



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**  
**Σχολή Χημικών Μηχανικών**  
Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας

**Ηλεκτρολυτική συν-απόθεση  
υβριδικών σωματιδίων με  
βάση τον άνθρακα σε μήτρα  
νικελίου**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
**ΝΙΚΟΛΕΤΤΑΣ Δ. ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΥ**  
Φυσικός Εφαρμογών Ε.Μ.Π.

Επίβλεψη:  
Ευαγγελία Α. Παυλάτου  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ 2020**

## **ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα), Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Ανδρέας Μπουντουβής, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών ,Πρύτανης Ε.Μ.Π..

Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αναπληρωτής Κοσμήτορα.

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Ανδρέας Μπουντουβής, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Αγγελική Μουτσάτσου, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών.

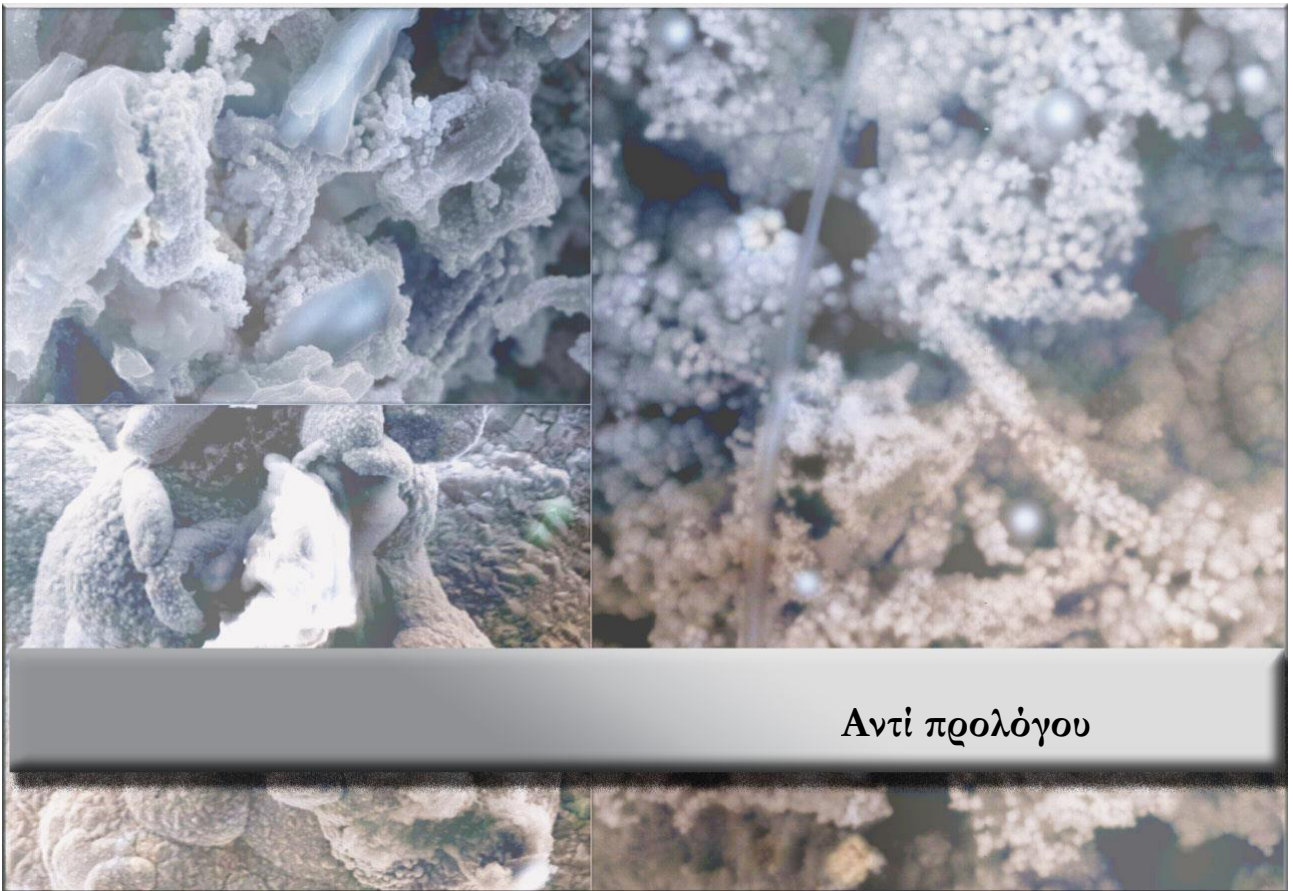
Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Δημήτρης Μανωλάκος, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.

Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών.

*« Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (N. 5343/1932, Άρθρο 202) ».*



Αντί προλόγου

Στον γιό μου,

Δημήτρη.

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., ήταν η ηλεκτρολυτική συν-απόθεση δύο, διαφορετικών ειδών υβριδικών σωματιδίων νανοσωλήνων άνθρακα αλλά και νανοπεταλίων γραφενίου, για πρώτη φορά, σε μεταλλική μήτρα νικελίου καθώς και η μελέτη τόσο του μηχανισμού συναπόθεσης όσο και των μηχανικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των σύνθετων αυτών αποθεμάτων.

Στην πορεία προς την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, είχα την τύχη να γνωρίσω και να συνεργαστώ με ανθρώπους οι οποίοι συνέβαλαν ουσιαστικά και καθοριστικά τόσο με το εξαιρετικό επιστημονικό τους υπόβαθρο όσο και με το ήθος τον προσηνή λόγο τους και την ξεχωριστή προσωπικότητά τους και τους οποίους ευχαριστώ από καρδιάς.

Την βαθιά και ειλικρινή ευγνωμοσύνη μου θα ήθελα να εκφράσω για την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, Καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου. Η στήριξή της, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής, ήταν καταλυτικής σημασίας. Αποτέλεσε την κινητήρια δύναμή μου, τόσο με τις ουσιαστικές της παρεμβάσεις και προτροπές, όσο και με το αδιαμφισβήτητο ήθος της. Με σύστησε σε έναν υπέροχο κόσμο που έγινε πηγή έμπνευσης και δύναμης, τον κόσμο της επιστημονικής κοινότητας, ανιδιοτελώς, χωρίς καμία επιφύλαξη και με μεγάλη γενναιοδωρία. Στάθηκε δίπλα μου, αρωγός και συνοδοιπόρος, πάντα με αστείρευτη όρεξη, υπομονή και επιμονή για ακόμα πιο αναλυτική και εμπειριστατωμένη παρουσίαση των ερευνητικών αποτελεσμάτων, θυσιάζοντας ακόμα και τον προσωπικό της χρόνο.

*«Επιστήμη ποιητική ευδαιμονίας»  
Η γνώση δημιουργεί ευδαιμονία.  
Πλάτων, 427-347 π.Χ., Φιλόσοφος*

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής, τους κυρίους Καθηγητές Ανδρέα Μπουντουβή και Κωνσταντίνο Χαριτίδη, για την αμέριστη και έμπρακτη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής, που ανατροφοδοτούσαν τις προσπάθειές μου, με εμπύχωναν και μου έδιναν δύναμη να συνεχίζω προς το στόχο μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στον δάσκαλο Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Αντώνη Καραντώνη για τη σημαντική και ουσιαστική συνεισφορά του, μιας και όχι μόνο μου παραχώρησε τον εργαστηριακό του χώρο αλλά με καθοδήγησε και επιστημονικά, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για τη μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση αλλά και τη συγγραφή δύο επιστημονικών δημοσιεύσεων. Φυσικά, δε θα μπορούσα να παραλείψω να αναφερθώ στον αείμνηστο Καθηγητή κύριο Δημήτριο Παντελή, ο οποίος στάθηκε η αφορμή του αντικειμένου της διδακτορικής μου διατριβής, μιας και ήταν αυτός που πρότεινε σε αρχικό επίπεδο τη μελέτη της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης τέτοιου είδους νανοσωματιδίων. Επιπλέον ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη και την άψογη συνεργασία τον Δόκτωρ Bai Jinbo του École Centrale Paris του εργαστηρίου MSSMAT, καθώς ήταν εκείνος που παρείχε στο εργαστήριο τα πρωτοπόρα υβριδικά νανο-σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικό μέσο της μεταλλικής μήτρας νικελίου.

Ευχαριστώ ακόμη τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διδακτορικής διατριβής, κ. Α. Καραντώνη και Κ. Κορδάτο, Αν. Καθηγητές Ε.Μ.Π. της Σχολής Χημικών Μηχανικών καθώς και τον κ. Δ. Μανωλάκο, Καθηγητή Ε.Μ.Π. της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών αλλά και την κ. Α. Μουτσάτσου, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

*«Τα λάθη που κάνει κάποιος είναι ο δρόμος του για την ανακάλυψη»*

*James Joyce*

Ένα θερμό ευχαριστώ στις Δόκτορες Πηνελόπη Γύφτου, Ειρήνη Σιρανίδη για τις ώρες που αφιέρωσαν προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις Raman και στους Δόκτορες Χαρίκλεια Σαράφογλου και Πέτρο Σχοινά καθώς και την κυρία Χριστίνα Σκουλικίδου για την άψογη συνεργασία που είχαμε και τη σημαντική συνεισφορά τους κατά τη διάρκεια των μετρήσεων SEM και Fe-SEM.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π κύριο Χρήστο Παπαδόπουλο, για τις ανοικτές πόρτες που είχε πάντα για εμένα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις τραχύτητας της επιφάνειας των δοκιμίων.

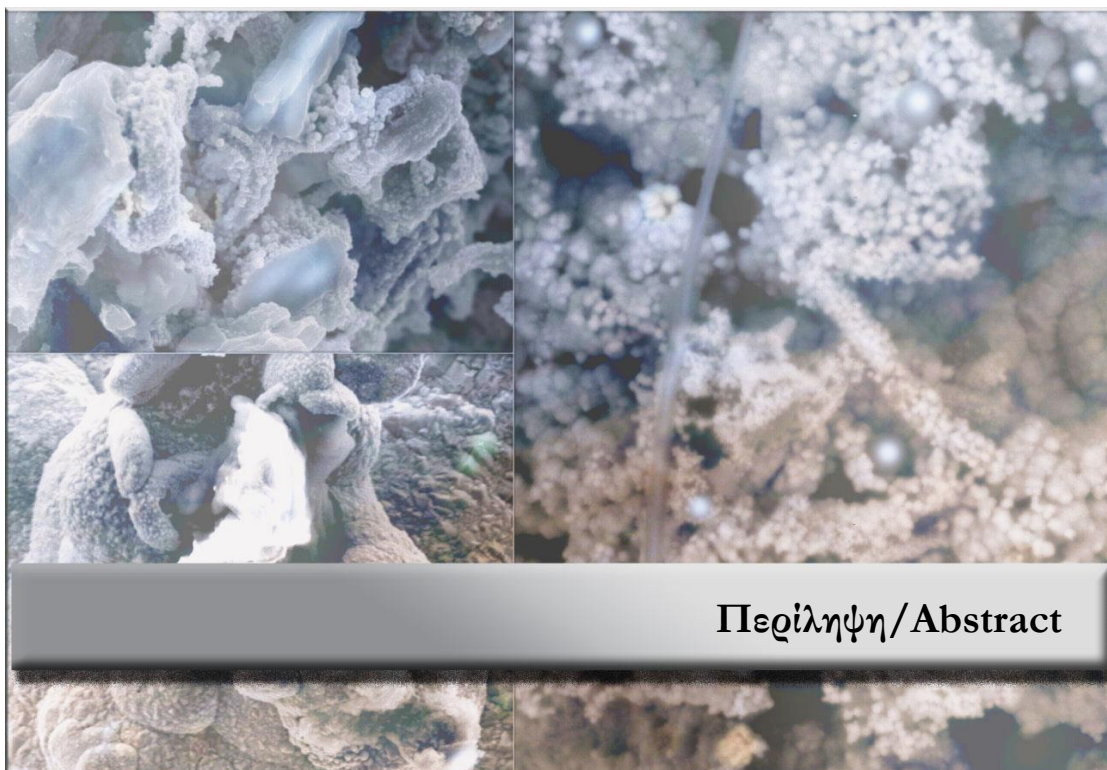
Η μελέτη των κάθετων τομών μετά από χημική απόξεση πραγματοποιήθηκε με τη συμβολή της Δόκτωρ Μαρίας Λέκκας στο Polytechnic Department of Engineering and Architecture of University of Udine της Ιταλίας, την οποία και ευχαριστώ θερμά για τη φιλοξενία στο εργαστήριό της και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας κατά την παραμονή μου εκεί.

Ήταν ακόμη μεγάλη χαρά και ιδιαίτερη τιμή που είχα την ευκαιρία να γνωρίσω και να συζητήσω μαζί τους την ερευνητική μου εργασία, επιστήμονες όπως τον Επίτιμο Καθηγητή Jean-Pierre Celis του Katholieke Universiteit Leuven και τον Καθηγητή κύριο Pierre Ponthiaux του Centrale Supélec καθώς και τον Καθηγητή κύριο Mustafa Ürgen του Istanbul Technical University.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στις Υ.Δ. του εργαστηρίου Γενικής Χημείας Ελένη Ροσολύμου, Μαρία Εμμανουέλα Κασσαλία, Χριστίνα Μιτζιθρα, Εύη Γαλατά, Νεφέλη Φέρμελη Παπαδοπούλου και Ντίνο Ψαρρά, οι οποίοι έγιναν μια δεύτερη οικογένεια για εμένα όλα αυτά τα χρόνια. Θερμά ευχαριστώ και τους Δημήτρη Βόζιο και Άννα-Μαρία Ρούτση με τους οποίους είχα τη χαρά να συνεργαστώ κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών τους.

Ευχαριστώ θερμά και ευγνωμονώ την οικογένεια μου για την αμέριστη και αγόγγυστη συμπαράστασή της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής και όχι μόνο...

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου Αθανασία, την πρώτη μου δασκάλα, για όλα όσα με υπομονή με δίδαξε, για τη δύναμη που μου έδινε και τη συμπαράστασή της όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ τον αείμνηστο πατέρα μου, Δημήτρη, που με τόσο ενθουσιασμό και θαυμασμό άκουγε τις «πειραματικές» μου επιτυχίες αλλά και αποτυχίες. Τέλος, ευχαριστώ τον σύζυγό μου Μάρκο και τον γιό μου Δημήτρη, για την υπομονή που είχαν, την δύναμη και την ενθάρρυνση που μου έδωσαν.



Περίληψη/Abstract



## Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν *για πρώτη φορά* σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενισχυτικά σωματίδια, *υβριδικά σωματίδια MWCNTs-μAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs-SiC* και νανοσωματίδια *GnPs*, από λουτρό τύπου Watts, με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης. Κατά την ηλεκτροχημική παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου ( $\omega = 400$  rpm), εφαρμόστηκε *συνεχές* (Direct Current-DC) και *παλμικό* ρεύμα σταθερής φοράς (Pulse Current-PC). Μελετήθηκε η επίδραση της επιβολής μεγάλου φάσματος διαφορετικών συχνοτήτων ( $\nu = 0.1$  έως και 1000 Hz) παλμών καθώς και της παρουσίας του ανιονικού προσθέτου Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) στη δομή, τη μορφολογία και το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα νικελίου των σύνθετων επικαλύψεων. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αποθέματα απλού νικελίου, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, προκειμένου να συγκριθούν με τα σύνθετα.

Σχετικά με τα τα σύνθετα αποθέματα *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* τα αποτελέσματα που προέκυψαν υποδεικνύουν ότι η *επιβολή συνεχούς ρεύματος, απουσία SDS* συνοδεύτηκε από εκλεκτικό προσανατολισμό [100], ενώ η ταυτόχρονη παρουσία *SDS*, οδήγησε σε *τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών Ni*. Με την επιβολή *παλμικού ρεύματος*, επικράτησε *τυχαίος προσανατολισμός*. Διαπιστώθηκε ότι η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται από μία *ανοικτού τύπου, πορώδη δομή*. Ωστόσο, τα αποθέματα εμφανίζονται *συμπαγή στην κάθετη τομή τους* με ομοιόμορφη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman. Από τα φάσματα Raman προέκυψε ότι τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν *απουσία SDS*, χαρακτηρίζονται από *μεγάλο βαθμό διαταραχής* των υβριδικών MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σωματιδίων, ο οποίος οφείλεται στο υψηλό βαθμό συσσωμάτωσής τους, συγκριτικά με τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν *παρουσία SDS*. Εφαρμόζοντας τεχνικές καθοδικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία *προτάθηκε* ένας πιθανός μηχανισμός για τον τρόπο ηλεκτροαπόθεσης των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου: *λόγω της μεγάλης ενεργούς επιφάνειας και της χαμηλής υπέρτασης της αναγωγής υδρογόνου στην επιφάνεια των MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού*

αναγωγής των πρωτονίων. Ωστόσο, ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου μειώθηκε λόγω του ότι το πρόσθετο SDS προσροφάται στην επιφάνεια των MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, «καλύπτοντας» αποτελεσματικά την επιφάνειά τους, μειώνοντας τα πιθανά σημεία που θα μπορούσε να λάβει χώρα η έκλυση του υδρογόνου.

Για τα σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-μSiC, η επιβολή *συνεχούς ρεύματος*, απουσία ή παρουσία SDS, δεν διαπιστώθηκε να επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυστάλλων του νικελίου [100] που παρατηρήθηκε στις επικαλύψεις απλού νικελίου. Η επιβολή *παλμικού ρεύματος* υψηλών τιμών συχνότητας των παλμών είχε ως αποτέλεσμα την επικράτηση ενός *τυχαίου προσανατολισμού*. Επομένως, τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs/μ-SiC φαίνεται να παρεμποδίζουν σε τέτοιο βαθμό την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, αυξάνοντας τον αριθμό των σημείων πυρηνογένεσης, και τελικά επικρατεί ένας *τυχαίος προσανατολισμός*. Από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των επικαλύψεων διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία *συμπαγή δομή*. Από τη μελέτη των φασμάτων Raman που πραγματοποιήθηκαν στις επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων, προκύπτει ότι η *παρουσία SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε μια πιο *ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων* στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος, χωρίς ωστόσο να μειώνεται σημαντικά η τιμή του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων και επομένως, το «μέγεθος» της διαταραχής των νανοσωληνών άνθρακα στα υβριδικά σωματίδια.

Με την επιβολή *συνεχούς ρεύματος* και την παρουσία των σωματιδίων *GnPs* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ο εκλεκτικός προσανατολισμός *παρέμεινε [100]*, όπως ήταν και στις απλές επικαλύψεις Ni. Με *επιβολή παλμικού ρεύματος* και για συγκέντρωση *GnPs 0.1 g/L, απουσία πρόσθετου*, παρατηρήθηκε η ίδια ακολουθία εκλεκτικού προσανατολισμού με σταδιακή αύξηση της τιμής συχνότητας του παλμού όπως και στην περίπτωση του απλού νικελίου [100]→[211]→[110]. *Παρουσία SDS*, επικράτησε η ακολουθία [100]→[R]→[211]→[111+110]. Για τιμή συγκέντρωσης των *GnPs 0.5 g/L, παρουσία SDS*, η ακολουθία που επικρατεί είναι [100]→[110]. Από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων προέκυψε ότι πρόκειται για μια *συμπαγή δομή με «διογκώσεις»*. Από τη μελέτη της επιφάνειας των αποθεμάτων με την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman προέκυψε ότι η επιβολή *υψηλής συχνότητας* οδηγεί σε *μεγαλύτερη διαταραχή* της δομής των σωματιδίων και αποδίδεται στο «ζάρωμα-wrinkled sheets» αυτών κατά την ηλεκτροαπόθεση.

Από τη μελέτη της *μικροσκληρότητας* σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος και για την περίπτωση των *απλών αποθεμάτων Ni*, προκύπτει ότι η *παρουσία SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό *δεν συνοδεύεται με ενίσχυση των τιμών της μικροσκληρότητας*. Για την περίπτωση των *Ni/ MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, η *ταυτόχρονη παρουσία των υβριδικών σωματιδίων με το πρόσθετο SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την *επιβολή παλμικού ρεύματος*, είχε ως αποτέλεσμα την *αύξηση της μικροσκληρότητας*. Μελετώντας τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων *Ni/GnPs*, προκύπτει ότι η επιβολή *PC*, *αυξάνει* εν γένει *τις τιμές της μικροσκληρότητας*. Ωστόσο τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας εμφανίζουν τα σύνθετα αποθέματα *Ni/GnPs (0.1 gL<sup>-1</sup>)*, τα οποία παρασκευάστηκαν *απουσία SDS* και με την *επιβολή παλμικού ρεύματος μεσαίων ή και υψηλών τιμών συχνότητας* ( $\nu=10$  και 100 Hz) λόγω των υψηλών ποσοστών ενσωμάτωσης των GnPs. Επιπλέον, και για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων *Ni/MWCNTs-SiC*, παρατηρήθηκε *αύξηση της μικροσκληρότητας* συγκριτικά με τα απλά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες.

Από τη μελέτη των δοκιμών *τριβής ξηρής ολίσθησης*, προέκυψε ότι η *ενσωμάτωση των σωματιδίων με βάση τον άνθρακα* στη μεταλλική μήτρα Ni είχε ως αποτέλεσμα τη *μείωση της τιμής του συντελεστή ξηρής τριβής ολίσθησης*, συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Ni. Η παρουσία *SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε *περαιτέρω μείωση* του συντελεστή  $\mu$ , ενώ τα σύνθετα αποθέματα *Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS* παρουσίασαν *τη χαμηλότερη τιμή συντελεστή τριβής  $\mu$*  καθώς και *πλάτους πίστας τριβής, υποδεικνύοντας τη μικρότερη φθορά λόγω τριβής ολίσθησης*. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι για όλες τις εξεταζόμενες σύνθετες επικαλύψεις ο συνολικός μηχανισμός φθοράς μπορεί να χαρακτηριστεί ως *μηχανισμός φθοράς πρόσφυσης, οξείδωσης και εκτριβής*.

Από τη μελέτη αντίστασης στη διάβρωση προέκυψε ότι οι επικαλύψεις *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* που παρασκευάστηκαν *απουσία πρόσθετου* και με την επιβολή *PC* ( $\nu=100$  Hz), παρουσιάζουν *τη χαμηλότερη τιμή αντίστασης πόλωσης* συγκριτικά με τα άλλα σύνθετα αποθέματα που μελετήθηκαν, ενώ παρέμειναν *ανέπαφα* διατηρώντας τα ηλεκτροχημικά τους χαρακτηριστικά καθ' όλη τη διάρκεια της εμφάνισής τους (60 h) σε NaCl, το οποίο αποδίδεται κυρίως στην ιδιαίτερη επιφανειακή μορφολογία τους.

## Abstract

In the present PhD thesis, nickel metal matrix composites reinforced with hybrid particles *MWCNTs- $\mu$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *MWCNTs-SiC* and Graphene nano Platelets *GnPs*, were produced by electrodeposition from a Watts type bath. During deposition a rotation disk electrode was used ( $\omega= 400$  rpm), and both direct (**DC**) and pulse current (**PC**) was applied. The effect of the imposition of different frequencies of current pulses ( $\nu= 0.1$  up to 1000 Hz) as well as the presence of the anionic surfactant Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) on the structure, the morphology and the percentage of the embedding particles on the nickel metal matrix of the composite coatings, was investigated. Moreover, pure nickel coatings, under the same electrodeposition conditions were also produced for comparison reasons.

