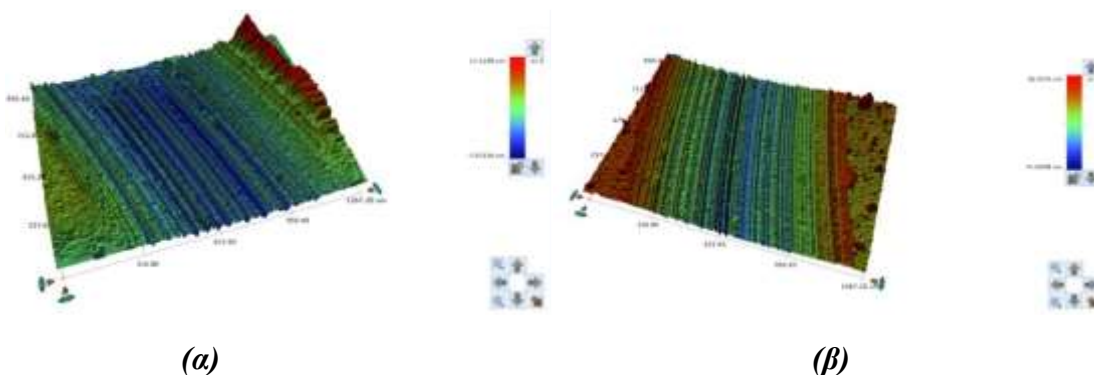
Από την αξιολόγηση των δεδομένων προκύπτει ότι οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσιάζουν μικρότερη τιμή του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε σύγκριση με τις απλές επικαλύψεις, ενώ παρουσία πρόσθετου αυτές οι τιμές μειώνονται περαιτέρω.

Στην συνέχεια έγινε περαιτέρω διερεύνηση της φθοράς μέσω προφίλομετρίας με χρήση laser, καθώς και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.



Σχήμα 4.22 Μικροφωτογραφίες SEM της πίστας εκτριβής (α) απλού νικελίου και (β) σύνθετου, παρουσία πρόσθετου.

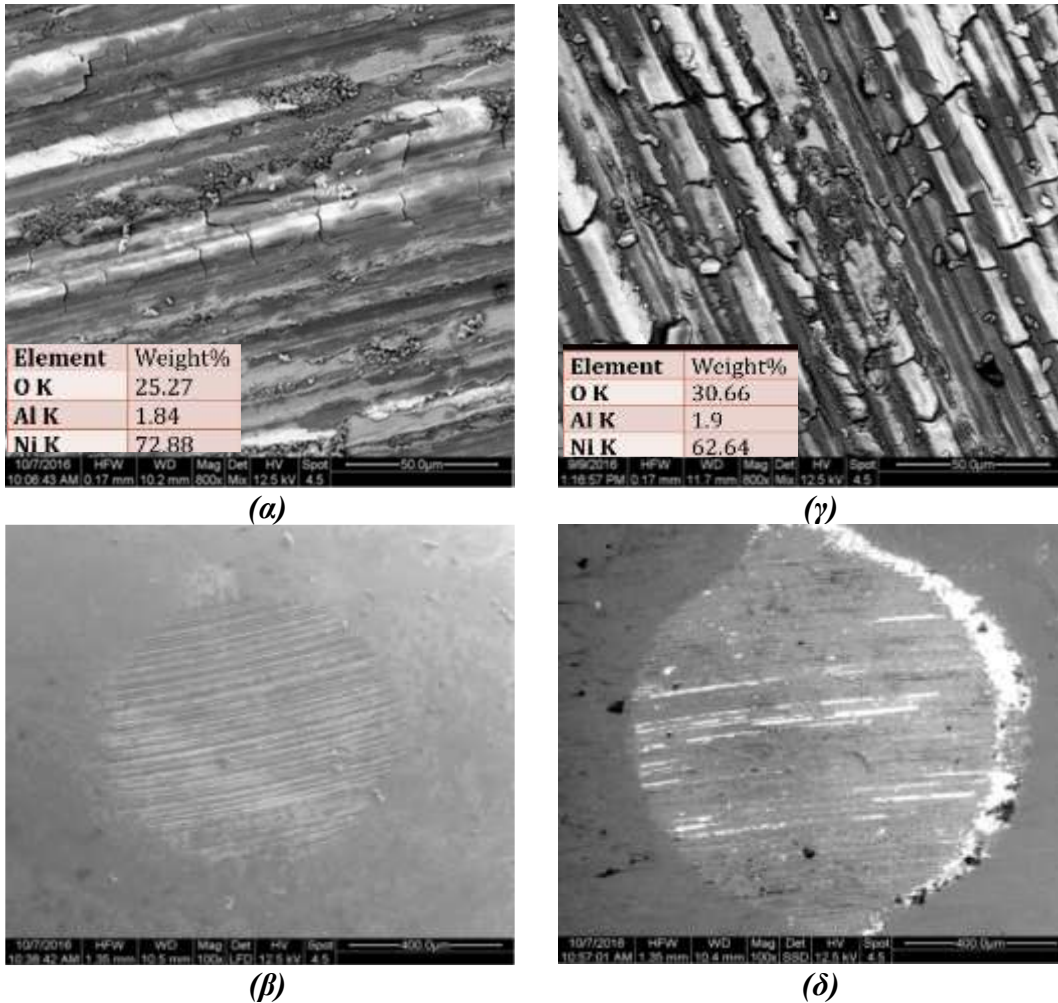
Συγκρίνοντας το ίχνος τριβής στα απλά και σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, παρουσία πρόσθετου, παρατηρήθηκε ότι σε αντίθεση με τα απλά αποθέματα, οι διαστάσεις του ίχνους φθοράς του σύνθετου, είναι μικρότερες (σχήμα 4.22). Συνεπώς, τα απλά αποθέματα φαίνεται να φθείρονται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα σύνθετα. Αυτό είναι δυνατό να επαληθευθεί και μέσω των τρισδιάστατων διαγραμμάτων της προφίλομετρίας στα οποία παρουσιάζεται η σάρωση του ίχνους φθοράς (σχήμα 4.23).