Regarding the composites *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, the results indicated that the imposition of **direct** current, in absence of SDS, was accompanied by the dominance of **[100]** crystalline texture, while the presence of *SDS*, or the imposition of **pulse** current, resulted in a random orientation of nickel crystallites. It was found that the surface morphology of the composite coatings was characterized by an **open-like porous structure**. However, the coatings **were compact across the cross section** with a uniform dispersion of the hybrid particles in the metal matrix, which was verified by Raman spectroscopy measurements. Raman spectroscopic analysis was revealed that in the absence of SDS, the hybrid particles *MWCNT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* were characterized with a high degree of structural disorder, indicating an increased agglomeration degree of the embedded particles in the Ni matrix. By applying the technique of linear sweep voltammetry in combination with electrochemical impedance spectroscopy and quartz crystal microbalance, a possible mechanism for the electrodeposition of the hybrid particles in the nickel metal matrix was proposed: *Due to the large active surface and the low overpotential of hydrogen reduction on the surface of MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, an increase of the proton reduction rate was observed. However, the rate of hydrogen evolution was reduced in presence of SDS, possibly due to the adsorption of SDS molecules on MWCNT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites resulting to the reduction of the number of available sites for rapid hydrogen evolution.*

In the case of composites *Ni/MWCNTs- $\mu$ SiC*, by imposition of direct current in absence or presence of SDS, it was observed that it does not disturb the initial nickel crystallographic line **[100]**. Under the imposition of high frequency pulse current,

random orientation prevailed. Therefore, the hybrid particles *MWCNTs/μ-SiC*, *seems to perturbed the nickel crystal growth in such an extent by increasing the number of nucleation sites that a random orientation is induced*. The study of the surface morphology of the composite coatings revealed a compact structure. Raman spectra on the surface of the composite coatings indicated that the presence of SDS in the electrolytic bath led to a more uniform dispersion of the hybrid particles in the NI matrix without inducing a considerable disorder in the structure of the carbon nanotubes.

Under direct current and in the presence of *GnPs* in the electrolytic bath, the texture *[100]* remained similar to the case of pure nickel coatings. Under pulse current, by increasing gradually the pulse frequency values and for concentration equal to *0.1 g/L GnPs, in absence of SDS*, the same sequence of preferred crystalline structure was observed *[100]→[211]→[110]*, similar to that of pure nickel composites. In the *presence of SDS* the sequence *[100]→[R]→[211]→[111+110]* was observed. By increasing the concentration of *GnPs in the electrolytic bath up to 0.5 g/L*, in presence of *SDS*, the sequence: *[100]→[110]* was revealed. The surface morphology of the composite coatings was rather compact characterized by the presence of «bumps» near the region of embedded graphene platelets. Raman spectra study revealed that the imposition of high frequency pulse current led to enhanced structural disturbance of the graphene platelets during co-deposition with the Ni matrix, which was attributed to the “wrinkling” of the graphene sheets.

For the case of pure nickel composite, micro hardness measurements demonstrated that the presence of SDS did not facilitated the micro hardness values. it turned out. In the case of *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* composite coatings the simultaneous presence of SDS in the electrolytic bath in combination with the imposition of pulse current resulted in an increase of micro hardness values. The imposition of pulse current led to the increase of micro hardness values as in the case of *Ni/GnPs* composites. The higher micro hardness values were recorded in the case of composite coatings *Ni/GnPs (0.1 gL<sup>-1</sup>)*, that were produced in absence of SDS and under medium or high pulse current frequencies ( $\nu=10, 100$  Hz), which could be attributed to the high percentage of co-deposited particles in the nickel matrix. Finally, an increase of the micro hardness values was observed also for the case of *Ni/MWCNTs-SiC* composite coatings.

The evaluation of the dry ball-on disc tests demonstrated that incorporation of carbon based particles in the nickel metal matrix resulted in the reduction of *cof* values compared to pure nickel ones, while the simultaneous presence of SDS in the electrolytic bath led to further reduction of those values. Thus, the composites *Ni/MWCNTs-SiC* produced *in presence SDS exhibited* the lower friction coefficient value and wear track width, indicating less wear due to dry sliding friction. Moreover, it was found that for all the tested composite coatings, the overall wear mechanism can be characterized by an adhesion, oxidation and abrasion wear mechanism.

The corrosion resistance study showed that *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* coatings prepared in the absence of additive and by Pulse Current imposition ( $\nu=100$  Hz), exhibited the lowest polarization resistance value compared to the other composite coatings studied, while their electrochemical characteristics remaining unaltered during their immersion (60 h) in NaCl solution, which is mainly attributed to their particular surface morphology.

## Περιεχόμενα

|  |           |
|--|-----------|
| Αντί προλόγου.....   | ii        |
| Περίληψη/Abstract.....   | vi        |
| Περιεχόμενα.....   | xii       |
| Κατάλογος Πινάκων.....   | xvi       |
| Κατάλογος Σχημάτων.....  | xviii     |
| Κατάλογος Εικόνων.....   | xxiv      |
| Ακρωνύμια.....   | xxvii     |
| Εισαγωγή.....  | 1         |
| Αντικείμενο και στόχοι.....  | 4         |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 6         |
| <b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Βασικές αρχές ηλεκτρολυτικής επικάλυψης.....</b>  | <b>7</b>  |
| 1.1 Βασικές αρχές ηλεκτρολυτικής επικάλυψης.....   | 7         |
| 1.1.2 Φαινόμενα προσρόφησης.....   | 9         |
| 1.1.3 Φαινόμενα μεταφοράς.....   | 10        |
| 1.1.4 Ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου.....   | 13        |
| 1.1.5 Υπέρταση.....  | 15        |
| 1.1.6 Ηλεκτροαπόθεση μετάλλων- Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης.....   | 16        |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 21        |
| <b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Ηλεκτρολυτική απόθεση Νικελίου.....</b>   | <b>22</b> |
| 2. 1 Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης Νικελίου.....  | 22        |
| 2.2 Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....   | 24        |
| 2.2.1 Επίδραση παλμικού ρεύματος στα χωρητικά φαινόμενα της διπλοστοιβάδας και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.....   | 26        |
| 2.2.2 Επίδραση των παραμέτρων παλμικού ρεύματος στη δομή των κρυστάλλων Νικελίου.....  | 29        |
| 2.3 Κρυσταλλική δομή Νικελίου.....   | 30        |
| 2.4 Εκλεκτικοί προσανατολισμοί αποθεμάτων Νικελίου.....  | 33        |
| 2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Νικελίου.....  | 37        |
| 2.5.1 Επίδραση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης.....  | 38        |
| 2.5.2 Επίδραση της μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....  | 40        |
| 2.5.3 Επίδραση υποστρώματος.....   | 43        |
| 2.5.4 Επίδραση σύστασης ηλεκτρολυτικού λουτρού.....  | 44        |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 46        |
| <b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενισχυτικά σωματίδια με βάση τον άνθρακα Ni/ Carbon based particles.....</b> | <b>48</b> |

|  |            |
|--|------------|
| 3.1 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση σύνθετων αποθεμάτων.....  | 48         |
| 3.1.1 Μοντέλα και μηχανισμοί συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα.....  | 51         |
| 3.1.2 Επίδραση των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στη συναπόθεση σωματιδίων.....  | 65         |
| 3.1.2.1 Επίδραση της φύσης των σωματιδίων.....   | 65         |
| 3.1.2.2 Επίδραση της σύνθεσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού.....  | 68         |
| 3.1.2.2.1 Επίδραση παρουσίας οργανικών και ανόργανων προσθέτων.....  | 69         |
| 3.1.2.3 Επίδραση των συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης.....   | 73         |
| 3.2 Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων MWCNTs.....   | 75         |
| 3.2.1 Ιδιότητες σωματιδίων MWCNTs.....   | 75         |
| 3.2.2 Σύνθετα μεταλλικά αποθέματα με ενίσχυση νανοσωματιδίων MWCNTs.....   | 78         |
| 3.2.3 Μηχανισμός συναπόθεσης MWCNTs και μηχανισμός επιφανειοδραστικών.....   | 86         |
| 3.3 Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων γραφενίου.....  | 88         |
| 3.3.1 Μηχανισμός συναπόθεσης Gr και των παραγόμενων αυτού.....   | 94         |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 96         |
| <b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Πειραματική διαδικασία.....</b>   | <b>100</b> |
| 4.1 Πειραματική διάταξη.....   | 100        |
| 4.2 Συνθήκες παρασκευής αποθεμάτων Νικελίου.....   | 103        |
| 4.2.1 Ηλεκτρολυτικό Λουτρό.....  | 104        |
| 4.2.2 Ενισχυτικά σωματίδια.....  | 105        |
| 4.3 Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....   | 107        |
| 4.3.1 Απόδοση ρεύματος.....  | 108        |
| 4.4 Μελέτη απλών και σύνθετων αποθεμάτων.....  | 109        |
| 4.4.1 Μελέτη μορφολογίας και δομής αποθεμάτων.....   | 110        |
| 4.4.1.1 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).....  | 110        |
| 4.4.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) & ανάλυση με διασπορά ακτίνων X (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy-EDX)..... | 113        |
| 4.4.1.3 Φασματοσκοπία Raman.....   | 114        |
| 4.4.1.4 Οπτικό Προφιλόμετρο.....   | 114        |
| 4.4.1.5 Κάθετη τομή & Χημική απόξεση σε κάθετη τομή.....   | 115        |
| 4.4.2 Μελέτη μηχανικών και άλλων ιδιοτήτων.....  | 116        |
| 4.4.2.1 Μικρο-σκληρότητα.....  | 116        |
| 4.4.2.2 Αντίσταση στην τριβή ολίσθησης.....  | 118        |
| 4.4.2.3 Αντοχή στη διάβρωση.....   | 121        |
| 4.4.2.4 Γωνία επαφής.....  | 122        |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 123        |
| <b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni / MWCNTs-μAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>  | <b>124</b> |
| 5.1 Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου MWCNTs/μ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 124        |
| 5.2 Συνοπτική πειραματική διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης.....  | 125        |
| 5.3 Επίδραση συνεχούς ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα.....  | 130        |



|   |            |
|---|------------|
| 5.3.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη.....  | 130        |
| 5.3.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 132        |
| 5.4 Επίδραση παλμικού ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα.....                                   | 134        |
| 5.4.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης συχνότητων.....                                     | 134        |
| 5.4.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 137        |
| 5.5 Επίδραση πρόσθετου SDS.....   | 140        |
| 5.5.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης πρόσθετου.....                                      | 140        |
| 5.5.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 143        |
| 5.6 Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων νικελίου.....  | 144        |
| 5.6.1 Ποσοστά ενσωμάτωσης υβριδικών σωματιδίων.....   | 150        |
| 5.7 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία Raman.....                                  | 152        |
| 5.8 Προσέγγιση μηχανισμού απόθεσης και μελέτη κινητικής.....                                | 158        |
| 5.9 Συμπεράσματα.....   | 167        |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....   | 169        |
| <b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni / MWCNTs-SiC.....</b>              | <b>170</b> |
| 6.1 Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου MWCNTs-SiC.....  | 170        |
| 6.2 Συνοπτική πειραματική διαδικασία.....   | 171        |
| 6.3 Επίδραση συνεχούς ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC.....                     | 175        |
| 6.3.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη.....  | 175        |
| 6.3.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 177        |
| 6.4 Επίδραση παλμικού ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC.....                     | 178        |
| 6.4.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης συχνότητων.....                                     | 178        |
| 6.4.2 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης πρόσθετου.....                                      | 180        |
| 6.4.3 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 182        |
| 6.5 Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων νικελίου.....  | 183        |
| 6.5.1 Ποσοστά ενσωμάτωσης υβριδικών σωματιδίων στη μήτρα Ni.....                            | 187        |
| 6.6 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία Raman.....                                  | 189        |
| 6.7 Συμπεράσματα.....   | 192        |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....   | 194        |
| <b>Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>: Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni / Graphene nano-platelets.....</b> | <b>195</b> |
| 7.1 Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου GnPs.....  | 195        |
| 7.2 Συνοπτική πειραματική διαδικασία.....   | 196        |
| 7.3 Επίδραση συνεχούς ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα Ni / GnPs.....                         | 200        |
| 7.3.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη.....  | 200        |
| 7.3.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 202        |
| 7.4 Επίδραση παλμικού ρεύματος και πρόσθετου SDS στις επικαλύψεις Ni/GnPs.....              | 203        |
| 7.4.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη.....  | 203        |
| 7.4.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.....  | 205        |

|  |            |
|--|------------|
| 7.5 Επίδραση<br>συγκέντρωσης.....  | 207        |
| 7.5.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη.....   | 207        |
| 7.5.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλινών.....   | 209        |
| 7.6 Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων νικελίου.....   | 210        |
| 7.6.1 Ποσοστά ενσωμάτωσης πεταλίων γραφενίου.....  | 214        |
| 7.7 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία Raman.....   | 217        |
| 7.8 Συμπεράσματα.....  | 222        |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 224        |
| <b>Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>:Μελέτη ιδιοτήτων σύνθετων αποθεμάτων.....</b>  | <b>225</b> |
| 8.1 Μελέτη τραχύτητας επιφάνειας.....  | 225        |
| 8.1.1 Συμπεράσματα μελέτης τραχύτητας επιφάνειας.....  | 228        |
| 8.2 Μικροσκληρότητα.....   | 230        |
| 8.2.1 Μικροσκληρότητα απλών αποθεμάτων Ni.....   | 230        |
| 8.2.2 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                 | 231        |
| 8.2.3 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs.....   | 233        |
| 8.2.4 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC.....   | 237        |
| 8.2.5 Συμπεράσματα μελέτης μικροσκληρότητας.....   | 238        |
| 8.3 Τριβολογική μελέτη απλών και σύνθετων αποθεμάτων Νικελίου.....   | 239        |
| 8.3.1 Τριβολογική μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                          | 240        |
| 8.3.2 Τριβολογική μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC.....  | 246        |
| 8.3.3 Τριβολογική μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs.....  | 250        |
| 8.3.4 Συμπεράσματα τριβολογικής μελέτης.....   | 256        |
| 8.4 Μελέτη διάβρωσης απλών και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                        | 258        |
| 8.4.1 Μελέτη δυναμικού ανοικτού κυκλώματος E <sub>OC</sub> .....   | 258        |
| 8.4.2 Μελέτη με τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης<br>(Electrochemical Impedance Spectroscopy / EIS).....   | 260        |
| 8.4.2.1 Μελέτη απλών αποθεμάτων Ni.....  | 260        |
| 8.4.2.2 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 262        |
| 8.4.3 Συμπεράσματα μελέτης διάβρωσης απλών και σύνθετων αποθεμάτων<br>Ni/MWCNTs-<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 269        |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 270        |
| <b>Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα &amp; Προτάσεις μελλοντικής έρευνας.....</b>                                     | <b>271</b> |
| 9.1 Συμπεράσματα.....  | 271        |
| 9.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας.....   | 278        |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 280        |

## Κατάλογος Πινάκων

|  |     |
|--|-----|
| <b>Πίνακας 3. 1:</b> Συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων μοντέλων [33].....  | 62  |
| <b>Πίνακας 3. 2 :</b> Συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων ερευνητικών εργασιών για σύνθετες επικαλύψεις Ni/MWCNTs με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης.....  | 81  |
| <b>Πίνακας 3. 3:</b> Συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων ερευνητικών εργασιών για σύνθετες επικαλύψεις Ni/Gr με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης.....   | 91  |
| <b>Πίνακας 4. 1:</b> Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού τύπου Watts.....   | 104 |
| <b>Πίνακας 4. 2:</b> Συγκέντρωση ενισχυτικών μέσων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και πειραματικές συνθήκες παρασκευής απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.....   | 107 |
| <b>Πίνακας 4. 3:</b> Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των πρώτων έξι γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni.....  | 111 |
| <b>Πίνακας 4. 4:</b> Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών απλών και σύνθετων αποθεμάτων.....   | 120 |
| <b>Πίνακας 5. 1:</b> Σύσταση ηλεκτρολύτη και πειραματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.....   | 128 |
| <b>Πίνακας 5. 2:</b> Ποσοστά C για διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης, σύνθετων αποθεμάτων απουσία και παρουσία SDS.....   | 151 |
| <b>Πίνακας 5. 3:</b> Τιμές σταθερών παραμέτρων κινητικής για ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts [25].....  | 162 |
| <b>Πίνακας 5. 4:</b> Τιμές σταθερών παραμέτρων κινητικής για ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [25].....  | 164 |
| <b>Πίνακας 6. 1:</b> Σύσταση ηλεκτρολύτη και πειραματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.....   | 174 |
| <b>Πίνακας 6. 2:</b> Ποσοστά C για διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης, σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC απουσία και παρουσία SDS.....   | 188 |
| <b>Πίνακας 7. 1:</b> Σύσταση ηλεκτρολύτη και πειραματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.....   | 198 |
| <b>Πίνακας 7. 2:</b> Ποσοστά C για διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnPs απουσία και παρουσία SDS (CGnPs=0.1g/L) και παρουσία SDS (CGnPs=0.5g/L).....  | 214 |
| <b>Πίνακας 8. 1:</b> Μετρήσεις τραχύτητας και δείκτης ασυμμετρίας επιφάνειας απλών και σύνθετων αποθεμάτων, που παρασκευάστηκαν απουσίας και παρουσίας SDS (PC, $\nu=100$ Hz).....   | 225 |
| <b>Πίνακας 8. 2:</b> Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, απλών και αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC, απουσία και παρουσία SDS.....   | 231 |
| <b>Πίνακας 8. 3:</b> Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, απλών και σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC ( $\nu=1000$ Hz), απουσία και παρουσία SDS.....   | 232 |
| <b>Πίνακας 8. 4:</b> Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl), μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) και ποσοστό ενσωμάτωσης GnPs, σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs (0.1, 0.5 gL <sup>-1</sup> ), που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC, απουσία και παρουσία SDS.....                                       | 235 |
| <b>Πίνακας 8. 5:</b> Τιμές μικροσκληρότητας, επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl), μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) και ποσοστό ενσωμάτωσης MWCNTs-SiC, σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNTs-SiC, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC( $\nu=1,1000$ Hz), απουσία SDS.....                          | 237 |
| <b>Πίνακας 8. 6:</b> Απλά και σύνθετα αποθέματα που χρησιμοποιήθηκαν για την τριβολογική μελέτη μαζί με κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών) και τραχύτητα επιφάνειας, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$ Hz), παρουσία και απουσία SDS..... | 239 |
| <b>Πίνακας 8. 7:</b> Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών.....   | 240 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Πίνακας 8. 8:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης $\mu$ , απλών αποθεμάτων Ni και σύνθετων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/MWCNTs-SiC, Ni/ GnPs (0.1 gL <sup>-1</sup> ) και Ni/ GnPs (0.5 gL <sup>-1</sup> ), παρουσία και απουσία SDS.....   | 257 |
| <b>Πίνακας 8. 9:</b> Απλά και σύνθετα αποθέματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη αντίστασης στη διάβρωση μαζί με κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών) και τραχύτητα επιφάνειας, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC, PC ( $\nu=100, 1000$ Hz), παρουσία και απουσία SDS..... | 258 |
| <b>Πίνακας 8. 10:</b> Ηλεκτροχημικές παράμετροι από την προσαρμογή των δεδομένων της ηλεκτροχημικής εμπέδησης για αποθέματα απλού Ni μετά από 60 h εμβάπτισης σε διάλυμα 0.6M NaCl.....   | 260 |
| <b>Πίνακας 8. 11:</b> Ηλεκτροχημικές παράμετροι από την προσαρμογή των δεδομένων της ηλεκτροχημικής εμπέδησης για σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> μετά από 60 h εμβάπτισης σε διάλυμα 0.6M NaCl.....   | 266 |

## Κατάλογος Σχημάτων

|  |     |
|--|-----|
| <b>Σχήμα 1.1:</b> Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, όπου «O» τα δίπολα του διαλύτη, (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Με $\chi_1$ και $\chi_2$ συμβολίζονται τα πάχη του IHP και OHP, αντίστοιχα.....   | 8   |
| <b>Σχήμα 1.2:</b> Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση.....  | 11  |
| <b>Σχήμα 1.3:</b> Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE).....   | 13  |
| <b>Σχήμα 1.4:</b> Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίου των διαφόρων σταδίων της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων.....  | 17  |
| <b>Σχήμα 1.5:</b> Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταλλικού αποθέματος.....   | 19  |
| <b>Σχήμα 2.1:</b> Αλλοίωση της μορφής εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς συναρτήσει των χρόνων φόρτισης και αποφόρτισης της διπλοστοιβάδας: <b>(α)</b> $t_c \ll T_{on}$ , <b>(β)</b> $t_c < T_{on}$ , <b>(γ)</b> $t_c > T_{on}$ και $t_d < T_{off}$ , και <b>(δ)</b> $t_c > T_{on}$ και $t_d > T_{off}$ .....  | 28  |
| <b>Σχήμα 2.2:</b> <b>(α)</b> Κυβικό εδροκεντρωμένο, <b>(β)</b> Κυβικό χωροκεντρωμένο και <b>(γ)</b> Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα.....   | 31  |
| <b>Σχήμα 2.3:</b> Αναπαράσταση της στοιχειώδους κυψελίδας καθώς και των επιπέδων με τις μέγιστες τιμές πυκνότητας πλήρωσης πλέγματος για το κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα.....   | 32  |
| <b>Σχήμα 2.4:</b> Διάγραμμα των εκλεκτικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων νικελίου σε συνάρτηση με την τιμή του pH και την πυκνότητα ρεύματος [2].....   | 39  |
| <b>Σχήμα 2.5:</b> Μεταβολή προσανατολισμού αποθεμάτων νικελίου με εφαρμογή P.C. σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και αρχιού κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά άξονα <b>(α)</b> [211] <b>(β)</b> [210] και <b>(γ)</b> [100] [2].....  | 42  |
| <b>Σχήμα 2.6:</b> Επίδραση παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων νικελίου [2].....  | 43  |
| <b>Σχήμα 3. 1:</b> Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου Guglielmi.....  | 54  |
| <b>Σχήμα 3. 2:</b> Σχηματική αναπαράσταση των πέντε σταδίων του μηχανισμού συναπόθεσης του μοντέλου Celis et al.....   | 56  |
| <b>Σχήμα 3. 3:</b> Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) και πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT).....   | 76  |
| <b>Σχήμα 3. 4:</b> Βασικές τεχνικές παρασκευής σύνθετων MM-MWCNTs.....   | 76  |
| <b>Σχήμα 3. 5:</b> <b>(α)</b> Σχηματική αναπαράσταση MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ με ομοιόμορφα κατανεμημένα MWCNTs [108] και <b>(β)</b> μικροφωτογραφία SEM των MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ [110].....   | 77  |
| <b>Σχήμα 3. 6:</b> Αριθμός δημοσιεύσεων ερευνητικών εργασιών αναφορικά με <b>(α)</b> την επιλεγόμενη μήτρα και <b>(β)</b> το είδος μεταλλικής μήτρας για την χρονική περίοδο 2002-2018 όπως αυτές δίνονται από τον ιστότοπο Scopus.....  | 78  |
| <b>Σχήμα 3. 7:</b> Σχηματική αναπαράσταση της εκλεκτικής απόθεσης του Ni σε σωματίδιο MWCNT.....   | 86  |
| <b>Σχήμα 3. 8:</b> Σχηματική αναπαράσταση της συναπόθεσης Ni - MWCNTs <b>(α)</b> Τα MWCNTs ενσωματώνονται στο αποτιθέμενο Ni. <b>(β)</b> το Ni ηλεκτροαποτίθεται στα ενσωματωμένα MWCNTs καθώς και στο υπόστρωμα <b>(γ)</b> Τα σωματίδια Ni αναπτύσσονται ώστε να ενσωματώσουν μερικά MWCNTs <b>(δ)</b> Τα ηλεκτροαποτιθέμενα σωματίδια Ni στα MWCNTs, δημιουργούν την πολύπλοκη δομή <i>skewered dumpling</i> ..... | 87  |
| <b>Σχήμα 3. 9:</b> Σχηματική αναπαράσταση ενός μορίου Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) και ο μοριακός του τύπος.....   | 88  |
| <b>Σχήμα 3. 10:</b> Σχηματική αναπαράσταση γραφενίου.....  | 89  |
| <b>Σχήμα 3.11:</b> Τεχνικές παραγωγής γραφενίου (Gr) και οξειδίου του γραφενίου (GO).....  | 89  |
| <b>Σχήμα 3. 12:</b> Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού συναπόθεσης Ni/rGO.....  | 94  |
| <b>Σχήμα 4. 1:</b> Σχηματική αναπαράσταση της εργαστηριακής διάταξης για την παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου με ενισχυτικό μέσο βασισμένο στον άνθρακα.....   | 100 |
| <b>Σχήμα 4. 2:</b> Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....   | 101 |
| <b>Σχήμα 4. 3:</b> Διαγραμματική αναπαράσταση των τεχνικών που ακολουθήθηκαν, με σκοπό τη μελέτη της μορφολογίας, της δομής αλλά και των ιδιοτήτων των απλών και σύνθετων αποθεμάτων.....  | 109 |

|   |     |
|---|-----|
| Σχήμα 4. 4: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος Bragg-Bretano.....  | 110 |
| Σχήμα 4. 5: Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς DS σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών.....  | 112 |
| Σχήμα 4. 6: Σχηματική επεξήγηση των παραμέτρων υφής επιφάνειας σύμφωνα με το ISO 25178.....   | 115 |
| Σχήμα 4. 7: Σχηματική αναπαράσταση του εισαγωγέα Vickers και μικροσκληρόμετρο Knoop / Vickers Tester, 402MVD.....   | 117 |
| Σχήμα 4. 8: (α) Μηχανισμοί φθοράς και (β) Σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών φθοράς.....   | 119 |
| Σχήμα 4. 9: (α) Τριβόμετρο τύπου ball on disk, CSM και (β) Σχηματική αναπαράσταση τριβομέτρου.....  | 120 |
| Σχήμα 5. 1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X-XRD υβριδικής σκόνης MWCNTs/μ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 125 |
| Σχήμα 5. 2: Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για λουτρό (α) Watts (πράσινη γραμμή) (β) Watts με πρόσθετο SDS (c=0.2gr/L) (μπλε γραμμή) και (γ) Watts παρουσία υβριδικής σκόνης MWCNTs-μAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c=0.5gr/L) και πρόσθετου SDS (c=0.2gr/L) (κόκκινη γραμμή).....   | 127 |
| Σχήμα 5. 3: Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts, παρουσία σκόνης MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5 g/L) και SDS (0.2g/L), για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 5.3, άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.....                        | 128 |
| Σχήμα 5. 4: (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X απλού νικελίου (Pure), απλού νικελίου παρουσία SDS (Pure+SDS), σύνθετου αποθέματος (Composite) και σύνθετου αποθέματος παρουσία SDS (Composite+SDS), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και (β) Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) των αποθεμάτων ως συνάρτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC)..... | 130 |
| Σχήμα 5. 5: Διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών νικελίου συγκριτικά με τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, για απλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου απουσία και παρουσία πρόσθετου.....   | 133 |
| Σχήμα 5. 6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (α) απλών και (β) σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ MWCNTs- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) των (γ) απλών και (δ) σύνθετων αποθεμάτων ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών.....  | 135 |
| Σχήμα 5. 7: Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) απλών (μαύρη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα, απουσία πρόσθετου SDS.....   | 138 |
| Σχήμα 5. 8: (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X απλών αποθεμάτων νικελίου που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl).....   | 141 |
| Σχήμα 5. 9: (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl).....  | 142 |
| Σχήμα 5. 10: Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) απλών (μαύρη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (γκρι γραμμή) απουσία πρόσθετου SDS και απλών (κίτρινη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (κόκκινη γραμμή) παρουσία πρόσθετου SDS, σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα. Σε κάθε επικάλυψη σημειώνεται και ο παρατηρούμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του νικελίου.....                          | 143 |
| Σχήμα 5. 11: Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (α) ν=100 Hz παρουσία SDS (β) ν=100 Hz απουσία SDS και (γ) ν=1000 Hz απουσία SDS, για διάφορα σημεία στην επιφάνεια των δειγμάτων.....  | 153 |
| Σχήμα 5. 12: Φάσματα Raman σε κάθετες τομές για σύνθετα αποθέματα με την επιβολή PC (α) ν=100 Hz, απουσία SDS, (β) ν= 100 Hz, παρουσία SDS και (γ) ν=1000 Hz, απουσία SDS.....  | 156 |
| Σχήμα 5. 13: Εξάρτηση πάχους (x) (α) της ενέργειας (β) του πλάτους (γ) του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων ID/IG των κορυφών D,G κατά μήκος της κάθετης τομής σύνθετου αποθέματος απουσία SDS (ν=1000 Hz).....   | 157 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Σχήμα 5. 14:</b> Διάγραμμα καθοδικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV) για τα τρία διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά και τα αντίστοιχα διαγράμματα Tafel (scan rate 5mV/s).....   | 158 |
| <b>Σχήμα 5. 15:</b> Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων της ηλεκτροαπόθεσης σύμφωνα με τους Ebelroin et al.[24].....  | 160 |
| <b>Σχήμα 5. 16:</b> (α) Θεωρητικό και (β) πειραματικό διάγραμμα καθοδικών ρευμάτων ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts.....   | 161 |
| <b>Σχήμα 5. 17:</b> (α) Διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.....   | 163 |
| <b>Σχήμα 5. 18:</b> (α) Θεωρητικά διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.....   | 164 |
| <b>Σχήμα 5. 19:</b> (α) Θεωρητικό και (β) πειραματικό διάγραμμα καθοδικών ρευμάτων ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 165 |
| <b>Σχήμα 5. 20:</b> (α) Θεωρητικά διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.....   | 165 |
| <b>Σχήμα 5. 21:</b> Διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/ MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.....  | 166 |
| <b>Σχήμα 6. 1:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X-XRD υβριδικής σκόνης MWCNTs-SiC.....   | 171 |
| <b>Σχήμα 6. 2:</b> Καθοδικές καμπύλες πόλωσης σε λουτρό Watts/MWCNTs-SiC (0.1 g/L) για τιμές γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με (α) 400 rpm και (β) με 0, 200, 400, 600, 800 και 1200 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 6.2 (β), άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.....   | 172 |
| <b>Σχήμα 6. 3:</b> Καθοδικές καμπύλες πόλωσης σε λουτρό Watts/MWCNTs-SiC (0.1 g/L), παρουσία SDS, για τιμές γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με (α) 400 rpm και (β) με 0, 200, 400, 600, 800 και 1200 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 6.3 (β,, άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.....  | 173 |
| <b>Σχήμα 6. 4:</b> (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X απλού νικελίου (Pure), απλού νικελίου παρουσία SDS (Pure+SDS), σύνθετου αποθέματος (Composite) Ni-MWCNTs/SiC και σύνθετου αποθέματος παρουσία SDS (Composite+SDS), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και (β) Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) των αποθεμάτων ως συνάρτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC)..... | 176 |
| <b>Σχήμα 6. 5:</b> Διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλινών συγκριτικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό, για απλά και σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-SiC απουσία και παρουσία πρόσθετου σε συνθήκες DC.....   | 178 |
| <b>Σχήμα 6. 6:</b> (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου Ni/MWCNTs- SiC που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, απουσία πρόσθετου και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.....   | 180 |
| <b>Σχήμα 6. 7:</b> (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου Ni/MWCNTs- SiC που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία πρόσθετου και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.....  | 181 |
| <b>Σχήμα 6. 8:</b> Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλινών (nm) σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC απουσία (μαύρη γραμμή) και παρουσία πρόσθετου SDS (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα.....   | 183 |
| <b>Σχήμα 6. 9:</b> Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ν=0.1 Hz (α) απουσία και (β) παρουσία SDS, για διάφορα σημεία στην επιφάνεια των δειγμάτων.....  | 190 |
| <b>Σχήμα 6. 10:</b> Φάσμα Raman σε θερμοκρασία δωματίου υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-μSiC.....  | 191 |
| <b>Σχήμα 6. 11:</b> Φάσματα Raman επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC, ν=100 Hz απουσία SDS, για διάφορα σημεία του δείγματος.....   | 191 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Σχήμα 6. 12:</b> Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC $\nu=1000$ Hz <b>παρουσία SDS</b> , για διάφορα σημεία του δείγματος.....  | 192 |
| <b>Σχήμα 7. 1:</b> Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για λουτρό Watts/GnP <sub>s</sub> (0.1 g/L) <b>(α)</b> με γωνιακή ταχύτητα 400 rpm και <b>(β)</b> για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600 και 800 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 7.1 (β), άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.....   | 197 |
| <b>Σχήμα 7. 2:</b> Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για λουτρό Watts/GnP <sub>s</sub> (0.5 g/L) <b>(α)</b> απουσία και <b>(β)</b> παρουσία SDS, για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, και 800 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στα ένθετα 7.2(α), (β), άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.....  | 198 |
| <b>Σχήμα 7. 3:</b> <b>(α)</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X απλού νικελίου (Pure), σύνθετου Ni / GnP <sub>s</sub> (0.1 και 0.5 g/L), απλού νικελίου παρουσία SDS (Pure+SDS), σύνθετου αποθέματος Ni / GnP <sub>s</sub> παρουσία SDS (0.1 και 0.5 g/L), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και <b>(β)</b> Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) των αποθεμάτων ως συνάρτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC)..... | 201 |
| <b>Σχήμα 7. 4:</b> Διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών συγκριτικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό και τη συγκέντρωση των σωματιδίων, για απλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου Ni/GnP <sub>s</sub> απουσία και παρουσία πρόσθετου.....   | 202 |
| <b>Σχήμα 7. 5:</b> <b>(α)</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ GnP <sub>s</sub> ) (C= 0.1 g/L) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, απουσία πρόσθετου και <b>(β)</b> μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.....   | 204 |
| <b>Σχήμα 7. 6:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X <b>(α)</b> σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ GnP <sub>s</sub> ) (C= 0.1 g/L) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία SDS και <b>(β)</b> μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.....  | 205 |
| <b>Σχήμα 7. 7:</b> Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnP <sub>s</sub> , απουσίας SDS ( <b>μαύρη γραμμή</b> ) και παρουσίας SDS ( <b>μπλε γραμμή</b> ) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα. Επίσης, σημειώνεται για κάθε επικάλυψη ο εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός.....  | 206 |
| <b>Σχήμα 7. 8:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετου αποθέματος με συγκέντρωση GnP <sub>s</sub> 0.5 g/L, απουσία πρόσθετου, με την επιβολή παλμικού ρεύματος (PC, $\nu=100$ Hz).....   | 207 |
| <b>Σχήμα 7. 9:</b> <b>(α)</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ GnP <sub>s</sub> ) (C= 0.5 g/L) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία SDS και <b>(β)</b> μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.....  | 208 |
| <b>Σχήμα 7. 10:</b> Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> , παρουσία SDS, για CGnP <sub>s</sub> = 0.1 g/L ( <b>μαύρη γραμμή</b> ) και CGnP <sub>s</sub> = 0.5 g/L ( <b>μπλε γραμμή</b> ), σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα. Επίσης, σημειώνεται για κάθε επικάλυψη ο εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός.....  | 209 |
| <b>Σχήμα 7. 11:</b> Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC <b>(α)</b> $\nu=1$ Hz, <b>(β)</b> $\nu=100$ Hz απουσία SDS, για διάφορα σημεία στην επιφάνεια των δειγμάτων.....  | 218 |
| <b>Σχήμα 7. 12:</b> Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC, $\nu=10$ Hz <b>(α)</b> <b>παρουσία SDS</b> και <b>(β)</b> <b>απουσία SDS</b> .....   | 219 |
| <b>Σχήμα 7. 13:</b> Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC, $\nu=0.1$ Hz, SDS, για συγκέντρωση GnP <sub>s</sub> <b>(α)</b> C=0.1 g/L και <b>(β)</b> C=0.5 g/L.....  | 220 |
| <b>Σχήμα 7. 14:</b> Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετου αποθέματος (PC, $\nu=0,1$ Hz, SDS, C=0.5 g/L), για διάφορα σημεία της επιφάνειας.....   | 221 |
| <b>Σχήμα 8. 1:</b> Εικόνες επιφάνειας <b>(α)</b> απλού αποθέματος Ni, <b>(β)</b> Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <b>(γ)</b> Ni/GnP <sub>s</sub> (0.1g/L-1) και <b>(δ)</b> Ni/MWCNTs-SiC, τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$ Hz), <b>απουσία SDS</b> .....   | 227 |



|   |     |
|---|-----|
| <b>Σχήμα 8. 2:</b> Εικόνες επιφάνειας (α) απλού αποθέματος Ni, (β) Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (γ) Ni/GnP <sub>s</sub> (0.1g/L-1), (δ) Ni/GnP <sub>s</sub> (0.5g/L-1) και (ε) Ni/MWCNTs-SiC, τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS:.....   | 229 |
| <b>Σχήμα 8. 3:</b> Μετρήσεις μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος για αποθέματα: Ni (λευκό χρώμα) και Ni παρουσία SDS (λευκό-γραμμοσκιασμένο χρώμα).....  | 230 |
| <b>Σχήμα 8. 4:</b> Διάγραμμα μικροσκληρότητας (GPa) σε κάθετη τομή απλών αποθεμάτων Ni (λευκό χρώμα), απλών αποθεμάτων Ni παρουσία SDS (λευκό, γραμμοσκιασμένο χρώμα), σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (γκρι χρώμα) και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> παρουσία SDS (γκρι γραμμοσκιασμένο χρώμα), σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος.....   | 232 |
| <b>Σχήμα 8. 5:</b> Μετρήσεις μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος για αποθέματα: Ni/GnP <sub>s</sub> (0.1 g/L-1) ( γκρι χρώμα), Ni/GnP <sub>s</sub> (0.1 g/L-1)παρουσία SDS (γκρι-γραμμοσκιασμένο χρώμα) και Ni/GnP <sub>s</sub> (0.5 g/L-1) ( κίτρινο-γραμμοσκιασμένο χρώμα)..   | 234 |
| <b>Σχήμα 8. 6:</b> Εξέλιξη του συντελεστή τριβή ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για απλό απόθεμα Ni (μαύρη γραμμή), απλό απόθεμα Ni παρουσία SDS (πράσινη γραμμή), σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μπλε γραμμή) και Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> παρουσία SDS (κόκκινη γραμμή). Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC, ν=100 Hz):.....                       | 241 |
| <b>Σχήμα 8. 7:</b> Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS (αριστερά), σε διάφορα σημεία (δεξιά).....   | 244 |
| <b>Σχήμα 8. 8:</b> 3D και 2D διαγράμματα της πίστας εκτριβής για αποθέματα (α) απλού Νικελίου και (β) σύνθετου Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS.....  | 245 |
| <b>Σχήμα 8. 9:</b> Εξέλιξη του συντελεστή τριβή ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για απλό απόθεμα Ni (μαύρη γραμμή), απλό απόθεμα Ni παρουσία SDS (πράσινη γραμμή), σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs-SiC (μπλε γραμμή) και Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS (κόκκινη γραμμή). Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC, ν=100 Hz).....  | 246 |
| <b>Σχήμα 8. 10:</b> Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS (αριστερά), σε διάφορα σημεία (δεξιά).....   | 249 |
| <b>Σχήμα 8. 11:</b> 3D και 2D διαγράμματα της πίστας εκτριβής για σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS.....   | 250 |
| <b>Σχήμα 8. 12:</b> Εξέλιξη του συντελεστή τριβή ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για: απλό απόθεμα Ni (μαύρη γραμμή), απλό απόθεμα Ni παρουσία SDS (πράσινη γραμμή), σύνθετο απόθεμα Ni/GnP <sub>s</sub> (0.1g/L-1) (γκρι γραμμή), Ni/GnP <sub>s</sub> (0.1g/L-1)+SDS (μπλε γραμμή) και Ni/GnP <sub>s</sub> (0.5g/L-1)+SDS (κόκκινη γραμμή). Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC, ν=100 Hz)..... | 251 |
| <b>Σχήμα 8. 13:</b> Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/ GnP <sub>s</sub> (C=0.5 g/L-1), που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS (αριστερά), σε διάφορα σημεία (δεξιά).....   | 255 |
| <b>Σχήμα 8. 14:</b> 3D και 2D διαγράμματα της πίστας εκτριβής για σύνθετα αποθέματα Ni/GnP <sub>s</sub> (α) C=0.1 g/L-1 και (β) C=0.5 g/L-1 και τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (ν=100 Hz), παρουσία SDS.....  | 256 |
| <b>Σχήμα 8. 15:</b> Εξέλιξη του EOC για αποθέματα απλού Ni τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC (κόκκινο), PC (ν=100 Hz) (μαύρο), PC (ν=100 Hz)+SDS (μπλε) και σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (ν= 100 Hz) (κίτρινο), PC (ν= 1000 Hz) (πράσινο) και PC (ν= 100 Hz) +SDS (γκρι). Όλα τα εξεταζόμενα αποθέματα εμβαπτίστηκαν σε 0.6M NaCl.....  | 259 |
| <b>Σχήμα 8. 16:</b> Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Bode )για αποθέματα απλού Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC, (β) PC, ν= 100 Hz και (γ) PC, ν= 100 Hz παρουσία SDS για χρόνους εμβάπτισης 2, 20 και 40 h. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες καμπύλες (fitting curves).....   | 261 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Σχήμα 8. 17:</b> Εξέλιξη της αντίστασης πόλωσης και της χωρητικότητας διπλού στρώματος για αποθέματα απλού Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC (μαύρη γραμμή), PC ( $\nu=100$ Hz) (κόκκινη γραμμή) και PC ( $\nu=100$ Hz) παρουσία SDS (μπλε γραμμή).....  | 262 |
| <b>Σχήμα 8. 18:</b> Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Bode )για σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (α) $\nu=100$ Hz, (β), $\nu=1000$ Hz και (γ) $\nu=100$ Hz παρουσία SDS για χρόνους εμβάπτισης 2, 20 και 40 h. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες καμπύλες (fitting curves)..... | 263 |
| <b>Σχήμα 8. 19:</b> Σχηματική αναπαράσταση (α) ισοδύναμου κυκλώματος για σύνθετο απόθεμα-ηλεκτρόδιο (Rs: αντίσταση διαλύματος, Cp και Rp: Χωρητικότητα και αντίσταση πόλωσης του ηλεκτροδίου, Cpit και Rpit: Χωρητικότητα και αντίσταση των πόρων, Wt: γραμμή μεταφοράς, και F: κλάσμα επιφάνειας πόρων) (β) ισοδύναμο κύκλωμα του κυκλώματος (α).....                                   | 265 |
| <b>Σχήμα 8. 20:</b> (α) Χωρητικότητα αποθέματος, (β) εκθέτης α, (γ) αντίσταση πόλωσης, (δ) αντίσταση πόρων, (ε) παράγοντας F/K και (ζ) παράγοντας η, για σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$ Hz) παρουσία SDS (κύκλοι) και απουσία πρόσθετου (PC, $\nu=1000$ Hz) (αστερίσκοι).....   | 268 |

## Κατάλογος Εικόνων

|  |     |
|--|-----|
| <b>Εικόνα 2.1:</b> Μικρογραφία SEM επιφάνειας απλού αποθέματος Ni, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή DC, προσανατολισμένο κατά τον άξονα [100]. Διακρίνεται η χαρακτηριστική τετραγωνική πυραμίδα στην οποία καταλήγει η ανάπτυξη των μακρινών ινών.....                        | 34  |
| <b>Εικόνα 2.2:</b> Μικρογραφία SEM επιφάνειας απλού αποθέματος Ni, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=10$ Hz), προσανατολισμένο κατά τον άξονα [211].....  | 35  |
| <b>Εικόνα 2.3:</b> Μικρογραφία SEM επιφάνειας απλού αποθέματος Ni, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=1000$ Hz) προσανατολισμένο κατά τον άξονα [110]. Διακρίνεται η χαρακτηριστική πενταγωνική ψευδο-συμμετρία στην οποία καταλήγει η ανάπτυξη των μακρινών ινών..... | 36  |
| <b>Εικόνα 2.4:</b> Μικρογραφίες SEM κάθετης τομής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων, μετά από χημική προσβολή, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) συνεχούς (DC) και (β) παλμικού ρεύματος (PC) υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$ Hz).....   | 41  |
| <b>Εικόνα 4. 1:</b> Ορειχάλκινα δοκίμια μετά από: (α) στίλβωση, (β) στίλβωση και λείανση και (γ) καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό.....   | 103 |
| <b>Εικόνα 4. 2:</b> Εικόνες SEM στις οποίες φαίνονται οι τρεις ευθυγραμμισμένες στοιβάδες των MWCNTs έτσι όπως έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα (α) $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (β) $\mu\text{-SiC}$ [6].....   | 106 |
| <b>Εικόνα 4. 3:</b> Μελέτη αποθέματος καθαρού νικελίου (α) κάθετη τομή εγκιβωτισμένη σε ρητίνη (β) Εικόνα κάθετης τομής από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.....  | 116 |
| <b>Εικόνα 5. 1:</b> (α) Εικόνα Fe-SEM υβριδικής σκόνης MWCNTs/ $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (β) το αντίστοιχο φάσμα Raman.....  | 124 |
| <b>Εικόνα 5. 2:</b> Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από την υδρόφοβη επιφάνεια MWCNTs/ $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ .   | 125 |
| <b>Εικόνα 5. 3:</b> Εικόνες SEM της υβριδικής σκόνης MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.....   | 129 |
| <b>Εικόνα 5. 4:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας (α) απλού αποθέματος νικελίου (β) απλού αποθέματος νικελίου παρουσία SDS (γ) σύνθετου αποθέματος (δ) σύνθετου αποθέματος παρουσία SDS, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC.....   | 132 |
| <b>Εικόνα 5. 5:</b> Εικόνες SEM απλών αποθεμάτων νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας (α) 1 Hz (β) 100 Hz και (γ) 1000 Hz.....   | 137 |
| <b>Εικόνα 5. 6:</b> Εικόνες SEM κάθετων τομών μετά από χημική προσβολή αποθεμάτων απλού νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC και (β) PC, $\nu=1000$ Hz.....  | 139 |
| <b>Εικόνα 5. 7:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρήχθησαν με την επιβολή DC (α) απουσία SDS και (β) παρουσία SDS.....  | 145 |
| <b>Εικόνα 5. 8:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία SDS με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας (α),(γ) 1Hz και (β),(δ) 1000 Hz.....   | 146 |
| <b>Εικόνα 5. 9:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS υπό (α),(β) DC, (γ),(δ) PC, $\nu=10$ Hz και (ε),(ζ) PC, $\nu=1000$ Hz.....  | 146 |
| <b>Εικόνα 5. 10:</b> Εικόνα SEM κάθετης τομής, σύνθετου επιστρώματος, υπό συνθήκες PC ( $\nu=100$ Hz), απουσία SDS.....  | 147 |
| <b>Εικόνα 5. 11:</b> Εικόνα SEM και EDS ανάλυση κάθετης τομής σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε παρουσία SDS, με την επιβολή παλμικού ρεύματος ( $\nu=100$ Hz) όπου είναι εντονότερα (α) το Ni (κίτρινο χρώμα), το Cu (ροζ χρώμα) και (β) το Al (μπλε χρώμα).....               | 148 |
| <b>Εικόνα 5. 12:</b> Εικόνες SEM κάθετων τομών μετά από χημική προσβολή σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή (α) DC και (β) PC, $\nu=1000$ Hz. Οι σφαίρες υποδηλώνουν το τμήμα αλούμινας των υβριδικών σωματιδίων.....                                | 149 |
| <b>Εικόνα 5. 13:</b> Εικόνα SEM και ανάλυση EDX σύνθετου αποθέματος σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC), παρουσία SDS.....  | 150 |
| <b>Εικόνα 5. 14:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC, $\nu=1$ Hz και (γ) PC, $\nu=1000$ Hz.....  | 150 |
| <b>Εικόνα 5. 15:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC, $\nu=1$ Hz και (γ) PC, $\nu=1000$ Hz.....   | 152 |