Σχήμα 4.23 Τρισδιάστατη απεικόνιση ίχνους τριβής (α) απλού και (β) σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ($v=100\text{Hz}$, $d.c.=50\%$) παρουσία πρόσθετου.

Όπως φαίνεται τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν μεγαλύτερη τραχύτητα, επομένως παρουσιάζουν μικρότερη επιφάνεια επαφής κατά τη φθορά. Έτσι, το αντίπαλο σώμα παρουσιάζει μεγαλύτερη φθορά όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.24(β).

Τα δεδομένα αυτά υποδεικνύουν ότι οι σύνθετες επικαλύψεις νικελίου-γραφενίου εμφανίζουν ενισχυμένη αντοχή στην τριβή ολίσθησης σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου, παρουσία πρόσθετου.



Σχήμα 4.24 Μικροφωτογραφία SEM πίστας τριβής και του αντίπαλου σώματος (α,β) απλού και (γ,δ) σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος ($\nu=100\text{Hz}, d.c.=50\%$) παρουσία πρόσθετου.

Και οι δύο πίστες παρουσιάζουν αυλακώσεις φθοράς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος τριβής (tribo-layer), το οποίο όπως φαίνεται από τις αναλύσεις EDS αποτελείται κυρίως από οξείδια (ένθετο Σχήμα 4.24α,γ). Τα ίχνη φθοράς των αποθεμάτων εμφανίζουν χαραγές εκτριβής, παράλληλες με τη φορά κίνησης του αντίπαλου σώματος (σφαίρα αλούμινας), γεγονός που υποδεικνύει την *ύπαρξη φθοράς εκτριβής (abrasive wear)* με μηχανισμούς μικρο-

άροσης. Τα υψηλά ποσοστά οξυγόνου που παρατηρούνται αποδίδονται στο φαινόμενο τοπικής οξείδωσης της πίστας τριβής κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής.

Έτσι, ο συνολικός μηχανισμός φθοράς φαίνεται να είναι ένας συνδυασμός φθοράς πρόσφυσης και εκτριβής [12].

4.7 Βιβλιογραφία 4^{ου} κεφαλαίου

1. D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 484–490.
2. Z. Ren, N. Meng, K. Shehzad, Y. Xu, S. Qu, B. Yu, J. K. Luo, *Nanotechnology* 26 (2015).
3. C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, Rajashekhara Shabadi, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1477–1483.
4. B. Szeptycka, A. Gajewska-Midzialek, T. Babul, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 3134–3138.
5. S. Ding, T. Xiang, C. Li, Sh. Zheng, J. Wang, M. Zhang, C. Dong, W. Chan, *Mater. Design.* 117 (2017) 280–288.
6. J. Chen, J. Li, D. Xiong, Y. He, Y. Ji, Y. Qin, *Appl. Surf. Sci.* 36 (2016) 49–56.
7. H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 340–348.
8. S. Spanou, E. A. Pavlatou, Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: Effect of pulse, *J. Appl. Electrochem.* 2010, 40, 1325–1336
9. Άννα-Μαρία Ρούτση, *Μελέτη της συν-απόθεσης υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα/ μAl₂O₃ σε μήτρα νικελίου παρουσία προσθέτων με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης*, Μεταπτυχιακή εργασία-ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 2016
10. S. Spanou, E.A. Pavlatou and N. Spyrellis. Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications, *Electrochim. Acta* 2009, 54, 2547- 2555.
11. Mark Wall, *The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness*, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA 2011.
12. Ν. Δ. Χρονοπούλου, Δ. Βόζιος, Π. Σχοινάς, Ε.Α. Παυλάτου, Σύνθετες νανοδομημένες επικαλύψεις μήτρας Ni με ενίσχυση γραφενίου, Πρακτικά "11^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής", 25-27 Μαΐου 2017