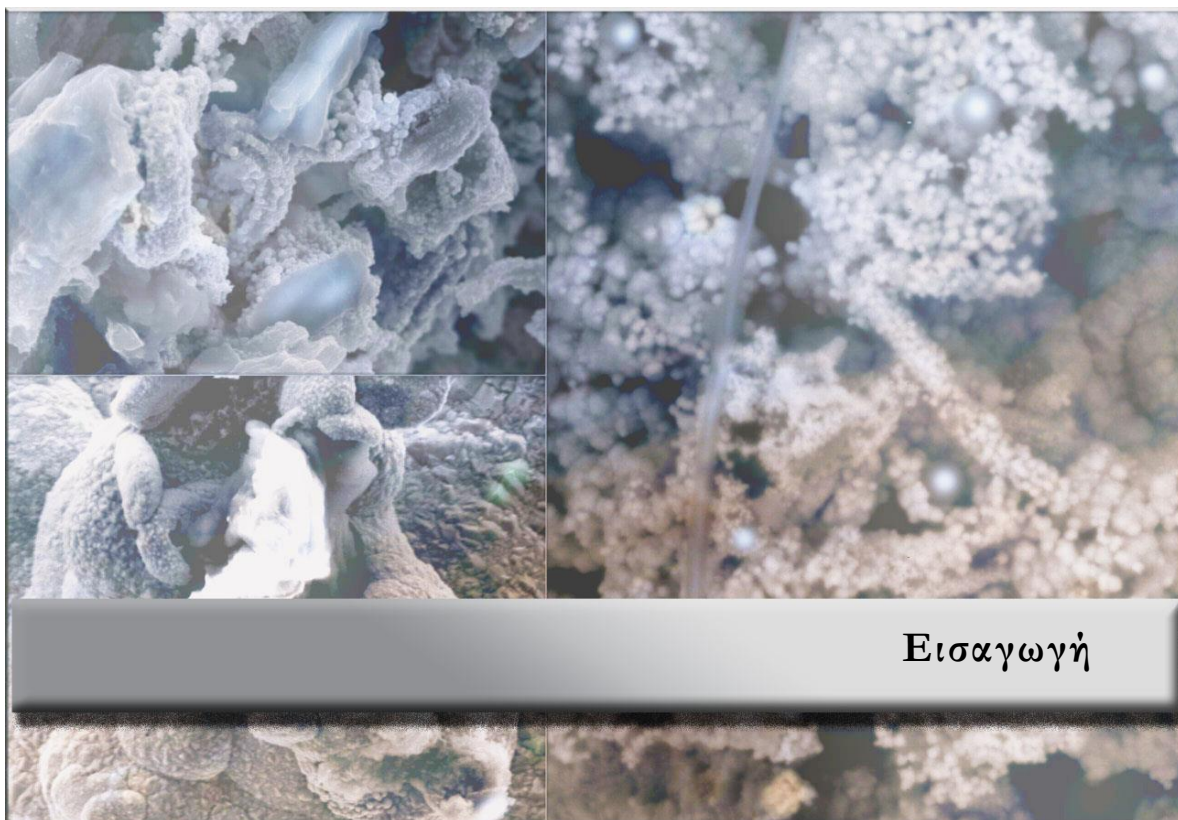
|   |     |
|---|-----|
| <b>Εικόνα 6. 1:</b> (α) Εικόνα Fe-SEM υβριδικής σκόνης MWCNTs-μ-SiC και (β) φάσματα Raman σε διαφορετικά σημεία της σκόνης.....   | 170 |
| <b>Εικόνα 6. 2:</b> Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από την υδρόφοβη επιφάνεια MWCNTs-SiC.....  | 171 |
| <b>Εικόνα 6. 3:</b> Εικόνα SEM εγκάρσιας τομής απόθεσης Ni-MWCNTs/SiC μετά από χημική προσβολή, απουσία SDS σε συνθήκες DC.....   | 177 |
| <b>Εικόνα 6. 4:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC, (β) PC, ν=10 Hz και (γ) PC, ν=1000 Hz, απουσία SDS.....   | 179 |
| <b>Εικόνα 6. 5:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC και (β) PC, ν=1000 Hz, παρουσία SDS.....   | 182 |
| <b>Εικόνα 6. 6:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν απουσία SDS με την επιβολή (α) DC και PC (β) ν=0.1 Hz (γ) ν=1 Hz, (δ) ν=10 Hz, (ε) ν=100 Hz και (ζ) ν=1000 Hz.....                  | 184 |
| <b>Εικόνα 6. 7:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν, απουσία SDS, με την επιβολή (α) DC και (β) PC ν=10 Hz.....   | 185 |
| <b>Εικόνα 6. 8:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν, με την επιβολή PC, ν= 0.1 Hz (α) απουσία SDS και (β) παρουσία SDS.....   | 185 |
| <b>Εικόνα 6. 9:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή (α),(γ) DC και (β),(δ) PC, ν=1000 Hz.....   | 186 |
| <b>Εικόνα 6. 10:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή PC (α) ν=0.1 Hz και (β) ν=1000 Hz.....   | 187 |
| <b>Εικόνα 6. 11:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC, ν=0.1 Hz και (γ) PC, ν=1000 Hz.....   | 187 |
| <b>Εικόνα 6. 12:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC, ν=0.1 Hz και (γ) PC, ν=1000 Hz.....  | 188 |
| <b>Εικόνα 7. 1:</b> (α) Εικόνα Fe-SEM (β) φάσμα Raman και (γ) διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X- <i>XRD</i> νανοπεταλίων γραφενίου.....  | 195 |
| <b>Εικόνα 7. 2:</b> Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από την υδρόφιλη επιφάνεια της σκόνης GnP <sub>s</sub> ...  | 196 |
| <b>Εικόνα 7. 3:</b> Εικόνα SEM νανοπεταλίων γραφενίου (GnP <sub>s</sub> ).....  | 199 |
| <b>Εικόνα 7. 4:</b> Εικόνα SEM κάθετης τομής μετά από χημική προσβολή σύνθετου αποθέματος (0.1 g/L), παρουσία SDS (DC).....   | 201 |
| <b>Εικόνα 7. 5:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν, απουσία SDS με την επιβολή (α) DC, και PC (β) ν=0.1 Hz, (γ) ν=1 Hz, (δ) ν=10 Hz, (ε) ν=100 Hz και (ζ) ν=1000 Hz.....            | 210 |
| <b>Εικόνα 7. 6:</b> Εικόνες SEM (α) επιφάνειας και (β) κάθετης τομής αποθέματος Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκε απουσία SDS με την επιβολή PC, ν=1000 Hz.....   | 211 |
| <b>Εικόνα 7. 7:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (ν=10 Hz) (α) απουσία SDS και (β) παρουσία SDS.....  | 211 |
| <b>Εικόνα 7. 8:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή PC (α) ν=1 Hz και (β) ν=1000 Hz.....   | 212 |
| <b>Εικόνα 7. 9:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες (PC, ν=1000 Hz, SDS) για συγκέντρωση GnP <sub>s</sub> (α) 0.1 g/L και (β) 0.5 g/L.....                     | 212 |
| <b>Εικόνα 7. 10:</b> Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την ίδια υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων (CGnP <sub>s</sub> = 0.5 g/L, SDS) με την επιβολή (α) DC και (β) PC (ν=1000 Hz).....                        | 213 |
| <b>Εικόνα 7. 11:</b> Εικόνα SEM επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκε με την επιβολή DC (CGnP <sub>s</sub> = 0.1 g/L), απουσία SDS.....  | 214 |
| <b>Εικόνα 7. 12:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου, (CGnP <sub>s</sub> =0.1g/L), με την επιβολή (α) DC, (β) PC, ν=1 Hz και (γ) PC, ν=1000 Hz.....                  | 215 |
| <b>Εικόνα 7. 13:</b> Εικόνα SEM κάθετης τομής μετά από χημική απόξεση, σύνθετου αποθέματος Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκε απουσία πρόσθετου, (CGnP <sub>s</sub> =0.1g/L), με την επιβολή J=2 Adm-2, PC, ν=1000 Hz..... | 216 |
| <b>Εικόνα 7. 14:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP <sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου, (CGnP <sub>s</sub> =0.1g/L), με την επιβολή (α) DC, (β) PC, ν=1 Hz και (γ) PC, ν=1000 Hz.....                 | 216 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Εικόνα 7. 15:</b> Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου, (CGnPs=0.5 g/L), με την επιβολή <b>(α)</b> DC, <b>(β)</b> PC, $\nu=1$ Hz και <b>(γ)</b> PC, $\nu=1000$ Hz.....                    | 217 |
| <b>Εικόνα 8. 1:</b> Εικόνες SEM κάθετης τομής σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=1000$ Hz) <b>(α)</b> απουσία SDS και <b>(β)</b> παρουσία SDS           | 233 |
| <b>Εικόνα 8. 2:</b> Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/GnPs (0.5 gL <sup>-1</sup> ) +SDS, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=1000$ Hz).....   | 236 |
| <b>Εικόνα 8. 3:</b> Εικόνες SEM από τα ίχνη φθοράς <b>(α)</b> απλού αποθέματος Ni+SDS, <b>(β)</b> σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SDS και <b>(γ),(δ)</b> τα αντίστοιχα σφαιρικά αντίπαλα σώματα. | 242 |
| <b>Εικόνα 8. 4:</b> Εικόνα SEM και EDX ανάλυση (wt%) σε διάφορα σημεία του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος (PC, $\nu=100$ Hz, SDS).....  | 243 |
| <b>Εικόνα 8. 5:</b> Εικόνες SEM <b>(α), (β)</b> από το ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC+SDS σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και <b>(γ),(δ)</b> του αντίπαλου σώματος.....  | 247 |
| <b>Εικόνα 8. 6:</b> Εικόνα SEM και EDX ανάλυση (wt%) σε διάφορα σημεία του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC (PC, $\nu=100$ Hz, SDS).....  | 248 |
| <b>Εικόνα 8. 7:</b> Εικόνες SEM από το ίχνος φθοράς σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs (0.1 gL <sup>-1</sup> ) <b>(α), (β),(ε)</b> απουσία SDS και <b>(γ),(δ),(ζ)</b> παρουσία SDS, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.....                  | 252 |
| <b>Εικόνα 8. 8:</b> Εικόνες SEM <b>(α), (β)</b> από το ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/ GnPs (0.5 gL <sup>-1</sup> )+SDS σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και <b>(γ)</b> του αντίπαλου σώματος.....                         | 253 |
| <b>Εικόνα 8. 9:</b> Εικόνα SEM και EDX ανάλυση (wt%) σε διάφορα σημεία του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος (C=0.5gL <sup>-1</sup> , PC, $\nu=100$ Hz, SDS).αρίθμηση.....   | 254 |

**Ακρωνύμια**

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>IHP</b>             | Εσωτερικό επίπεδο Helmholtz- Inner Helmholtz Plane            |
| <b>OHP</b>             | Εξωτερικό επίπεδο Helmholtz- Outer Helmholtz Plane            |
| <b>RDE</b>             | Ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου- Rotating Disc Electrode    |
| <b>WE</b>              | Ηλεκτροδίου εργασίας- Working Electrode                       |
| <b>RE</b>              | Ηλεκτρόδιο αναφοράς- Reference Electrode                      |
| <b>CE</b>              | Ηλεκτρόδιο μέτρησης- Counter Electrode                        |
| <b>SCE</b>             | Ηλεκτρόδιο καλομέλανα- Standard Calomel Electrode             |
| <b>DC</b>              | Συνεχές ρεύμα- Direct Current                                 |
| <b>PC</b>              | Παλμικό ρεύμα- Pulse Current                                  |
| <b>PRC</b>             | Διπολικό παλμικό ρεύμα- Pulse Reverse Current                 |
| <b>J</b>               | Πυκνότητα ρεύματος απόθεσης- Current Density                  |
| <b>J<sub>p</sub></b>   | Πυκνότητα μεγίστης τιμής ρεύματος- Peak Current Density       |
| <b>T<sub>on</sub></b>  | Χρόνος επιβολής παλμού  |
| <b>T<sub>off</sub></b> | Χρόνος διακοπής παλμού  |
| <b>T</b>               | Περίοδος παλμού   |
| <b>ν</b>               | Συχνότητα εφαρμογής παλμού                                    |
| <b>d.c.</b>            | Κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης- Duty Cycle                        |
| <b>J<sub>ave</sub></b> | Μέση πυκνότητα ρεύματος                                       |
| <b>I<sub>t</sub></b>   | Ολικό ρεύμα   |
| <b>I<sub>c</sub></b>   | Χωρητικό ρεύμα  |
| <b>I<sub>f</sub></b>   | Φαραντεϊκό ρεύμα  |
| <b>t<sub>c</sub></b>   | Χρόνος φόρτισης   |
| <b>t<sub>d</sub></b>   | Χρόνος αποφόρτισης  |
| <b>δ<sub>p</sub></b>   | Στοιβάδα διάχυσης   |
| <b>δ<sub>s</sub></b>   | Στατική στοιβάδα διάχυσης                                     |
| <b>FCC</b>             | Κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα- Face-Centered Cubic            |
| <b>BCC</b>             | Κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα Body-Centered Cubic             |
| <b>HCP</b>             | Εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας -Hexagonal Close-Packed |
| <b>SDS</b>             | Δωδεκυλοθειικό νάτριο-Sodium Dodecyl Sulfate                  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>MMC</b>            | Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας- Metal Matrix Composites                        |
| <b>MWCNT</b>          | Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος-Multi Walled Carbon Nano Tubes         |
| <b>SWCNT</b>          | Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος- Single Walled Carbon Nano Tubes           |
| <b>CTAB</b>           | Βρωμιούχο κετυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο- Cetyl TrimethylAmmonium Bromide,              |
| <b>Gr</b>             | Γραφένιο- Graphene  |
| <b>GO</b>             | Οξειδίου του γραφενίου-Graphene Oxide   |
| <b>rGO</b>            | Ανηγμένο οξείδιο γραφενίου- Reduced Graphene Oxide                              |
| <b>GnPs</b>           | Νανοπετάλια γραφενίου- Graphene Nano Platelets                                  |
| <b>CVD</b>            | Χημική εναπόθεση ατμών- Chemical Vapour Deposition                              |
| <b>XRD</b>            | Περιθλαση ακτίνων X-X-Ray Diffraction   |
| <b>SEM</b>            | Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-Scanning Electron Microscopy                    |
| <b>EDX</b>            | Ανάλυση με διασπορά ακτίνων X- Energy-Dispersive X-ray spectroscopy             |
| <b>RT</b>             | Θερμοκρασία δωματίου-Room Temperature   |
| <b>cof</b>            | Συντελεστή τριβής ολίσθησης- Friction Coefficient                               |
| <b>EIS</b>            | Φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης -Electrochemical Impedance Spectroscopy |
| <b>E<sub>oc</sub></b> | Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος- Open Circuit                                      |
| <b>LSV</b>            | Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης- Linear Sweep Voltammetry                         |
| <b>QCM</b>            | Μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία- Quartz Crystal Microbalance                      |



Εισαγωγή



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσπάθεια να παραχθούν νέα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες προκειμένου να καλυφθούν βιομηχανικές και τεχνολογικές ανάγκες οδήγησε στην παρασκευή μιας νέας κατηγορίας υλικών, αυτής των *σύνθετων υλικών (composite materials)*. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών που προκύπτουν, εξαρτώνται από τον συνδυασμό των συστατικών και μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών, συνδυάζοντας έτσι τις βέλτιστες ιδιότητες και από τα δύο ή περισσότερα συστατικά. Επιπλέον, αποτελούν την οικονομικότερη ή /και τη λειτουργικά αποδοτικότερη λύση, έναντι των υπολοίπων συμβατικών υλικών.

Τα *σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites - MMCs)* χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές και ιδίως στον κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας, της ηλεκτρονικής και της παραγωγής ενέργειας, καθώς συνδυάζουν τις απαραίτητες εκείνες ιδιότητες για την εκπλήρωση των απαιτήσεων συγκεκριμένων εφαρμογών. Παρουσιάζουν *αυξημένη αντίσταση στη φθορά, χαμηλό συντελεστή τριβής και υψηλή αντοχή, βελτιωμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αντίσταση στη διάβρωση* και εντελώς διαφορετικές ηλεκτρομαγνητικές και οπτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τη μεταλλική μήτρα. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται και ως *επιστρώσεις* για την κάλυψη μεταλλικών εξαρτημάτων, καθώς είναι μια σχετικά οικονομική λύση για την ενίσχυση της αντοχής και την αύξηση των μηχανικών, θερμομηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτήτων των εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται σε «δύσκολες» συνθήκες εργασίας.

Η τεχνική της *ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης* βρίσκεται σε ανταγωνιστική θέση έναντι άλλων βιομηχανικών μεθόδων παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων, ειδικότερα για την περίπτωση παρασκευής νανο-δομημένων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας. Τις τελευταίες δεκαετίες, το ενδιαφέρον για την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης έχει αναζωπυρωθεί, αρχικά λόγω της αυξημένης ζήτησης σύνθετων επικαλύψεων με υψηλή αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση για χρήση τους σε όλο και πιο «επιθετικά» περιβάλλοντα και επιπλέον, λόγω της ανάπτυξης νέων μεθόδων νανοτεχνολογίας που οδήγησαν στην παραγωγή νανοσωματιδίων, νανοσυρμάτων, νανοσωλήνων κ.λπ., και των οποίων η ενσωμάτωση σε μεταλλική μήτρα θα μπορούσε να προσδώσει τελείως διαφορετικές ιδιότητες στις παραγόμενες σύνθετες επικαλύψεις.

Έτσι, βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, αποτελεί η *ευκολία* με την οποία αποτίθεται το νικέλιο δίνοντας έτσι τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλης ποικιλίας

επικαλύψεων, οι οποίες εμφανίζουν *ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες, αυξημένη σκληρότητα* αλλά και *αντίσταση σε διάβρωση*. Επιπλέον, βασικό πλεονέκτημα αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν που οδηγούν στην παραγωγή μεγάλου πλήθους τύπων αποθεμάτων, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης [1-5].

Από την άλλη, η επανάσταση της έρευνας στον τομέα του άνθρακα, ήρθε με την ανακάλυψη *νανοσωλήνων άνθρακα* (CNTs) το 1991 από τον S.Iijima [6]. Ειδικότερα, τα *υβριδικά σωματίδια των MWCNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes)*, δηλαδή τα νανοσωματίδια MWCNTs που έχουν αναπτυχθεί επάνω σε κεραμικά μικρο-σωματίδια (π.χ. αλούμινα-μ- $Al_2O_3$ , καρβίδιο του πυριτίου-μ-SiC), είναι ένας πολλά υποσχόμενος συνδυασμός αφού παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές [7], θερμικές [8] και μηχανικές [9,10] ιδιότητες. Έτσι, η ανάπτυξη MWCNTs σε μη επίπεδα υποστρώματα μικρού μεγέθους, είναι μια υποσχόμενη προσέγγιση για μαζική παραγωγή σωματιδίων MWCNTs, εξαιτίας της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο [11]. Επομένως, τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης MWCNTs σε τέτοιου είδους υποστρώματα είναι δύο: από τη μία επιτρέπει την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων σε μεγάλες ποσότητες για την κάλυψη των αναγκών σε βιομηχανική κλίμακα και από την άλλη οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων σύνθετων υλικών [12].

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται σε μια πληθώρα ερευνητικών εργασιών ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό μέσο, τόσο σε πολυμερικές όσο και σε μεταλλικές μήτρες. Η ισχυρή πλειοψηφία αυτών των ερευνητικών εργασιών αφορούν σε *πολυμερική μήτρα* και αυτό οφείλεται κυρίως στη σχετικά εύκολη επεξεργασία αυτού του είδους μήτρας, η οποία συχνά δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για την σταθεροποίησή της, όπως απαιτούνται για τις κεραμικές και τις μεταλλικές μήτρες. Εντυπωσιακά μικρότερος όμως, είναι ο αριθμός των δημοσιεύσεων που αφορούν στην ενίσχυση μεταλλικής μήτρας με MWCNTs, ενώ η μεταλλική μήτρα του νικελίου φαίνεται να είναι μια από τις πιο διαδεδομένες και χρησιμοποιούμενες μεταλλικές μήτρες [13].

Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές για την παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας – MWCNTs με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης αφορούν κυρίως σε ηλεκτρολυτικά λουτρά νικελίου (Ni) [14-31] και χαλκού (Cu) [32-35]. Τα νανοκρυσταλλικά αποθέματα νικελίου (Ni) που παρασκευάζονται με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας, αλλά και

μικρότερο εφέλκυσμό επιμήκυνσης σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά αποθέματα. Η ενίσχυση λοιπόν της μεταλλικής μήτρας νικελίου με MWCNTs, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή εφέλκυσμού και υψηλές τιμές σκληρότητας, έχει μεταξύ άλλων, ως αποτέλεσμα την περαιτέρω ενίσχυση της αντοχής στη φθορά των επικαλύψεων νικελίου (Ni).

Η πρώτη αναφορά στην ηλεκτροχημική συναπόθεση σωματιδίων MWCNTs σε μεταλλική μήτρα ήταν η ερευνητική εργασία των Chen et al. [17] και παρατήρησαν ότι το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος καθώς επίσης και με αύξηση του ρυθμού ανάδευσης [17,18]. Επιπλέον, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων με πιο λεία επιφάνεια, ενώ η εφαρμογή υψηλότερης συχνότητας οδηγούσε σε περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης [28]. Επομένως, με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης μπορούν να παραχθούν *συμπαγείς σύνθετες επικαλύψεις με αρκετά καλή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα* ακόμα και για υψηλές συγκεντρώσεις MWCNTs (π.χ. 20 gL<sup>-1</sup>) [36].

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι για την παραγωγή επικαλύψεων με ομοιογενή κατανομή του ενισχυτικού μέσου στο τελικό σύνθετο απόθεμα, η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι βασικός παράγοντας. Αυτό όμως αποτελεί πραγματική πρόκληση, καθώς τα MWCNTs έχουν μια φυσική τάση για συσσωμάτωση λόγω των ισχυρών δυνάμεων Van Der Waals που αναπτύσσονται. Η εφαρμογή υπερήχων καθώς και η μαγνητική ανάδευση έχουν χρησιμοποιηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες με σκοπό τη διατήρηση των σωματιδίων σε αιώρηση. Πολύ διαδεδομένη είναι και η χρήση πρόσθετων ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [20,24,26] ενώ η προκατεργασία των σωματιδίων με την τεχνική της άλεσης με σφαιρίδια (ball milling) [15,20,22] καθώς και ο επιφανειακός καθαρισμός με οξέα αλλά και η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών πριν την ηλεκτροαπόθεση, φαίνεται να βελτιώνουν τη διασπορά των σωματιδίων [19,21].

Από την άλλη, σχεδόν σε όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές για σύνθετα αποθέματα μετάλλου-Gr (γραφενίου) που παρασκευάζονται με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό μέσο οξείδια του γραφενίου (GO) αντί του γραφενίου (Gr), τα οποία σχηματίζουν ενώσεις με τα μεταλλικά ιόντα και στη συνέχεια ανάγονται σε μορφή μετάλλου-Gr [37-41]. Αυτή όμως η μέθοδος, καθιστά δύσκολο και πολύπλοκο τον έλεγχο της ποιότητας των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων. Επιπλέον το γραφένιο (Gr) που λαμβάνεται με τη διαδικασία αναγωγής οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν από την

ηλεκτροαπόθεση, δεν έχει τις ίδιες ιδιότητες σε σχέση με το Gr που παράγεται με άλλες μεθόδους, εξ' αιτίας της ύπαρξης ριζών οξυγόνου και τη μη ολοκληρωμένη αναγωγή, αφού στην πραγματικότητα αυτό που προκύπτει από την αναγωγή των GO, δεν είναι γραφένιο Gr αλλά ανηγμένα οξειδία του γραφενίου (rGO) [42].

### Αντικείμενο και στόχοι

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία παρουσιάζεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 3, προέκυψε ότι:

- Ο αριθμός των εργασιών που μελετούν την επίδραση των MWCNTs σε μεταλλική μήτρα με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, είναι εξαιρετικά περιορισμένος.
- Η πλειονότητα των ερευνητικών εργασιών που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία στο σχετικό αυτό αντικείμενο, αφορά στη μελέτη ιδιοτήτων σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάζονται με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (Direct Current- DC), ενώ σπανίως μελετώνται σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάζονται με την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current- PC) ενώ εξετάζεται η επίδραση μιας μόνο συχνότητας.
- Κατά κανόνα, τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό μέσο (MWCNTs, GnP), υπόκεινται σε χημική επεξεργασία ή και χρήση υπερήχων πριν ή και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλεκτροαπόθεσης, ενώ δεν παρατίθενται πειραματικά δεδομένα για την επίδραση των μη χημικά τροποποιημένων σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.
- Στην πλειονότητα των ερευνητικών εργασιών, γίνεται χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, χωρίς ωστόσο να μελετάται η επίδραση αυτών στη δομή, τη μορφολογία και τις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες είτε των απλών είτε των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων.
- Δεν υπάρχουν αναφορές για χρήση ως ενισχυτικού μέσου σωματιδίων με τόσο ιδιαίτερη μορφολογία όπως αυτή των υβριδικών σωματιδίων αυτής της διατριβής.

Με βάση τα παραπάνω, αντικείμενο αυτής της διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε, για πρώτη φορά, η διερεύνηση της συναπόθεσης *υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-μAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs-SiC* αλλά και σωματιδίων *GnPs*, σε μεταλλική μήτρα νικελίου, με την τεχνική της ηλεκτρο-απόθεσης καθώς και η μελέτη της επίδρασης πρόσθετου στη δομή, τη μορφολογία και τις μηχανικές ιδιότητες των απλών και σύνθετων επικαλύψεων.

**Σκοπός** της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης καθώς και η μελέτη της επίδρασης του επιφανειοδραστικού

πρόσθετου, για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων που εμφανίζουν ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, χρησιμοποιώντας ως ενισχυτικό μέσο υβριδικά σωματίδια με βάση τον άνθρακα. Αναλυτικότερα, οι βασικοί άξονες της διδακτορικής διατριβής είναι:

**A. Παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης**

Ο πρώτος άξονας έχει ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης του εγκλεισμού των **υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs-SiC** καθώς και των **GnP**s στη μεταλλική μήτρα του νικελίου (Ni) με την επιβολή τόσο **συνεχούς (DC)** όσο και **παλμικού (PC)** ρεύματος σταθερής φοράς **ευρέως φάσματος συχνοτήτων** ( $\nu=0.1,1,10,100$  και  $1000$  Hz) στις δομικές ιδιότητες αλλά και τη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων. Ειδικότερα, για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκε μελέτη του μηχανισμού της απόθεσης και της κινητικής των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του καθολύτη (Κεφ.5-7).

**B. Μελέτη επίδρασης της πρόσθετης επιφανειοδραστικής τασιενεργούς ουσίας**

Ο δεύτερος άξονας της διδακτορικής διατριβής είναι η ενδεδειγμένη μελέτη της επίδρασης του **επιφανειοδραστικού πρόσθετου SDS**, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την αποτελεσματικότερη διασπορά σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, στη δομή και τη μορφολογία των σύνθετων αλλά και των απλών αποθεμάτων νικελίου (Κεφ.5-7).

**Γ. Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων**

Πραγματοποιήθηκε μελέτη μικροσκληρότητας, τραχύτητας, αντίστασης στη διάβρωση και στην τριβή ξηρής ολίσθησης των απλών και σύνθετων αποθεμάτων με ενίσχυση των υβριδικών σωματιδίων με βάση τον άνθρακα σε μήτρα νικελίου, απουσία ή παρουσία επιφανειοδραστικού πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Κεφ.8).

Η παρούσα διδακτορική διατριβή υποστηρίχθηκε με υποτροφία ΕΛΚΕ ΕΜΠ για τέσσερα συναπτά χρόνια.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

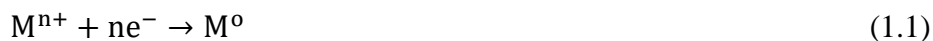
1. Νικόλαος Σ. Σπυρέλλης, Τεχνολογία επιμεταλλώσεων, ΕΜΠ 1997, 97-110
2. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2009.
3. N. Kanani, Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice, 1st ed. Elsevier 2004, 58-60, 94-103, 108-123, 142-176
4. M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed. Wiley 2006, 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288
5. M.A. Brimi, J.R. Luck, Electrofinishing, Elsevier, NY 1965, p.201-217
6. S. Iijima, Nature 354 (1991) 56–58.
7. J.-K. Yuan, W.-L. Li, S.-H. Yao, Y.-Q. Lin, A. Sylvestre, J. Bai, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 032901.1–032901.3.
8. M. Bozlar, D. He, J. Bai, Y. Chalopin, N. Mingo, S. Volz, Adv. Mater. 22 (2010) 1654–1658.
9. L. Ci, J. Bai, Adv. Mater. 16 (2004) 2021–2024.
10. K.T. Sanjay, T. Srivatsan, M. Gupta, Mater. Sci. Eng., A 466 (2007) 32–37.
11. D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, S. Noda, Carbon, (2011), 49, 1972–1979.
12. Delong He, Michael Bozlar, Maxime Genestoux, Jinbo Bai, Carbon, (2010), 48, 1159–1170
13. S R Bakshi, D Lahiri & A Agarwal, Int. Mater. Rev. (2010), 55:1, 41-64
14. S. Arai, A. Fujimori, M. Murai and M. Endo, Mater. Lett., (2008), 62, 3545–3548.
15. J. Tan, T. Yu, B. Xu and Q. Yao, Tribol. Lett., (2006), 21, (2), 107–111.
16. Q. Xu, L. Zhang and J. Zhu, J. Phys. Chem. B, (2003), 107B, 8294–8296.
17. X. H. Chen, J. C. Peng, X. Q. Li, F. M. Deng, J. X. Wang and W. Z. Li, J. Mater. Sci. Lett., (2001), 20, 2057–2060.
18. X. H. Chen, F. Q. Cheng, S. L. Li, L. P. Zhou and D. Y. Li, Surf. Coat. Technol., (2002), 155, 274–278.
19. X. H. Chen, C. S. Chen, H. N. Xiao, F. Q. Cheng, G. Zhang and G. J. Yi, Surf. Coat. Technol., (2005), 191, 351–356.
20. S. Arai, M. Endo and N. Kaneko, Carbon, (2004), 42, 641–644.
21. Y. L. Shi, Z. Yang, M. K. Li, H. Xu and H. L. Li, Mater. Chem. Phys., 2004, 87, 154–161.
22. J. P. Tu, L. P. Zhu, W. X. Chen, X. B. Zhao, F. Liu and X. B. Zhang, Trans. Nonfer. Met. Soc. China, 2004, 14, (5), 880–884.
23. A. B. Gang, L. Xang and L. H. Xi, Trans. Nonfer. Met. Soc., (2005), 15, (5), 1045–1048.
24. S. Arai, M. Endo, T. Sato and A. Koide, Elec. Solid State Lett., (2006), 9, (8), 131–133.
25. L. Shi, C. F. Sun, P. Gao, F. Zhou and W. M. Liu, Surf. Coat. Technol., (2006), 200, 4870–4875.
26. S. Arai, T. Saito and M. Endo, J. Electrochem. Soc., (2007), 154, (1), D530–D533.
27. Y. Sun, J. Sun, M. Liu and Q. Chen, Nanotechnology, (2007), 18, 505–704.
28. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, I. Zhao and J. Xiong, Surf. Coat. Technol., (2007), 201, 9491–9496.
29. Y. L. Yang, Y. D. Wang, Y. Ren, C. S. He, J. N. Deng, J. Nan, J. G. Chen and L. Zuo, Mater. Lett., (2008), 62, 47–50.
30. C. Guo, Y. Zuo, X. H. Zhao, J. M. Zhao and J. P. Xiong, Surf. Coat. Technol., (2008), 202, 3246–3250.
31. P. Q. Dai, W. C. Xu, Q. Y. Huang, Mater. Sci. Eng. A, (2008), A483–A484, 172–174.
32. X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai and J. Mo, Anal. Biochem., (2007), 363, 143–150.
33. Y. Chai, K. Zhang, M. Zhang, P. C. H. Chan and M. M. F. Yuen, Proc. Elec. Comp. Tech. Conf., Reno, NV, USA, (2007), IEEE, 1224–1229.
34. N. Ferrer-Anglada, V. Gomis, Z. El-Hachemi, U. D. Weglikovska, M. Kaempgen and S. Roth, Phys. Stat. Sol., (2006), 203, (6), 1082–1087.
35. Q. Ngo, B. A. Cruden, A. M. Cassell, M. D. Walker, Q. Ye, J. E. Koehne, M. Meyyappan, J. Li and C. Y. Yang, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (2004), 812, 11–16.
36. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 5059-5063.
37. D. Kuang, L.Y. Xu, L. Liu, W.B. Hu, Y.T. Wu, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 484-490.
38. Jagannadham K, J. Vac. Sci. Technol. B, (2012), 30 03D109–1.
39. Liu X, Pan L, Lv T, Zhu G, Lu T, Sun Z, Sun C, (2011), RSC Advances 1 1245–9 .
40. Ramanathan T et al, Nanotechnology, (2008), 3 327–31.
41. Praveen Kumar C M, Venkatesha T V, Shabadi R, Mater. Res. Bull., (2013) 48 1477–1483.
42. Zhaodi Ren, Nan Meng, Khurram Shehzad, Yang Xu, Shaoxing Qu, Bin Yu, J K Luo, Nanotechnology 26 (2015) 065706 (8pp)..



Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Βασικές αρχές ηλεκτρολυτικής επικάλυψης

## 1.1 Βασικές αρχές ηλεκτρολυτικής επικάλυψης

Κατά την *ηλεκτρολυτική επικάλυψη ή απόθεση μετάλλων* - γνωστή και ως *ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition)*, όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιόντα του προς απόθεση μετάλλου  $M^{n+}$ , λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική δράση κατά την οποία τα ιόντα ανάγονται και αποτίθενται στην επιφάνεια της αγώγιμης καθόδου ως μεταλλικό πλέγμα  $M$ . Η εξίσωση 1.1 περιγράφει την αναγωγή των ιόντων του μετάλλου  $M^{n+}$  [1-6]:



Η *ηλεκτροαπόθεση μετάλλων* όμως δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μια απλή αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια της καθόδου προς το διάλυμα. Στην πολύπλοκη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης σημαντικός είναι ο ρόλος της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη, της κινητικής και του μηχανισμού της ηλεκτροαπόθεσης, της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων στο μεταλλικό πλέγμα καθώς και των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων. Αυτοί οι θεμελιώδεις μηχανισμοί θα αναλυθούν στη συνέχεια [2].

### 1.1.1 Δομή διεπιφάνειας μετάλλου / ηλεκτρολύτη

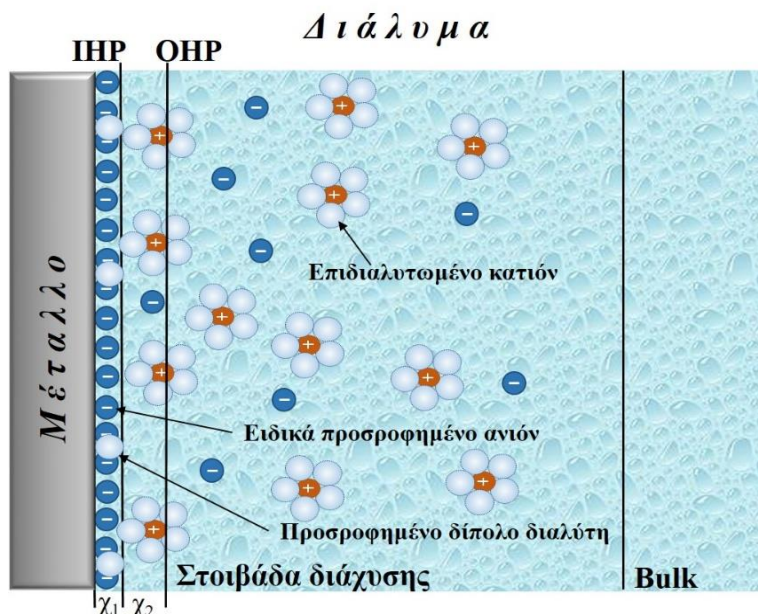
*Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer)* ονομάζεται η ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, η οποία δημιουργείται όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σ' έναν ηλεκτρολύτη. Στη διαφασική περιοχή, οι διαμοριακές δυνάμεις διαφέρουν από εκείνες του κύριου όγκου της κάθε φάσης και επομένως, διαφέρουν και οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ενεργών ουσιών.

Περιγράφοντας τη δομή της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας και με βάση τις σύγχρονες θεωρίες, το ηλεκτρικό φορτίο του μεταλλικού ηλεκτροδίου φαίνεται να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειάς του με τον ηλεκτρολύτη. Εφαρμόζοντας εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η δομή της διπλοστοιβάδας δεν αλλάζει και ενώ εξετάζοντας την κάθε πλευρά της διπλοστοιβάδας παρατηρείται εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου, η διεπιφάνεια τελικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερη [4]. Ωστόσο μεταβάλλεται η συγκέντρωση των διαφόρων χημικών ειδών στα ηλεκτρόδια.

Τη θεωρία ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με οπλισμούς διαπίστωσε για πρώτη φορά το 1879 ο Helmholtz: το ομοιόμορφα κατανεμημένο



φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το φορτίο αντίθετου σημείου στην πλευρά του διαλύματος [6]. Μια γενική εικόνα της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/διαλύματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.



**Σχήμα 1.1 :** Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, όπου «Ο» τα δίπολα του διαλύτη, (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Με  $\chi_1$  και  $\chi_2$  συμβολίζονται τα πάχη του IHP και OHP, αντίστοιχα.

Το τμήμα της διπλοστοιβάδας που επεκτείνεται προς την πλευρά του διαλύματος αποτελείται από πολλά στρώματα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1, ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα του διαλύτη και ειδικά προσροφημένα χημικά είδη, βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο. Η θέση των κέντρων του ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων, καθορίζει και το πάχος αυτού του στρώματος ( $\chi_1$ ) και είναι περίπου ίσο με τη διάμετρο των μορίων του διαλύτη. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP – Inner Helmholtz Plane)*.

Το αμέσως επόμενο «στρώμα», αποτελείται από επιδιαλυτωμένα ιόντα, εκ των οποίων υπερισχύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου και τα οποία τελικά έλκονται από το ηλεκτρόδιο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP – Outer Helmholtz Plane)*. Το πάχος του ( $\chi_2$ ) καθορίζεται από τα κέντρα του ηλεκτρικού φορτίου των πλησιέστερων προς το ηλεκτρόδιο επιδιαλυτωμένων ιόντων. Τα δύο αυτά επίπεδα Helmholtz αποτελούν την λεγόμενη *σταθερή στοιβάδα* ή *στοιβάδα Helmholtz (Helmholtz Layer)* και το πάχος της είναι αρκετά μικρό (1–10 nm).

Τέλος, *διάχυτη στοιβάδα* ή *στοιβάδα διάχυσης* (diffusion layer) ονομάζεται εκείνη η περιοχή η οποία εκτείνεται πέρα από τη στοιβάδα Helmholtz και προς την κατεύθυνση του ηλεκτρολύτη, και στην οποία, λόγω ηλεκτροστατική έλξης, επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με φορτίο αντίθετο προς εκείνο του ηλεκτροδίου. Όσο αυξάνεται η απόσταση από το μέταλλο-ηλεκτρόδιο, η περίσσεια αυτή ελαττώνεται, έως τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου επικρατεί η απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Το πάχος της στοιβάδας διάχυσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms (Å) [2,6].

### 1.1.2 Φαινόμενα προσρόφησης

Περιγράφοντας την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, αναφέρθηκε η ύπαρξη προσροφημένων χημικών ειδών στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αιτία της προσρόφησης αυτής είναι οι διάφορες αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής ή χημικής φύσεως, που αναπτύσσονται μεταξύ του ηλεκτροδιακού υλικού και των προσροφημένων ειδών. Διακρίνονται τρεις τύποι προσρόφησης:

1. *Μη ειδική προσρόφηση*: οφείλεται σε μεγάλης ακτίνας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ ηλεκτροδίου-ιόντων και ηλεκτροδίου-διπόλων και επομένως είναι ανεξάρτητη της χημικής φύσεως των ειδών. Τα ιόντα τα οποία είναι ηλεκτροδραστικά, προσροφώνται επιδιαλυτωμένα, διώχνοντας όλα τα υπόλοιπα προσροφημένα είδη. Σε δεύτερο στρώμα και καθορίζοντας τα όρια του OHP, προσροφώνται τα υπόλοιπα επιδιαλυτωμένα ιόντα. Τέλος, για υψηλές τιμές δυναμικού, τα δίπολα του διαλύτη προσανατολίζονται κάθετα και με το ετερόνυμο φορτίο τους προς το ηλεκτρόδιο.
2. *Ειδική προσρόφηση ιόντων*: αφορά στην προσρόφηση ιόντων, σχετικά μεγάλης διαμέτρου, που έχουν αποβάλλει τη στοιβάδα επιδιαλύτωσης τους και εξαρτάται κυρίως από τη χημική φύση των ιόντων καθώς και από το υλικό και το δυναμικό του ηλεκτροδίου.
3. *Ειδική προσρόφηση ουδέτερων ειδών/σωματιδίων*: οφείλεται σε δυνάμεις χημικής φύσεως ή δυνάμεις Van der Waals και αφορά στην προσρόφηση ουδέτερων μορίων. Χημικά είδη/σωματίδια με μικρότερη πολικότητα από τα μόρια του διαλύτη, με μικρή διαλυτότητα ή με δυνατότητα να δημιουργήσουν χημικό δεσμό, μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τέτοιες ουδέτερες ουσίες ονομάζονται *τασιενεργές* (surfactants) [6,7].

### 1.1.3 Φαινόμενα μεταφοράς

Εφαρμόζοντας εξωτερικό πεδίο, τα ιόντα από τον κύριο όγκο του διαλύματος, ανάλογα με το φορτίο τους, αποκτούν μια κατευθυνόμενη κίνηση προς το ηλεκτρόδιο. Αυτή η κατευθυνόμενη κίνηση των ιόντων κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου προς το ηλεκτρόδιο ονομάζεται *μετανάστευση ιόντων* (ion migration) και καθορίζει την κίνηση των ιόντων μόνο μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Η μεταφορά των ιόντων από τα όρια της διπλοστοιβάδας μέχρι τα όρια της εσωτερικής στοιβάδας όπου και οξειδώνονται ή να ανάγονται, γίνεται και με *διάχυση* (diffusion).

Κατά τη διάχυση πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από περιοχή υψηλότερου χημικού δυναμικού σε περιοχή χαμηλότερου, καθώς και από περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε περιοχή μικρότερης. Με την έναρξη της απόθεσης των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο, η συγκέντρωσή τους στην περιοχή ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ελαττώνεται, και επομένως πραγματοποιείται *μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης* από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση είναι πρακτικά σταθερή. Έτσι, η διάχυση σε συνδυασμό με τη μετανάστευση των ιόντων, συμβάλλουν στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η μεταφορά μάζας και φορτίου προς μια ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όταν δεν εμφανίζονται ενδιάμεσοι χημικοί μετασχηματισμοί, μπορεί να πραγματοποιηθεί με:

- Διάχυση
- Μετανάστευση ιόντων
- Μετάβαση λόγω εξωτερικής μηχανικής κίνησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [6, 8].

Η σχέση που περιγράφει τη ροή μιας χημικής ουσίας B στο διάλυμα είναι η ακόλουθη:

$$N_B = -D_B \nabla c_B - z_B F u_B c_B \nabla \Phi + c_B u \quad (1.2)$$

όπου:

$D_B$ : ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων B,

$\Phi$ : το ηλεκτρικό δυναμικό και,

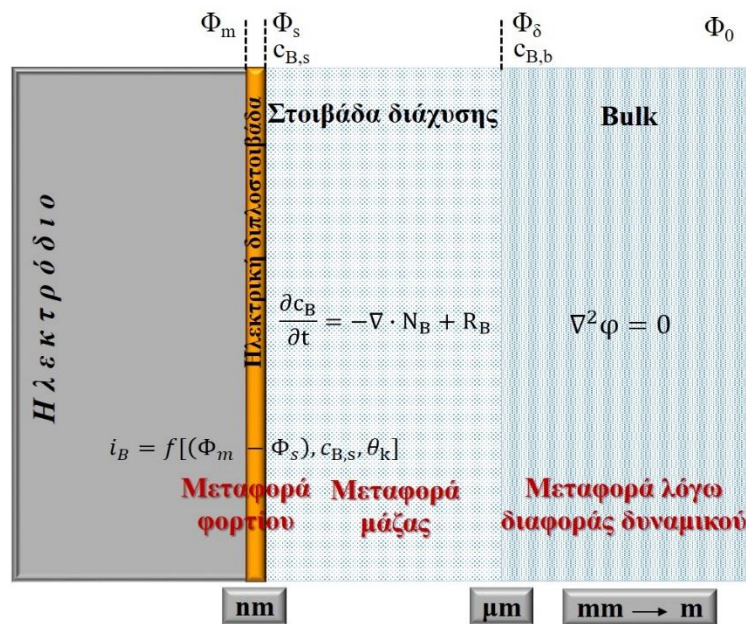
F: η σταθερά του Faraday.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο πρώτος όρος του αθροίσματος αναπαριστά τον μηχανισμό μεταφοράς μέσω *διάχυσης*, ο δεύτερος μέσω *μετανάστευσης* και ο τρίτος μέσω *μετάβασης*.

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι διαστάσεις της κάθε στοιβάδας, τα φαινόμενα που πραγματοποιούνται σε αυτές καθώς και οι αριθμητικές σχέσεις που τις περιγράφουν.

Η διατήρηση μάζας της ουσίας B (mass conservation of B) στη στοιβάδα διάχυσης περιγράφεται από την εξίσωση 1.3:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\nabla \cdot N_B + R_B \quad (1.3)$$



**Σχήμα 1.2:** Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση.

Σε κάθε ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης, οι χημικές μετατροπές που πραγματοποιούνται, ως αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στη διεπιφανειακή περιοχή, υπακούουν τους νόμους του Faraday. Η γενική μαθηματική έκφραση των νόμων του Faraday δίδεται από την εξίσωση 1.4:

$$q = \int_0^t I dt = n \cdot F \cdot \frac{m}{M} \quad (1.4)$$

όπου:

q: το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από τη διεπιφανειακή περιοχή

I: η ένταση του ρεύματος,

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

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

Αν η ένταση του διερχόμενου από την κυψελίδα ρεύματος ( $I$ ) είναι σταθερή, τότε προκύπτει η σχέση:

$$m = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = A \cdot I \cdot t = A \cdot q \quad (1.5)$$

Έτσι προκύπτει ο πρώτος νόμος του Faraday:

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

Από την εξίσωση 1.5 στη μορφή  $m=A \cdot q$ , προκύπτει αντίστοιχα 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» [6].*

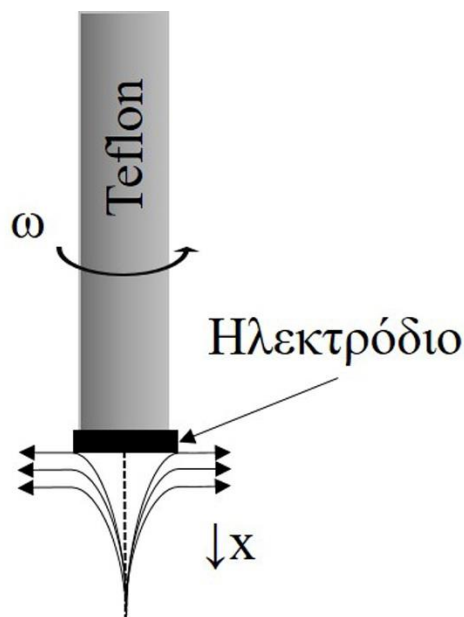
Τέλος, η σταθερά  $A = \frac{M}{n \cdot F}$ , είναι το *ηλεκτρικό ισοδύναμο* (electrochemical equivalent) της ηλεκτρενεργής ουσίας, δηλαδή η μάζα της που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά τη διέλευση φορτίου ενός coulomb.

Κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρολυτικής απόθεσης, τα διάφορα χημικά είδη μπορούν να μεταφερθούν προς το ηλεκτρόδιο είτε με έναν από τους προαναφερόμενους τρόπους, είτε με συνδυασμό κάποιων από αυτούς, είτε με όλους τους τρόπους. Σε *γαλβανοστατικές συνθήκες*, (συνθήκες όπου η ένταση του ρεύματος είναι σταθερή), η μεταφορά των χημικών ειδών γίνεται και με τους τρεις τρόπους, ενώ σε *ποτενσιοστατικές συνθήκες* (συνθήκες όπου το δυναμικό που εφαρμόζεται έχει σταθερή τιμή) πραγματοποιείται με διάχυση ή, στην περίπτωση όπου εφαρμόζεται μηχανική ανάδευση στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα π.χ. περιστροφή ηλεκτροδίου ή ροή διαλύματος, γίνεται και με μετάβαση λόγω εξαναγκασμένης ροής.