Κεφάλαιο 5^ο: Συμπεράσματα- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

5.1 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η απόθεση νανοπεταλίων γραφενίου υπό συνθήκες τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος (εύρος παλμών 0.1-1000Hz) με χρήση λουτρού τύπου Watts, χωρίς αλλά και με την προσθήκη πρόσθετης οργανικής ουσίας Sodium Dodecyl Sulfate-SDS. Παρασκευάστηκαν αποθέματα καθαρού νικελίου, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες προκειμένου να αποτελέσουν μέτρο σύγκρισης με τα σύνθετα αποθέματα. Μελετήθηκε η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος (συνεχούς ή παλμικού) και της προσθήκης πρόσθετου στη μορφολογία της επιφάνειας, στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, στο μέγεθος των κρυσταλλιτών, στη σκληρότητα και στην αντοχή στην τριβή ολίσθησης

Καταληκτικά, ως συμπεράσματα της παρούσας έρευνας αποφαίνεται ότι:

- Η παρουσία πρόσθετου (Sodium Dodecyl Sulfate-SDS) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε μια πιο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του γραφενίου στη μεταλλική μήτρα νικελίου.
- Η ταυτόχρονη παρουσία γραφενίου και πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλών συχνοτήτων οδηγεί στην επικράτηση του [110+111] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σε σύγκριση με τον [110] των απλών αποθεμάτων Ni, ενώ ο [111] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός εμφανίζεται ενισχυμένος.
- Τα σωματίδια γραφενίου αυξάνουν τις τιμές της μικροσκληρότητας αλλά η παρουσία του SDS οδηγεί σε μείωση αυτών των τιμών.
- Τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου εμφανίζουν αυξημένη αντοχή στην τριβή ολίσθησης και χαμηλότερο συντελεστή τριβής.
- Ο συνολικός μηχανισμός φθοράς είναι ένας συνδυασμός φθοράς πρόσφυσης και εκτριβής με φαινόμενα τοπικής οξειδωσης.

5.2 Προτάσεις για το μέλλον

Οι προτάσεις για επέκταση της συγκεκριμένης μελέτης, θα μπορούσαν να συνοψιστούν στις εξής:

- Η μελέτη επιλογής της καταλληλότερης επιφανειοδραστικής ένωσης. Θα μπορούσε, να πραγματοποιηθεί μία συγκριτική μελέτη επίδρασης και άλλων πρόσθετων οργανικών ουσιών, όπως το CTAB, το οποίο αποτελεί δημοφιλές μέσο διασποράς του Graphene και Graphene Oxide στη διεθνή βιβλιογραφία.
- Τη διερεύνηση του ενδεχομένου εξάντλησης του οργανικού προσθέτου ή της μείωσης της συγκέντρωσης του ενισχυτικού μέσου με τον χρόνο χρήσης του λουτρού.

- Φασματοσκοπικές μετρήσεις in situ (π.χ. SERS – Surface enhanced Raman) της ηλεκτροαπόθεσης Ni/Graphene με στόχο τη μελέτη των δράσεων που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο.
- Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η ηλεκτροχημική απόκριση των σύνθετων επιφανειών Ni/Graphene για ενδεδειγμένη μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση.
- Τέλος, μια προσπάθεια προσομοίωσης του μηχανισμού της συναπόθεσης των νανοπεταλιών γραφενίου σε μεταλλική μήτρα με υπολογιστικές μεθόδους θα παρουσίαζε ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον.

5.3 Συνέδρια και Δημοσιεύσεις

Μέρος της παρούσας εργασίας παρουσιάστηκε στα παρακάτω συνέδρια:

- **"11ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής"** με τίτλο εργασίας *"Σύνθετες νανοδομημένες επικαλύψεις μήτρας Ni με ενίσχυση γραφενίου"*, Ν. Δ. Χρονοπούλου, Δ. Βόζιος, Π.Σχοινιάς, Ε.Α. Παυλάτου, 25-27 Μαΐου 2017, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.
- **COST WORKSHOP "Electrochemical processing and corrosion of miniaturised systems"**, με τίτλο εργασίας *"Electrodeposition and characterization of electroplated Ni/graphene composite coatings"* Ν. Chronopoulou, D.Vozios, E.A.Pavlatou, 12-14 Οκτωβρίου 2016, Αθήνα, Ελλάδα.

Επιπλέον, αναμένεται η δημοσίευση της εργασίας *"Electrodeposition and characterization of electroplated Ni/graphene composite coatings"*, Ν. Chronopoulou, D. Vozios, P. Schinas, E. A. Pavlatou, η οποία έχει υποβληθεί στο διεθνές περιοδικό *Materials Today: Proceedings*.