*Στην παρούσα εργασία, τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί ποτενσιοστατικά και με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (rotating disc electrode- RDE).*

### 1.1.4 Ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου

Τα *περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια (RDE)* αποτελούν μια σημαντική περίπτωση διάχυσης με εξαναγκασμένη ροή. Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου είναι από τα συνηθέστερα ηλεκτρόδια που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί [8]. Αποτελείται από ένα μεταλλικό κυλινδρικό δίσκο, ο οποίος περιβάλλεται κυλινδρικά από μη αγώγιμο υλικό, αφήνοντας μόνο μια κυκλική επιφάνειά του ελεύθερη για την απόθεση του μετάλλου. Ο κύλινδρος περιστρέφεται γύρω από τον κατακόρυφο άξονα  $x$  με γωνιακή ταχύτητα περιστροφής  $\omega$  (Σχ.1.3). Επομένως, η κίνηση του διαλύματος γίνεται προς την κατεύθυνση του άξονα  $x$ , δηλαδή κάθετα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αποτέλεσμα της περιστροφής του ηλεκτροδίου είναι η ομοιόμορφη κατανομή της ροής των «ενεργών» χημικών ειδών στην επιφάνειά του και επομένως η ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος.



**Σχήμα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE).

Επομένως, η ροή στο ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου είναι σταθερή και διατηρείται για μεγάλο εύρος τιμών γωνιακής ταχύτητας. Η σχέση Levich περιγράφει τη ροή λόγω μεταφοράς μάζας [9,10]:

$$Sh = 0.62Re^{1/2}Sc^{1/2} \quad (1.6)$$

όπου:

Sh: ο αριθμός Sherwood και,

Sc: ο αριθμός Schmidt.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διάμετρος του χώρου του ηλεκτροδίου εργασίας (working electrode-WE) θα πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE) και η επιφάνειά του να βρίσκεται σε αρκετή απόσταση από τον πυθμένα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, έτσι ώστε να τηρούνται οι υδροδυναμικές συνθήκες λειτουργίας και το όποιο μέρος του διαλύματος βρίσκεται σε επαφή με τα τοιχώματα της κυψελίδας, να θεωρείται ακίνητο όταν περιστρέφεται το ηλεκτρόδιο.

Το πρότυπο διάχυσης του Nernst είναι το επικρατέστερο μοντέλο που περιγράφει τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κοντά στην επιφάνεια ενός RDE. Έτσι, πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η ροή ελαττώνεται οπότε η γραμμική ταχύτητα  $u(x)$  μηδενίζεται και το διάλυμα θεωρητικά παραμένει ακίνητο (Σχ.1.3). Σε αυτό το στρώμα η μεταφορά μάζας γίνεται αποκλειστικά με διάχυση χωρίς η εξαναγκασμένη ροή να επιδρά, ενώ αμέσως μετά από αυτό το στρώμα, η εξαναγκασμένη ροή είναι τόσο έντονη που η συγκέντρωση των ηλεκτροδραστικών συστατικών παραμένει σταθερή και ίση με αυτή του κύριου όγκου του διαλύματος. Αυτή η στοιβάδα ονομάζεται *στοιβάδα διάχυσης Nernst* και σε αυτήν καταλήγει η υδροδυναμική *στοιβάδα Prandtl*, δηλαδή η εξαναγκασμένη ροή που ενεργεί σαν μια νοητή, κυλινδρική, παράλληλη με τον άξονα περιστροφής, στοιβάδα.

Σύμφωνα με το πρότυπο διάχυσης του Nernst η ταχύτητα  $u(x)$  δίνεται από τη σχέση:

$$u(x) = -0.51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} x^2 \quad (1.7)$$

όπου:

x: η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

$\omega$ : η ταχύτητα περιστροφής και

$\nu$ : το κινηματικό ιξώδες.

Επιπλέον, το πάχος της στοιβάδας διάχυσης είναι σταθερό και εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα, μόνο από την ταχύτητα περιστροφής  $\omega$ , ενώ η συγκέντρωση των ιόντων είναι συνάρτηση της απόστασης  $x$  από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Για μικρές αποστάσεις, η μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων είναι γραμμική ενώ η μέγιστη μεταβολή εμφανίζεται μέσα στη στοιβάδα διάχυσης Nernst.

Από τα παραπάνω, προκύπτουν τα πλεονεκτήματα χρήσης ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE):

- Λειτουργεί υπό σταθερές και καλά ελεγχόμενες υδροδυναμικές συνθήκες μεταφοράς μάζας.
- Υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή πυκνότητας ρεύματος και
- Λειτουργεί ως μέσο ανάδευσης στην περίπτωση σύνθετων ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων, κρατώντας σε αιώρηση τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό μέσο.

### 1.1.5 Υπέρταση

Η εφαρμογή ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα δεν συνεπάγεται μόνο την εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων, αλλά και τη μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Παρατηρείται λοιπόν μεταβολή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης και των ηλεκτροδιακών δυναμικών σε σχέση με τις τιμές τους σε κατάσταση ισορροπίας.

Ως *υπέρταση* (overvoltage/ overpotential) ορίζεται η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου από το εφαρμοζόμενο ελάχιστο δυναμικό, το οποίο είναι απαραίτητο προκειμένου να αρχίσει η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, και διακρίνεται σε *ανοδική* (θετική) ή *καθοδική* (αρνητική), ανάλογα με το ηλεκτρόδιο στο οποίο εμφανίζεται. Επομένως, για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να υπερνικηθεί η εσωτερική αντίσταση  $R_s$  του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Αυτή η επιπλέον διαφορά δυναμικού είναι ίση με  $I R_s$ , και ορίζεται ως *ωμική πτώση τάσης του διαλύματος*. Ανάλογα με τη φύση του εκάστοτε σταδίου μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτρόδιο, διακρίνονται τα ακόλουθα βασικά είδη υπέρτασης [1,2,5,6,11,12]:

1. *Υπέρταση μεταφοράς* (transfer overvoltage): οφείλεται στην παρεμπόδιση της διέλευσης φορτίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
2. *Υπέρταση αντίδρασης* (reaction overvoltage): οφείλεται στην παρεμπόδιση της χημικής αντίδρασης.
3. *Υπέρταση διάχυσης* (diffusion overvoltage): οφείλεται στην παρεμπόδιση λόγω της αργής διάχυσης της ηλεκτροδραστικής ουσίας προς το ηλεκτρόδιο, ή κάποιου προϊόντος της αντίδρασης προς το διάλυμα και είναι το συχνότερα εμφανιζόμενο είδος υπέρτασης.



4. *Υπέρταση κρυστάλλωσης* (crystallization overvoltage): οφείλεται στη δυσκολία συσσωμάτωσης ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδίου.
5. *Υπέρταση υδρογόνου*: 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.

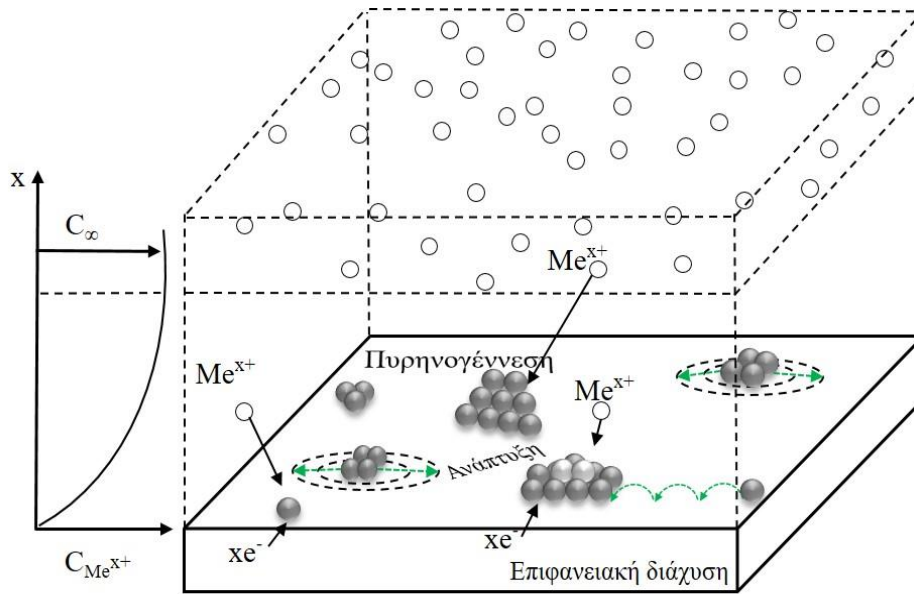
Το άθροισμα της υπέρτασης διάχυσης και της υπέρτασης αντίδρασης ονομάζεται *υπέρταση συγκέντρωσης* και μπορεί να μειώσει σημαντικά την απόδοση της ηλεκτρολυτικής διεργασίας. Καθίσταται όμως δυνατή η αποφυγή αυτού του φαινομένου με την εφαρμογή ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή με τη χρήση ηλεκτροδίου RDE.

Όπως είναι γνωστό, η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο, και έτσι η υπέρταση του όλου φαινομένου, καθορίζεται από εκείνη την παρεμποδιζόμενη δράση που αποτελεί το βραδύτερο στάδιο. Έτσι η κινητική συμπεριφορά ενός ηλεκτρολυτικού συστήματος επηρεάζεται από παραμέτρους όπως:

1. Εξωτερικές (π.χ. χρόνος, θερμοκρασία, πίεση, κ.ά.).
2. Μεταφοράς μάζας.
3. Ηλεκτροδίου (π.χ. φύση, γεωμετρία, περιστροφή ή μη, κ.ά.).
4. Ηλεκτρολυτικού λουτρού (π.χ. σύσταση, συγκέντρωση ηλεκτροδραστικής ουσίας, pH, κ.ά.).
5. Ηλεκτρικές (π.χ. εφαρμοζόμενο δυναμικό, ρεύμα, πυκνότητα ρεύματος).

#### **1.1.6 Ηλεκτροαπόθεση μετάλλων- Μηχανισμός Ηλεκτρο-κρυστάλλωσης**

Η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων δεν είναι μια αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς το μεταλλικό ιόν στο διάλυμα, αλλά μια μετάβαση του μεταλλικού ιόντος από τη μια φάση (διάλυμα) στην άλλη (μέταλλο - στερεό), όπου το φορτίο του εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονικό νέφος του μετάλλου. Σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης και κατά τη δημιουργία μιας νέας φάσης, λαμβάνουν χώρα σημαντικές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Με τον όρο *ηλεκτροκρυστάλλωση* (electrocrystallization) περιγράφονται τόσο η ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) όσο και η ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution) των μετάλλων πάνω σε στερεά ηλεκτροδιακά υποστρώματα [13].

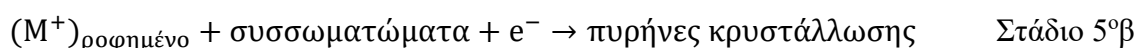


**Σχήμα 1.4:** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίου των διαφόρων σταδίων της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων.

Η εξίσωση 1.8 περιγράφει τη συνολική δράση στην περίπτωση της απόθεσης ενός μετάλλου από διαλύματα απλών αλάτων του.



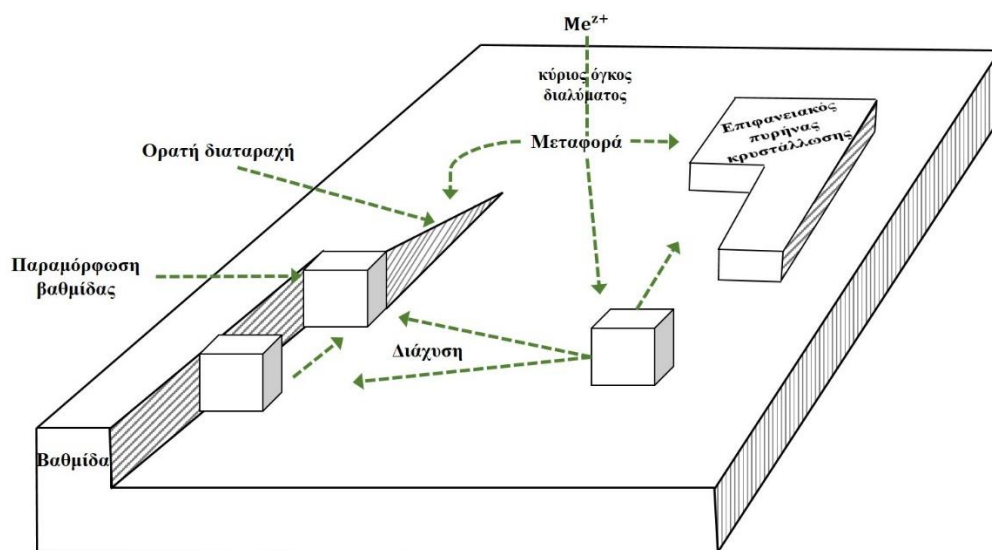
Βέβαια, η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων είναι μια πολύπλοκη διεργασία αφού, κατά τη μεταφορά φορτίου από τη μεταλλική επιφάνεια στα ιόντα, είναι πιθανό να μην προκύψουν απευθείας ουδέτερα άτομα, αλλά χημικά είδη τα οποία φέρουν κάποιο φορτίο ή και συγκρατούν τμήμα της στοιβάδας ενυδάτωσής τους. Έτσι, η αναγωγική δράση (Εξ. 1.8), δεν αποτυπώνει μια απλή αντίδραση, η οποία ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο, και αυτό γιατί συχνά πραγματοποιείται μέσα από μια σειρά στοιχειωδών σταδίων:



Όπως φαίνεται στο Στάδιο 1, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα  $M^{z+}$  μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την περιοχή του καθοδικού ηλεκτροδίου και μέσω της διάχυσης, προσεγγίζουν την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz OHP. Στην στοιβάδα αυτή, τα ιόντα προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, έως ότου μεταπέσουν σε κατάσταση μονοσθενών ιόντων  $M^+$ , όπως φαίνεται στο Στάδιο 2. Έπειτα, όσα από τα μεταλλικά ιόντα έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καταλαμβάνουν μια τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα, μέσω της επιφανειακής διάχυσης (Στάδιο 4). Τέλος, ακολουθούν οι διάφοροι μηχανισμοί της διαδικασίας ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου ώστε να δημιουργηθούν οι πυρήνες κρυστάλλωσης (Στάδιο 5α, 5β).

Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου παίζει και η δομή της μεταλλικής επιφάνειας *πάνω στην οποία πρόκειται να αναπτυχθεί η νέα μεταλλική φάση*. Τα μέταλλα, στη στερεή τους κατάσταση, έχουν κρυσταλλική δομή, δηλαδή τα άτομα, μόρια ή ιόντα του στερεού κρυσταλλικού σώματος έχουν μία διάταξη στο χώρο, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. *Στοιχειώδης κυψελίδα* της κρυσταλλικής δομής ορίζεται το μικρότερο σύνολο των δομικών μονάδων που μπορεί να δώσει μια τέτοιας μορφής διάταξη, ενώ *κρύσταλλος* ή *κρυσταλλίτης* ονομάζεται εκείνο το τμήμα του υλικού που έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή σε όλη του την έκταση. Τέλος, η επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας στο χώρο οδηγεί στο σχηματισμό του *κρυσταλλικού πλέγματος*.

Όμως οι επιφάνειες των πολυκρυσταλλικών μεταλλικών εμφανίζουν ατέλειες δομής όπως βαθμίδες, πλεγματικά κενά, διδυμίες, επιπλέον άτομα, συσσωματώματα ατόμων, παραμορφώσεις και σφάλματα συσσωμάτωσης (βλ. Σχήμα 1.5), ακόμα και στις προσεκτικά παρασκευασμένες επιφάνειες, όπως είναι οι μονοκρύσταλλοι [14,15]. Επομένως, κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων προσρόφησης των 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 [3,6]. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, τα μεταλλικά χημικά είδη καταλαμβάνουν τέτοιες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, ώστε να έχουν τη μικρότερη δυνατή ενέργεια τελικής κατάστασης και να βρίσκονται σε επαφή με τον μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος.



**Σχήμα 1.5:** Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταλλικού αποθέματος.

Αυτή η ενεργειακή κατάσταση υπαγορεύεται από τις αρχές της θερμοδυναμικής και ευνοεί τις γωνίες και τις εσοχές στο μεταλλικό υπόστρωμα. Επιπλέον, τα μεταλλικά ιόντα για να αποτελέσουν μέρος του ηλεκτροδιακού κρυσταλλικού πλέγματος, θα πρέπει να χάσουν τόσο τη στοιβάδα ενυδάτωσης, όσο και το φορτίο τους.

Συνοψίζοντας, η πολύπλοκη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης (βλ. Σχήμα 1.5), μπορεί να περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Διάχυση των μεταλλικών ιόντων από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
2. Μεταφορά ηλεκτρονίων από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο στα προσροφημένα ιόντα, μέχρι την αποφόρτισή τους.
3. Αποβολή της στοιβάδας ενυδάτωσης των μεταλλικών ιόντων και τον σχηματισμό ροφημένων, αφυδατωμένων και μερικώς εξουδετερωμένων ιόντων (γνωστά και ως προσάτομα).
4. Επιφανειακή διάχυση των προσατόμων στην μεταλλική επιφάνεια.
5. Συσσωμάτωση των προσατόμων προς σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης στο υπόστρωμα.
6. Ενσωμάτωση των προσατόμων σε πλεγματικές θέσεις.

7. Ανάπτυξη των κρυσταλλογραφικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του μεταλλικού αποθέματος.

Η μορφολογία της επιφάνειας που θα αναπτυχθεί η μεταλλική επικάλυψη, η μορφή της ηλεκτροδιακής πόλωσης καθώς και το είδος του αποτιθέμενου μετάλλου, είναι καθοριστικής σημασίας παράμετροι για την ποιότητα των παραγόμενων αποθεμάτων και επομένως ο έλεγχός τους μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή αποθεμάτων με τις εκάστοτε επιθυμητές ιδιότητες.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier (2004), 58-60, 94-103, 108-123, 142-176.
2. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. Wiley (2006), 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
3. M.A. Brimi, J.R. Luck, *Electrofinishing*, Elsevier, NY, (1965), pg.201-217
4. J. Horner, A. Kelite, *Electroplating*, in ECT (online), posting date: December 4, (2000).
5. 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
6. Ι.Α. Μουμπτζής, Δ.Π. Σαζού, *Ηλεκτροχημεία, Β' έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη*, (1994).
7. Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, pg. 26-27,113-136, 149-166,283-315.
8. G. Prentice, *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice Hall, Singapore,(1991),pg. 163-173.
9. V.G.Levich, *Physiochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, London, (1962), pg. 47-49,59-78,242-248,279,282-293.
10. D.R.Gabe, G.D.Wilcox, J.Gonzalez-Gracia, F.C. Walsh, *J. Appl.Electrochem*,28 (1998) ,759.
11. L. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed, Mir Publishers, Moscow, (1977), pg. 295-306, 322-357, 361-377, 436-411, 441-444, 502-522.
12. H. Gleiter, *Progress Mater. Sci.*, 33, (1989), 223.
13. J.O.M. Bockris, and G.A. Razumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, p. 27, Plenum Press, New York (1967).
14. C.C. Koch, *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications*, 2nd ed. William Andrew, Inc. (2007), 237-241,
15. I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1577.



Κεφάλαιο 2°: Ηλεκτρολυτική απόθεση Νικελίου

## 2.1 Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης Νικελίου

Βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης αποτελεί η ευκολία με την οποία αποτίθεται το νικέλιο δίνοντας έτσι τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλης ποικιλίας επικαλύψεων, οι οποίες εμφανίζουν ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες, αυξημένη σκληρότητα αλλά και αντίσταση σε διάβρωση. Επιπλέον, βασικό πλεονέκτημα αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (τύπου Watt's, χλωριούχα, σουλφαμικά και πυροφωσφορικά), που οδηγούν στην παραγωγή πλήθους τύπων αποθεμάτων, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης [1-5].

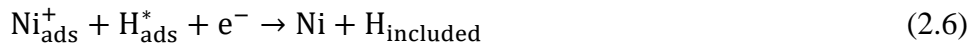
Οι Epelboin et al. μελέτησαν λεπτομερώς τον μηχανισμό ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου από όξινα θειϊκά διαλύματα (τύπου Watt's) [6-9]. Έτσι, με χρήση της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy: EIS), διαπιστώθηκε ότι η κινητική και των δύο ηλεκτροδίων εξαρτάται από τον τύπο των ανιόντων [7]. Σε αντίστοιχη μελέτη του, ο Wiart ανέδειξε ότι η παρεμπόδιση εξαιτίας μεταφοράς φορτίου προκαλείται από προσροφημένα χημικά είδη (π.χ. υδρογόνο, ανιόντα και μόρια πρόσθετων ουσιών) ή εν γένει από τη διεπιφανειακή στοιβάδα [9].

Προτείνεται λοιπόν ότι, κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση των ιόντων νικελίου πραγματοποιούνται δύο (2) διαδοχικές, φαραντεϊκές αντιδράσεις: αρχικά σχηματίζονται προσροφημένα  $\text{Ni}_{\text{ads}}^+$  και ακολουθεί η αναγωγή τους σε Ni. Παρ'όλα αυτά, η αναγωγή του νικελίου παρεμποδίζεται από τα  $\text{H}^+$  τα οποία, παρουσία νικελίου ανάγονται σε  $\text{H}_{\text{ads}}$  και συγκρατούνται με ισχυρούς χημικούς δεσμούς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αποτέλεσμα είναι η σχετική ενεργή επιφάνεια να μειώνεται και να αυξάνεται τοπικά η πυκνότητα ρεύματος προκαλώντας σκουρόχρωμες περιοχές στην επιφάνεια του δοκιμίου με μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων υδροξυλίου τοπικά στην επιφάνεια του αποθέματος, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό πράσινου ιζήματος, εάν η διαλυτότητα του υδροξειδίου του νικελίου ξεπεράσει το σημείο κορεσμού [10,11].

Για ηλεκτρολύτες των οποίων το pH κυμαίνεται από 2 έως 4, έχει προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης [8, 12-13]:







Για την έναρξη της απόθεσης σε pH=5, οι Wiart et al. [7,8] πρότειναν μηχανισμό στον οποίο το καθοριστικό στάδιο είναι η παρακάτω αντίδραση (2.7):



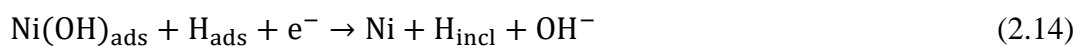
Όμως σε σύστημα με pH= 3, το πρώτο βήμα είναι η *αποφόρτιση* του υδροξυλιομένου συμπλόκου (εξίσωση 2.9):



και η απόθεση του νικελίου πραγματοποιείται με τα ακόλουθα στάδια:



ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα και *αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων*:



Από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα [14,15] αναδεικνύεται η πολυπλοκότητα μεταξύ της χημείας, της παρουσίας ουσιών-παρεμποδιστών και της αναγωγής του νικελίου, αλλά και του υδρογόνου στην κάθοδο. Έτσι, υψηλοί ρυθμοί απόθεσης του νικελίου οδηγούν σε μείωση του ρεύματος, το οποίο καταναλώνεται για την *αναγωγή του υδρογόνου*, εμποδίζοντας την αύξηση του pH στην διεπιφάνεια της καθόδου

[16]. Από την άλλη, η υψηλότερη θερμοκρασία λουτρού οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας του υδροξειδίου του νικελίου, αλλά και αύξηση της κινητικότητας των ιόντων του λουτρού, όπως  $\text{Ni}^{2+}$  και  $\text{H}^+$  [17]. Τέλος, μειώνοντας την τιμή του pH του λουτρού αυξάνεται το δυναμικό διάχυσης, μειώνεται το pH της καθόδου, ενώ ενισχύεται η έκλυση του υδρογόνου και ταυτόχρονα μειώνεται η απόδοση του ρεύματος (current efficiency).

## 2.2 Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Για την πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας χρησιμοποιούνται συνήθως δύο τεχνικές: αυτή του *συνεχούς ρεύματος* (*Direct Current- DC*) και αυτή του *παλμικού ρεύματος* (*Pulse Current- PC*). Οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται, χωρίζονται σε δύο βασικές υποκατηγορίες: (α) τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί), και (β) τα διπολικά παλμικά ρεύματα (*Pulse Reverse Current- PRC*), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί).

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιβολή σταθερού δυναμικού (*ποτενσιοστατικές συνθήκες*) ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στη κάθοδο (*γαλβανοστατικές συνθήκες*). Στην περίπτωση εφαρμογής γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης ( $J$ : current density,  $\text{A}/\text{dm}^2$  ή  $\text{A}/\text{cm}^2$ ), η οποία εκφράζει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος. Αντίστοιχα, στην περίπτωση εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα και πάλι εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, βασικός όμως παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Θα πρέπει βέβαια να επισημανθεί ότι, ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του δυναμικού είναι εξαιρετικά δύσκολος, λόγω της ωμικής πτώσης τάσης ( $I \cdot R_s$ ) του δυναμικού, η οποία αποδίδεται στην αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό και η οποία θεωρείται αμελητέα για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όμως για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος προσεγγίζει σε τάξη μεγέθους την τιμή του μετρούμενου δυναμικού [18].

Εφαρμόζοντας συνεχές ρεύμα (DC), η μόνη παράμετρος που μπορεί να μεταβληθεί είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος ( $I/A$ ) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ( $A$  σε  $\text{cm}^2$ ), δηλαδή της καθόδου:

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.15)$$

Εφαρμόζοντας όμως *παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς*, εισάγονται τρεις επιπλέον παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν τον μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης:

- η *πυκνότητα της μεγίστης τιμής ρεύματος* ( $J_p$ : peak current density) κατά την εφαρμογή του παλμού,
- ο *χρόνος επιβολής του παλμού* ( $T_{on}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση, και
- ο *χρόνος διακοπής του παλμού* ( $T_{off}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου θεωρητικά μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης.

Επιπλέον, από τις προαναφερθείσες παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα χρησιμοποιούμενα μεγέθη:

- η *περίοδος του παλμού*,  $T$  και άρα η συχνότητα εφαρμογής του παλμού,  $\nu$  (Hz):

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (2.16)$$

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (2.17)$$

- 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:

$$dc\% = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} \quad (2.18)$$

- η *μέση πυκνότητα του ρεύματος*:

$$J_{ave} = \frac{J_p \cdot T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} = J_p \cdot dc\% \quad (2.19)$$

Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών έχει αποδειχθεί ότι είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στις μεταλλικές μήτρες, αλλά και για τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων [19]. Επιβάλλοντας παλμικό ρεύμα, δίνεται η δυνατότητα για εφαρμογή πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές ρεύμα.

Έτσι, η υψηλή τιμή υπέρτασης σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, επομένως ο ρυθμός

απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται [20,21]. Επιπλέον, επηρεάζονται σημαντικά τα φαινόμενα ρόφησης–εκρόφησης στην περιοχή του καθολύτη, αλλά και ανακρυστάλλωσης του αποθέματος, δίνοντας έτσι, με τη μεταβολή των εφαρμοζόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης, τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες αλλά και παρασκευής νέων υλικών, πολλά από τα οποία δεν είναι δυνατόν να παρασκευασθούν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος [22].

### 2.2.1 Επίδραση παλμικού ρεύματος στα χωρητικά φαινόμενα της διπλοστοιβάδας και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας

Εξαιτίας της περιοδικής διακοπής του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος, εκδηλώνονται *χωρητικά φαινόμενα στη διπλοστοιβάδα*. Στην αρχή κάθε εφαρμοζόμενου παλμού, το καθοδικό ρεύμα έχει την τιμή ισορροπίας, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται απόθεση μετάλλου. Θα πρέπει λοιπόν, για να ξεκινήσει η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, η διπλοστοιβάδα να φορτιστεί ώστε το δυναμικό της να αποκτήσει την τιμή που αντιστοιχεί στην εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Το ολικό ρεύμα ( $I_t$ ) στην αρχή κάθε παλμού αποτελείται από δύο (2) συνιστώσες, το χωρητικό ρεύμα ( $I_c$ ), το οποίο είναι υπεύθυνο για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας και το *φαρμακτικό ρεύμα* ( $I_f$ ), υπεύθυνο για την απόθεση του μετάλλου (σχέση 2.20) [19]:

$$I_t = I_c + I_f = I_p \quad (2.20)$$

Στην περίπτωση που το χωρητικό ρεύμα  $I_c$  είναι αμελητέο σε σχέση με το  $I_f$ , απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να εξισωθεί το φαρμακτικό ρεύμα με το ολικό ρεύμα το οποίο τροφοδοτεί η παλμογεννήτρια. Αυτός ο χρόνος ορίζεται ως *χρόνος φόρτισης* ( $t_c$ ), ενώ ο χρόνος που απαιτείται για την αποφόρτισή της, κατά το χρόνο διακοπής του ρεύματος, καλείται *χρόνος αποφόρτισης* ( $t_d$ ).

Οι συνθήκες φόρτισης της διπλοστοιβάδας δεν εξαρτώνται μόνο από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $J_p$ , φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστήματος) αλλά και από το πόσο μεγαλύτεροι ή μικρότεροι είναι οι χρόνοι φόρτισης και αποφόρτισης  $t_c$  και  $t_d$  της διπλοστοιβάδας από τους χρόνους εφαρμογής και παύσης των παλμών  $T_{on}$  και  $T_{off}$ , αντίστοιχα [19].

Οι αλλοιώσεις που επιφέρουν οι διάφοροι συνδυασμοί των χρόνων αυτών στη μορφή του εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς, απεικονίζονται στο σχήμα 2.1, όπου το εφαρμοζόμενο παλμικό ρεύμα ( $I_p$ ) αποδίδεται με τη συνεχή έντονη γραμμή, ενώ το φαραντεϊκό ρεύμα ( $I_f$ ) αποδίδεται με τη διακεκομμένη ευθεία γραμμή.

Η σημαντικότερη μελέτη της επίδρασης του τετραγωνικού παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην περιοχή του καθολύτη πραγματοποιήθηκε από τον Ibl, ο οποίος εισήγαγε ένα πρότυπο που εξηγεί ικανοποιητικά τις μεταβολές στην περιοχή του καθολύτη κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, αλλά επιβεβαιώνεται πειραματικά μόνο για χαμηλά duty cycles [24].

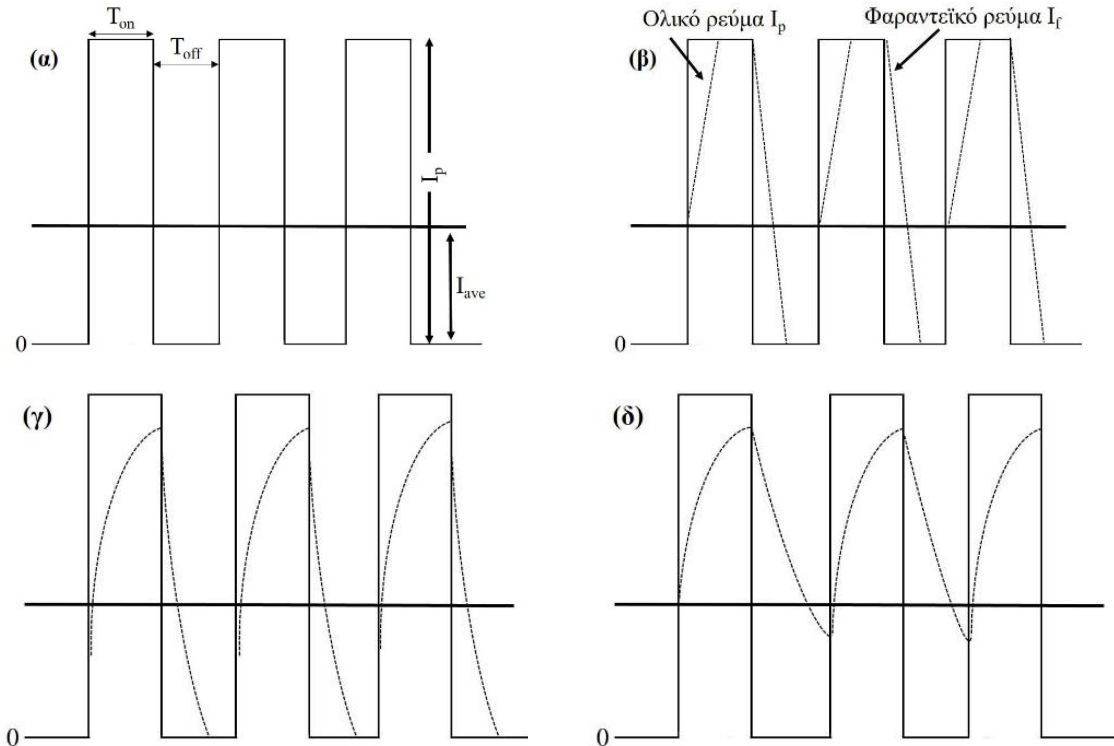
Κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος με μικρή διάρκεια παλμών ( $T_{on}$ ), αναπτύσσονται δύο διακεκριμένες στοιβάδες διάχυσης: **(α)** μία παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης,  $\delta_p$ , κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, και **(β)** μία στατική στοιβάδα διάχυσης κοντά στον κύριο όγκο του διαλύματος,  $\delta_s$ . Όπως στο μοντέλο του Nernst, έτσι και στην περίπτωση του μοντέλου του Ibl, οι μεταβολές της συγκέντρωσης στις δύο στοιβάδες θεωρούνται ως γραμμικές.

Η συγκέντρωση των ιόντων στη διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου και του διαλύτη, μεταβάλλεται παλμικά με την παλμική μεταβολή του ρεύματος. Έτσι, κατά τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης  $T_{on}$  η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου μειώνεται, με αποτέλεσμα η στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$  να συστέλλεται, ενώ κατά τη διάρκεια του χρόνου μη απόθεσης  $T_{off}$  αυξάνεται ξανά, εξαιτίας της μεταφοράς νέων ιόντων μετάλλου από τον κύριο όγκο του διαλύματος λόγω διάχυσης, με αποτέλεσμα η στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$  να διαστέλλεται.

Η στατική στοιβάδα  $\delta_s$ , η οποία αντιστοιχεί στη στοιβάδα που δημιουργείται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, εκτείνεται αμέσως μετά τη στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$  και προς την πλευρά του κύριου όγκου του διαλύματος. Στη στοιβάδα αυτή, μετά την πάροδο μερικών παλμών, αποκαθίσταται στατική κατάσταση κατά την οποία η συγκέντρωση των ιόντων παραμένει σταθερή σε συνάρτηση με τον χρόνο και εξαρτάται μόνο από τις υδροδυναμικές συνθήκες και την πυκνότητα του ρεύματος. Από εκεί μεταφέρονται λόγω διάχυσης νέα ιόντα στη στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$ . [20,23,25]. Η συγκέντρωση των ιόντων στη στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$  μπορεί και να μηδενίζεται πριν το τέλος του κάθε παλμού ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες.

Σύμφωνα με μια σειρά παραδοχών του Ibl [24], η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος  $J_p$  είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εσωτερική στοιβάδα  $\delta_p$ , ενώ η μέση τιμή

της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος  $I_{ave}$  είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εξωτερική στοιβάδα  $\delta_s$ .



**Σχήμα 2.1:** Αλλοίωση της μορφής εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς συναρτήσει των χρόνων φόρτισης και αποφόρτισης της διπλοστοιβάδας: **(α)**  $t_c \ll T_{on}$ , **(β)**  $t_c < T_{on}$ , **(γ)**  $t_c > T_{on}$  και  $t_d < T_{off}$ , και **(δ)**  $t_c > T_{on}$  και  $t_d > T_{off}$ .

Το πάχος της παλλόμενης εσωτερικής στοιβάδας διάχυσης  $\delta_p$  δίνεται από την σχέση (για  $T_{on} < T$ ):

$$\delta_p = 2 \sqrt{\frac{DT_{on}}{\pi}} \quad (2.21)$$

Όπως προκύπτει από τη σχέση 2.21 το πάχος της στοιβάδας  $\delta_p$  είναι ανεξάρτητο της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος και της συγκέντρωσης στον κύριο όγκο του διαλύματος, και εξαρτάται μόνο από τον χρόνο απόθεσης  $T_{on}$ .

Επομένως, αν η τιμή του  $T_{on}$  είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με την περίοδο  $T$ , τότε και το πάχος της στοιβάδας διάχυσης  $\delta_p$  θα είναι μικρό, μιας και ο χρόνος δεν είναι αρκετός ώστε η στοιβάδα να προσλάβει νέα ιόντα μετάλλου και να διασταλεί μέχρι το σημείο εκείνο όπου επικρατεί η εξαναγκασμένη διάχυση. Έτσι, η μεταφορά των ιόντων γίνεται μόνο μέσω

διάχυσης από μικρές σχετικά αποστάσεις, όπου η υδροδυναμική ροή είναι σαφώς ελαττωμένη, λόγω έντονων φαινομένων τριβής.

### 2.2.2 Επίδραση των παραμέτρων παλμικού ρεύματος στη δομή των κρυστάλλων Νικελίου

Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος  $J_p$  συνδέεται με την αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροκρυστάλλωσης, η οποία οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και άρα στην παρασκευή μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων με συμπαγή δομή. Η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών έχει αποδοθεί στην υψηλή υπέρταση, η οποία με τη σειρά της σχετίζεται με την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας που διατίθεται για τον σχηματισμό νέων πυρήνων [26,27].

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.1, η πυκνότητα απόθεσης του παλμικού ρεύματος  $J_p$  είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εσωτερική στοιβάδα  $\delta_p$ , και εξαρτάται από τον χρόνο απόθεσης  $T_{on}$ . Συνεπώς, με κατάλληλη επιλογή του χρόνου απόθεσης μπορεί να μεταβληθούν τόσο η δομή όσο και οι ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων.

Επιπλέον, η εφαρμογή πολύ μικρών χρόνων  $T_{on}$  δημιουργεί μικρού πάχους στοιβάδα διάχυσης και συνοδεύεται από αύξηση της μέσης πυκνότητας ρεύματος κατά τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης και έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων με ομοιόμορφη και στιλπνή επιφάνεια [25,28,29]. Αντίθετα, με την αύξηση του χρόνου απόθεσης, το πάχος της στοιβάδας διάχυσης αυξάνεται και τα αποθέματα που παράγονται είναι πορώδη, εύθρυπτα, με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα και εμφανή σχηματισμό δενδριτών. Αυτό συμβαίνει διότι, το μεγάλο πάχος της στοιβάδας διάχυσης ευνοεί την απόθεση στις επιφανειακές προεξοχές του μετάλλου και όχι στις κοιλότητες, επομένως δεν επιτυγχάνεται ομοιόμορφη απόθεση [20]. Επιπλέον, αύξηση του  $T_{on}$  συνεπάγεται και αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου που συναποτίθεται στην κάθοδο, και επομένως μείωση της απόδοσης του ρεύματος, εφόσον σημαντικό ποσοστό του ρεύματος καταναλώνεται για την παραγωγή υδρογόνου [30].

Από την άλλη, κατά τον χρόνο διακοπής  $T_{off}$ , πραγματοποιείται εκρόφηση από την επιφάνεια της καθόδου του υδρογόνου και των διαφόρων άλλων χημικών ειδών που είχαν προσροφηθεί κατά τη διάρκεια του παλμού ( $T_{on}$ ) [31]. Αυτό συνεπάγεται ότι η μεταλλική επιφάνεια, απαλλαγμένη από τα διάφορα προσροφημένα χημικά είδη, διαθέτει πλέον περιορισμένο αριθμό αταξιών δομής και είναι έτοιμη κατά την εφαρμογή του επόμενου

παλμού να δημιουργήσει νέους πυρήνες κρυστάλλωσης, αφού διαθέτει περισσότερα ενεργά κέντρα [19]. Έτσι, για μεγάλους χρόνους διακοπής  $T_{\text{off}}$  προκύπτει ότι τα αποθέματα είναι μικροκρυσταλλικά, πυκνότερης δομής, περισσότερο στιλπνά και λιγότερο πορώδη [25,31].

Βέβαια, όπως κατέδειξε η ερευνητική ομάδα των Puirre and Ibl [19], οι χρόνοι  $T_{\text{on}}$  και  $T_{\text{off}}$  δεν επηρεάζουν τη δομή των αποθεμάτων με τον ίδιο τρόπο πάντοτε, διότι ο μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης, τα οποία με τη σειρά τους εξαρτώνται από το εκάστοτε, υπό εξέταση, οξειδοαναγωγικό σύστημα.

Στη δομή και τις ιδιότητες των μεταλλικών αποθεμάτων εξίσου σημαντική είναι και η επίδραση της συχνότητας του παλμικού ρεύματος  $\nu$ . Υψηλές συχνότητες παλμών ευνοούν την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες. Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι η επίτευξη βέλτιστων επιλογών για χαμηλές τιμές της συχνότητας  $\nu$  περιορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενώ η επίτευξη βέλτιστων επιλογών για υψηλές τιμές της συχνότητας  $\nu$  περιορίζεται από τα χωρητικά φαινόμενα στην περιοχή του καθολότη. Τέλος, καλύτερης ποιότητας αποθέματα παρασκευάζονται για εκείνες τις τιμές συχνότητας για τις οποίες ελαχιστοποιείται η υπέρταση διάχυσης [32].

*Στην παρούσα εργασία μελετώνται η επιβολή συνεχούς ρεύματος και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς με εφαρμογή πλήθους τιμών συχνότητας και σταθερό κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης των παλμών.*

### 2.3 Κρυσταλλική δομή Νικελίου

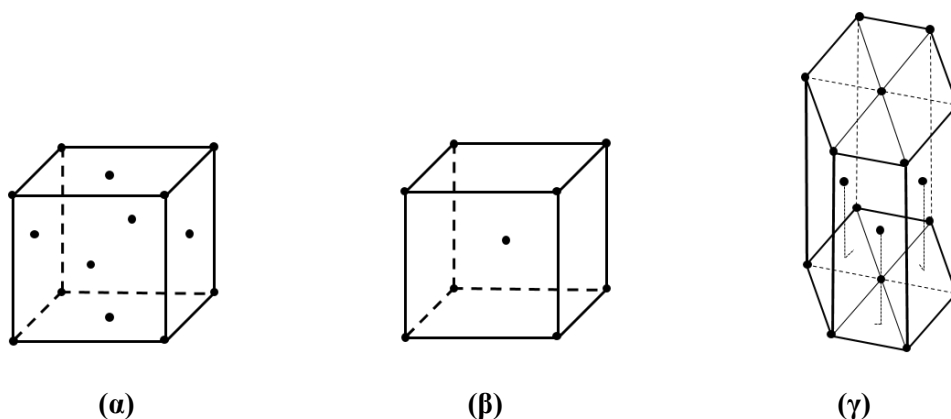
Τα μέταλλα στη στερεή τους κατάσταση εμφανίζουν *κρυσταλλική δομή*, δηλαδή τα άτομα ή ιόντα του κρυσταλλικού σώματος έχουν μια περιοδική διάταξη στον χώρο δηλαδή και στις τρεις διαστάσεις [33].

Τα κρυσταλλικά σώματα κατατάσσονται σε επτά (7) κρυσταλλικά συστήματα, τα οποία περιλαμβάνουν όλες τις δυνατές τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Αυτά με τη σειρά τους συνδέονται με δεκατέσσερα διαφορετικά είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων, από τα σημαντικότερα είναι τα ακόλουθα τρία (3), αφού σε αυτά κρυσταλλώνονται τα περισσότερα κρυσταλλικά υλικά (Σχ. 2.2) [34].

- Κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face-centered cubic - FCC)
- Κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (body-centered cubic - BCC)



- Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hexagonal close-packed – HCP)

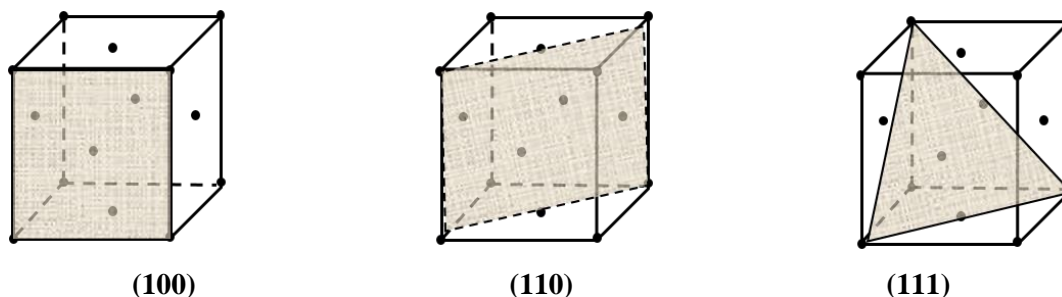


**Σχήμα 2.2:** (α) Κυβικό εδροκεντρωμένο, (β) Κυβικό χωροκεντρωμένο και (γ) Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα.

Το νικέλιο κρυσταλλώνεται σε κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (Σχ.2.2.α). Οι δείκτες Miller ( $hkl$ ) χαρακτηρίζουν τον τρόπο διάταξης των εδρών ενός κρυστάλλου νικελίου ως προς τους άξονές του. Είναι ακέραιοι αριθμοί και αναπαριστούν τη θέση μιας έδρας του κρυστάλλου ως προς τους τρεις άξονες συμμετρίας. Για το κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης, οι δείκτες αυτοί για το κρυσταλλικό επίπεδο που ορίζει μια έδρα, είναι οι αντίστροφοι αριθμοί των αποτεμνουσών του επιπέδου αυτού με τους τρεις άξονες, αφού κάθε τέτοια έδρα τέμνει και τους τρεις άξονες.

Διαφορετικές έδρες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τριάδες δεικτών Miller, οι οποίοι γράφονται μέσα σε παρενθέσεις ( $hkl$ ). Είναι κατανοητό ότι έδρες με δείκτες Miller ( $hkl$ ) και ( $khl$ ) ή ( $lkh$ ) είναι ταυτόσημες, ανήκουν δηλαδή στην ίδια οικογένεια επιπέδων, όπως επίσης και όλα τα παράλληλα και ισαπέχοντα επίπεδα. Όταν οι δείκτες Miller χρησιμοποιούνται για να συμβολίσουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται μέσα σε αγκύλες [ ], ενώ αυτοί που συμβολίζουν οικογένεια κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων γράφονται εντός των συμβόλων  $\langle \rangle$ . Τέλος, το σύμβολο { } χρησιμοποιείται για να δείξει ισοδύναμες ομάδες πλεγματικών επιπέδων ( $hkl$ ).

Έτσι, διαφορετικές κρυσταλλικές έδρες θα αντιστοιχούν σε διαφορετικές τριάδες δεικτών Miller. Όπως, φαίνεται και στο Σχήμα 2.3, η τριάδα (100) αντιστοιχεί στην έδρα ενός κύβου, η τριάδα (110) αντιστοιχεί στην έδρα ενός πρίσματος και η τριάδα (111) αντιστοιχεί στην έδρα ενός οκτάεδρου. Έδρες με διαφορετικό συμβολισμό διαφέρουν στην πυκνότητα πλήρωσης πλέγματος (*packing density*), που εκφράζει τον αριθμό των δομικών μονάδων ανά μονάδα επιφάνειας και συνδέεται με διαφορετικούς ρυθμούς κρυσταλλικής ανάπτυξης.



**Σχήμα 2.3:** Αναπαράσταση της στοιχειώδους κυψελίδας καθώς και των επιπέδων με τις μέγιστες τιμές πυκνότητας πλήρωσης πλέγματος για το κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα.

Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι πολλές από τις ιδιότητες του νικελίου είναι σε άμεση συνάρτηση με τα κρυσταλλικά επίπεδα προσανατολισμού, που μπορεί να εμφανιστούν κατά την ηλεκτρολυτική κρυστάλλωσή του [35].

Ο προσανατολισμός κάθε κρυσταλλίτη για πολυκρυσταλλικά αποθέματα προσδιορίζεται, με χρήση τεχνικών περίθλασης ακτίνων Χ, από τον κρυσταλλογραφικό άξονα  $[hkl]$ , κατά τον οποίο διατάσσονται και ο οποίος είναι κάθετος προς το επίπεδο ηλεκτροαπόθεσης. Έτσι:

- *Τυχαία προσανατολισμένο* (random oriented) χαρακτηρίζεται ένα απόθεμα στην περίπτωση που και οι τρεις κρυσταλλογραφικοί άξονες για όλους τους κρυσταλλίτες είναι τυχαία κατανομημένοι ως προς το σύστημα αναφοράς.
- *Μονοκρύσταλλος* χαρακτηρίζεται ένα απόθεμα όταν οι γωνίες και των τριών κρυσταλλογραφικών αξόνων, όλων των κρυσταλλιτών του αποθέματος, έχουν ίσες τιμές ως προς το σύστημα αναφοράς.
- *Εκλεκτικό προσανατολισμό* (preferred orientation) ως προς ένα συγκεκριμένο άξονα, ή αλλιώς *ινώδη υφή*, εμφανίζει το απόθεμα όταν μόνο ένας κρυσταλλογραφικός άξονας των κρυσταλλιτών έχει τις ίδιες γωνίες ως προς το σύστημα αναφοράς και οι άλλοι είναι τυχαία κατανομημένοι. Ο κρυσταλλογραφικός αυτός άξονας ονομάζεται *άξονας ινώδους υφής*, ενώ στην περίπτωση που όλοι οι κρυσταλλίτες εμφανίζουν τον άξονα ινώδους υφής, τότε το απόθεμα εμφανίζει *ιδανική ινώδη υφή* [36].

## 2.4 Εκλεκτικοί προσανατολισμοί αποθεμάτων Νικελίου

Η βελτίωση των τεχνικών της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, επέτρεψαν τη συστηματική μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, με αποτέλεσμα τη διατύπωση διάφορων θεωριών

σχετικά με την οργάνωση και την επιβολή των εκλεκτικών προσανατολισμών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.

Το 1979 διατυπώθηκε από τους Forment [37], Maurin [38], Spyrellis [39,40], Amblard [41] και Trevisan-Pikacz [42] η θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης, η οποία κατόρθωσε να ερμηνεύσει τον μηχανισμό ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου. Η θεωρία αυτή θεωρείται ως η πιο ολοκληρωμένη, αφού επιβεβαιώθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα και κατάφερε να εξηγήσει ικανοποιητικά γιατί επικρατεί τελικά *μόνο ένας* προσανατολισμός, παρόλο που το απόθεμα κατά τα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης στερείται εκλεκτικού προσανατολισμού [43].

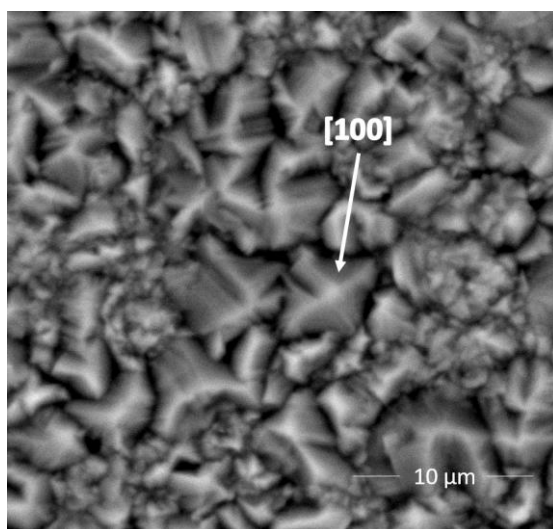
Διαπιστώθηκε ότι κάθε εκλεκτικός προσανατολισμός χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερη εσωτερική δομή και η επικράτησή του επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, ενώ επιβεβαιώθηκε ότι είναι αποτέλεσμα ανταγωνισμού μεταξύ κρυσταλλικών διαφορετικών μεταξύ τους ως προς την εσωτερική δομή και τις αταξίες που τους χαρακτηρίζουν. Πιο συγκεκριμένα, έχουν προταθεί *τέσσερις ανταγωνιστικοί μηχανισμοί* κρυσταλλικής ανάπτυξης [44]:

- Κρυσταλλική ανάπτυξη κατά στρώματα ακολουθώντας τη δομή του υποστρώματος,
- Πυραμιδική ανάπτυξη επιβαλλόμενη από ελικοειδείς ατέλειες δομής (*screw dislocations*),
- Πυραμιδική ανάπτυξη λόγω *επιπέδων διδυμίας* και
- Μη επιταξιακή πολυκρυσταλλική ανάπτυξη επιβαλλόμενη από ανεξάρτητη πυρηνογένεση.

Με βάση τη θεωρία αυτή, ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλικών του νικελίου εκδηλώνεται στη φάση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μέσω τρισδιάστατης πυρηνογένεσης και είναι αποτέλεσμα της εκλεκτικής προσρόφησης χημικών ουσιών που υπάρχουν ή σχηματίζονται στον καθολύτη επάνω στη διαρκώς αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια. Ειδικότερα, για τους τέσσερις πειραματικά παρατηρούμενους εκλεκτικούς προσανατολισμούς των αποθεμάτων νικελίου, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

- Ο **[100]** προσανατολισμός θεωρείται ως ο πλέον «ελεύθερος τρόπος» κρυσταλλικής ανάπτυξης, καθώς η επικράτησή του δεν συνδέεται με την επικράτηση κάποιου παρεμποδιστικού χημικού είδους. Στην πραγματικότητα, είναι αδύνατον η κρυσταλλική ανάπτυξη να είναι εντελώς ελεύθερη. Όμως έχει διαπιστωθεί ότι, ο προσανατολισμός αυτός παρεμποδίζεται, σε μικρότερη

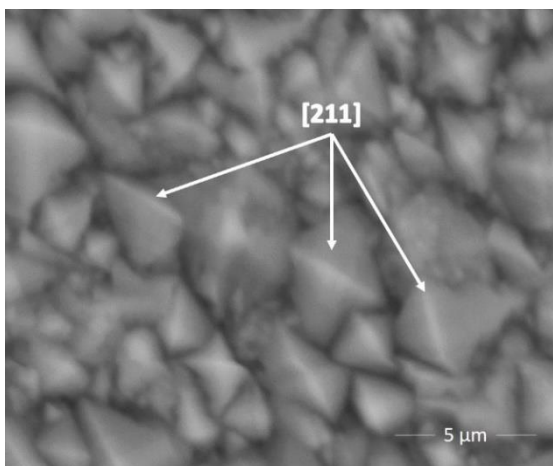
κλίμακα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους προσανατολισμούς, από τα χημικά είδη που συνδέονται με την έκλυση και την συναπόθεση του υδρογόνου, καθώς και με την παρουσία προσροφημένων  $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ . Τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα, τα οποία είναι προσανατολισμένα κατά τον [100], χαρακτηρίζονται από μέτριες μηχανικές ιδιότητες, υψηλή ολκιμότητα, περιορισμένες εσωτερικές τάσεις, χαμηλές τιμές μικροσκληρότητας και συνήθως η απόδοση του ρεύματος απόθεσης για τα λουτρά τύπου Watts, είναι υψηλή. Τα αποθέματα [100] αποτελούνται από μακριές ίνες, με διάμετρο που, σε συνθήκες σταθερής ανάπτυξης, αυξάνει με την αύξηση του πάχους του αποθέματος, με γρήγορο ρυθμό στην αρχή και έπειτα πιο αργά. Από παρατηρήσεις μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διεξόδου (TEM), διαπιστώθηκε ότι οι ίνες αυτές καταλήγουν σε τετραγωνικές πυραμίδες (Εικ. 2.1).



**Εικόνα 2.1:** Μικρογραφία SEM επιφάνειας απλού αποθέματος Ni, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή DC, προσανατολισμένο κατά τον άξονα [100]. Διακρίνεται η χαρακτηριστική τετραγωνική πυραμίδα στην οποία καταλήγει η ανάπτυξη των μακρών ινών.

- Ο [211] εμφανίζεται παρουσία ιόντων χλωρίου, σε περιοχές λιγότερο όξινης και αποδόθηκε στον σχηματισμό υδροξειδίου του νικελίου ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) κolloειδούς διασποράς στην περιοχή του καθολήτη [45], στην προσρόφηση υδρογόνου [46] και οξυγόνου [47] και στην ανάπτυξη μεγάλων εσωτερικών τάσεων [48-50]. Ο προσανατολισμός [211] δεν εμφανίζεται σε αποθέματα τα οποία παρασκευάζονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά καθαρού θειικού νικελίου. Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας αποθεμάτων προσανατολισμένων κατά τον άξονα [211] με τη χρήση των τεχνικών TEM [48,50] έδειξε ότι κάθε κρυσταλλίτης [211] έχει σχήμα επιμήκους

κρυστάλλου με οριζόντιες διαστάσεις της τάξεως του 1  $\mu\text{m}$ . Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλίτες [211] εμφανίζουν δυαδική συμμετρία, λόγω της παρουσίας κάθετων επιπέδων διδυμίας του τύπου (111), τα οποία αναπτύσσονται παράλληλα προς τη διεύθυνση ανάπτυξης του αποθέματος. Μετά την αποκατάσταση του προσανατολισμού, επεμβαίνει το φαινόμενο της γεωμετρικής επιλογής, το οποίο επιβάλλει κατά κύριο λόγο την ανάπτυξη κατακόρυφων κρυσταλλιτών.

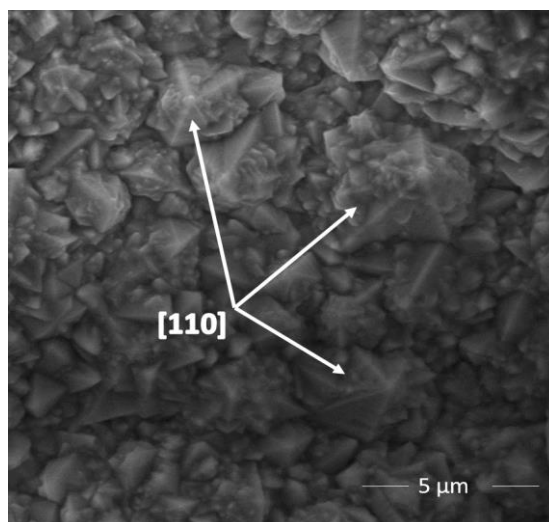


**Εικόνα 2.2:** Μικρογραφία SEM επιφάνειας απλού αποθέματος Ni, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=10$  Hz), προσανατολισμένο κατά τον άξονα [211].

- Ο [210] εμφανίζεται σε διαλύματα με ισχυρό όξινο  $\text{pH} < 3.5$  και υψηλές ταχύτητες κρυσταλλικής ανάπτυξης και αποδόθηκε στην εκλεκτική παρεμπόδιση της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου από την παρουσία μοριακού υδρογόνου. Η εσωτερική δομή των κρυσταλλιτών του τύπου αυτού χαρακτηρίζεται ως αρκετά ιδιόμορφη. Κατά την εξέταση λεπτών κάθετων ελασμάτων με κρυσταλλίτες προσανατολισμένους κατά τον άξονα [210] με την τεχνική TEM, διαπιστώθηκε η ύπαρξη πολλών αταξιών δομής (ολισθήσεις και επίπεδα διδυμίας). Οι δίδυμοι κρύσταλλοι εμφανίζονται συχνά με πενταγωνική ψευδοσυμμετρία, λόγω του ότι συνδέονται με κοινό άξονα [110], ελαφρά κεκλιμένο σε σχέση με τον οριζόντιο και βαθμιαία μετατοπισμένο. Έτσι, δημιουργούνται κάθετες στήλες αποτελούμενες από τετράεδρα εδροκεντρωμένης κυβικής δομής, όπου το καθένα από αυτά βρίσκεται σε θέση συμμετρικής διδυμίας με τα γειτονικά του. Από τα τέσσερα επίπεδα διδυμίας που σχηματίζονται, τα δύο μετατρέπουν τον άξονα [210] σε άξονα προσανατολισμού πάλι του ίδιου τύπου, ενώ τα άλλα δύο τον μετατρέπουν σε άξονα [542]. Έτσι, δημιουργείται μια ιδιαίτερη συμπαγής στήλη λόγω των διδυμιών, οι οποίες διατηρούν μια κοινή διεύθυνση [210] κάθετη προς το επίπεδο απόθεσης, ενώ η ελικοειδής δομή της αποδίδεται στην επιλογή της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταξύ των δύο πιθανών

τύπων διδυμίας. Δηλαδή, ο τρόπος σχηματισμού των στηλών αυτών αποδίδεται στην αλληλουχία δίδυμων κανονικών τετραέδρων σε χαρακτηριστική ελικοειδή διαμόρφωση [51].

- Ο  $[110]$  εμφανίζεται με διαφορές στη δομή των κρυσταλλιτών, σε χαμηλές, και υψηλές καθοδικές υπερτάσεις. Για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, η θεωρία αυτή όρισε τον προσανατολισμό  $[110]$  ως  $[110]^A$  και απέδωσε την επικράτησή του στην εκλεκτική προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου ( $H_{ads}$ ). Στις συνθήκες αυτές, οι ταχύτητες κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι πολύ μικρές και η απόδοση του ρεύματος απόθεσης εξαιρετικά περιορισμένη. Αντίθετα, για υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η θεωρία αυτή όρισε τον προσανατολισμό  $[110]$  ως  $[110]^B$  και απέδωσε την επικράτησή του στην εκλεκτική προσρόφηση του υδροξειδίου του νικελίου και του μοριακού υδρογόνου.



**Εικόνα 2.3:** Μικρογραφία SEM επιφάνειας απλού αποθέματος Ni, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=1000$  Hz)προσανατολισμένο κατά τον άξονα  $[110]$ . Διακρίνεται η χαρακτηριστική πενταγωνική ψευδο-συμμετρία στην οποία καταλήγει η ανάπτυξη των μακρών ινών.

Ο διαχωρισμός αυτός των αποθεμάτων έγινε αντιληπτός κατά την παρατήρηση των αποθεμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπου και διαπιστώθηκαν οι βασικές δομικές διαφορές μεταξύ των δύο αυτών τρόπων ανάπτυξης. Από παρατηρήσεις μέσω της τεχνικής TEM διαπιστώθηκε ότι, κατά την ανάπτυξη αποθεμάτων με προσανατολισμό κατά τον άξονα  $[110]^A$ , οι κρυσταλλίτες αναπτύσσονται με τη μορφή ινών, οι οποίες παρουσιάζουν κάθετα επίπεδα διδυμίας, ελαφρά κεκλιμένων σε σχέση με την κατακόρυφη διεύθυνση ανάπτυξης του αποθέματος. Η παρουσία των κάθετων επιπέδων διδυμίας δημιουργεί οργανωμένες συστοιχίες κρυσταλλιτών, οι οποίες εμφανίζουν πενταγωνική ψευδοσυμμετρία (Εικ.2.3), επειδή ο κάθε κρυσταλλίτης αποτελείται από πέντε κρυστάλλους, ο καθένας από τους

οποίους είναι σε θέση διδυμίας ως προς τους γειτονικούς του [52,53]. Η συνεχής ανάπτυξη των πέντε αυτών κρυστάλλων του αποθέματος, προσδίδει στις ίνες [110] τη μορφή πενταγωνικών πρισμάτων.

## **2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Νικελίου**

Η επικράτηση ενός κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών επικαλύψεων νικελίου, και κατ' επέκταση η δομή και οι ιδιότητες των αποθεμάτων, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι οι ακόλουθοι [54]:

- επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (πυκνότητα ρεύματος απόθεσης  $J$ , θερμοκρασία  $T$ ,  $pH$ , τρόπος και ταχύτητα ανάδευσης ηλεκτρολυτικού λουτρού),
- μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας (εφαρμογή συνεχούς ρεύματος ή περιοδικά διακοπτόμενου / παλμικού ρεύματος),
- φύση του υποστρώματος στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης,
- σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού,
- παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και τέλος,
- παρουσία στερεών σωματιδίων- ενισχυτικών μέσων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (τύπος, μέγεθος, συγκέντρωση, τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση).

*Σημειώνεται ότι τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα θα αναλυθούν στο Κεφάλαιο 3.*

### **2.5.1 Επίδραση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης**

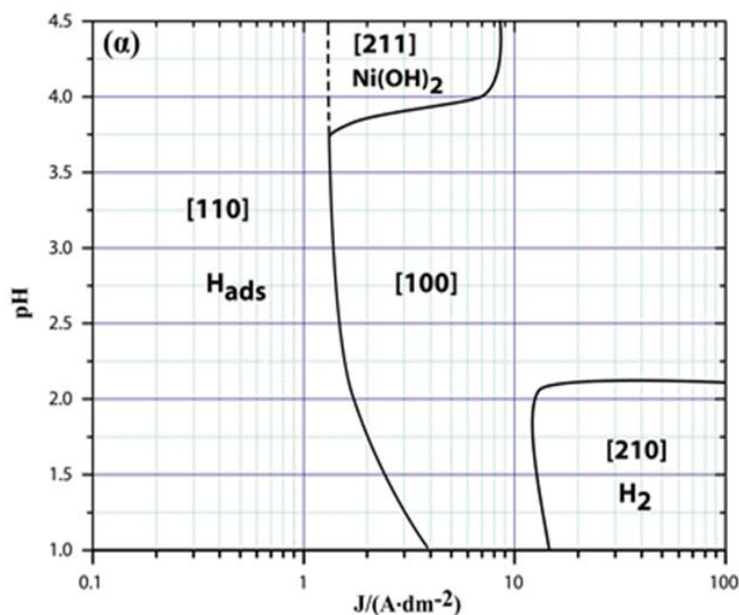
Μέσω της τεχνικής XRD (περίθλασης ακτίνων x), και μεταβάλλοντας προοδευτικά τις παραμέτρους ηλεκτρόλυσης, όπως την τιμή του  $pH$ , την πυκνότητα ρεύματος, τις συνθήκες ανάδευσης, τη θερμοκρασία και τον τύπο του ηλεκτρολυτικού λουτρού (χλωριούχα, θειικά, τύπου Watt's), προσδιορίστηκαν ποσοτικά οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των αποθεμάτων και κατασκευάστηκαν διαγράμματα εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει

των προαναφερθέντων παραμέτρων [33,39-42,55-58]. Διαπιστώθηκε ότι, ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών αφορά σε ένα μόνο μέρος του αποθέματος και έτσι είναι δυνατή η συνύπαρξη δύο ή και περισσότερων προσανατολισμών στο απόθεμα, ενώ τμήμα αυτών μπορεί να παραμείνει και τυχαία προσανατολισμένο.

Σε καθορισμένες όμως συνθήκες ηλεκτρόλυσης συνήθως ευνοείται ένας μόνο προσανατολισμός, ο οποίος επιβάλλεται και τελικά επικρατεί κατά τη διαδικασία της ανάπτυξης του αποθέματος. Αιτία της επικράτησης συγκεκριμένων, κάθε φορά, προσανατολισμών είναι η εκλεκτική προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια διαφόρων χημικών ειδών που υπάρχουν ή σχηματίζονται στην περιοχή του καθολήτη και τα οποία παρεμποδίζουν εκλεκτικά την ανάπτυξη ορισμένων προσανατολισμών, οδηγώντας έτσι στην επικράτηση ενός μόνο προσανατολισμού. Ο σχηματισμός αυτών των χημικών ουσιών εξαρτάται, όπως έχει αποδειχθεί, άμεσα από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης [55].

Έτσι, η μεταβολή της **πυκνότητας ρεύματος** για σταθερή θερμοκρασία και τύπο ηλεκτρολυτικού λουτρού, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου αλλά και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους, αφού με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αυξάνει και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών [59]. Από την άλλη, η επικράτηση συγκεκριμένων τιμών **pH** είναι προϋπόθεση για την παρουσία συγκεκριμένων χημικών ειδών, τα οποία με τη σειρά τους σχετίζονται άμεσα με την επικράτηση συγκεκριμένων προσανατολισμών [60]. Με βάση λοιπόν τη βιβλιογραφία και όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4, με την επικράτηση υψηλών τιμών pH ( $\geq 4$ ) παρατηρήθηκε η επικράτηση του εκλεκτικού προσανατολισμού [211] [61], ενώ στην αντίθετη περίπτωση χαμηλών τιμών pH ( $< 3$ ) επικρατεί ο εκλεκτικός προσανατολισμός [210] [40,41].





**Σχήμα 2.4:** Διάγραμμα των εκλεκτικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων νικελίου σε συνάρτηση με την τιμή του pH και την πυκνότητα ρεύματος [2].

Αντίστοιχα, η μεταβολή των **συνθηκών ανάδευσης** του ηλεκτρολυτικού λουτρού, μπορεί να επιφέρει μεταβολή των περιοχών επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση, επέκταση ή τον περιορισμό των περιοχών επικράτησης όπως αυτοί απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα προσανατολισμού. Για παράδειγμα, η μείωση της ταχύτητας περιστροφής έχει ως αποτέλεσμα τον εντονότερο σχηματισμό αέριου υδρογόνου στην κάθοδο και τελικά την επικράτηση του προσανατολισμού [210].

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί πως με την αύξηση της **ταχύτητας ανάδευσης** προκύπτει αύξηση της μεταφοράς μάζας στον καθολύτη, μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης και τέλος αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του ρυθμού ηλεκτροαπόθεσης [35, 62-65]. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου στο κελί κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου εισάγει αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας, αλλά και στον εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του νικελίου, λόγω της αυξημένης παρουσίας ιόντων  $H^+$ , αφού το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο αυξάνει τη μεταφορά μάζας των ιόντων αυτών στην κάθοδο [66]. Τέλος, η **μεταβολή της θερμοκρασίας** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και τον προσανατολισμό των αποθεμάτων, αφού προκαλεί την εμφάνιση ατελειών δομής (ολισθήσεις, επίπεδα διδυμίας) και μεταβάλλει τον ρυθμό και το ποσοστό προσρόφησης ή συναπόθεσης των διαφόρων χημικών ειδών στην περιοχή του καθολύτη [62].

Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως συνεπάγεται και αύξηση του ρυθμού διάχυσης στον καθολύτη [63]. Για τα λουτρά τύπου Watts η συνηθέστερη τιμή θερμοκρασίας για τις βιομηχανικές εφαρμογές είναι  $\sim 50^{\circ}\text{C}$ .

Επομένως, συμπεραίνεται ότι κάθε μια από τις ηλεκτρολυτικές συνθήκες, επηρεάζει τη χημική σύσταση του καθολύτη και κατά συνέπεια τα δομικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των αποθεμάτων.

### 2.5.2 Επίδραση της μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

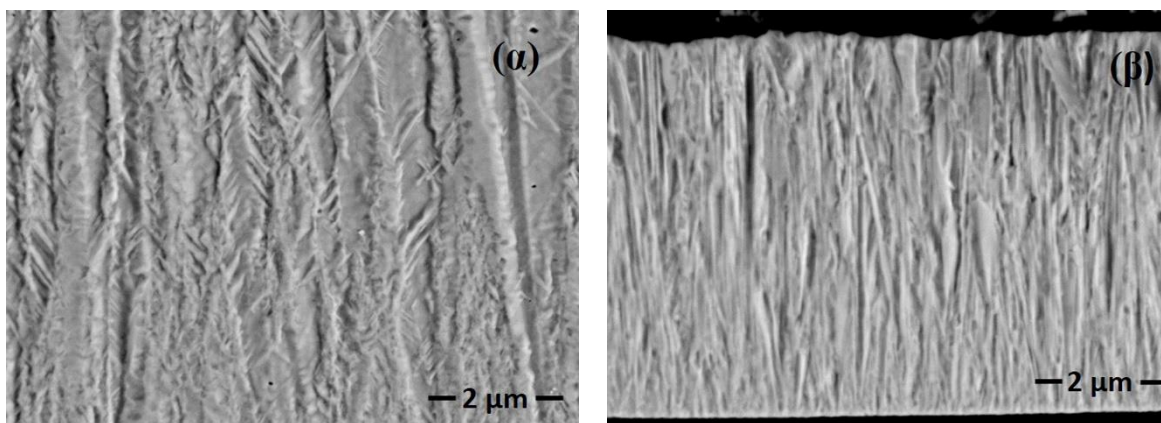
Μια από τις βασικότερες παραμέτρους από την οποία εξαρτάται η δομή και οι ιδιότητες του αποθέματος, είναι και η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, δηλαδή ο τύπος του επιβαλλόμενου ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση [3,4,19].

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2, συνήθως χρησιμοποιούνται δύο τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης: *συνεχές ρεύμα* (Direct Current-DC) και *παλμικό ρεύμα* (Pulse Current-PC). Έτσι, εφαρμόζοντας συνεχές ρεύμα (DC), η μόνη παράμετρος που μπορεί να μεταβληθεί είναι η πυκνότητα ρεύματος.

Κατά την επιβολή όμως παλμικού ρεύματος, η ηλεκτροκρυστάλλωση συντελείται από δύο ανταγωνιστικές διαδικασίες, την πυρηνογένεση και την ανάπτυξη των ήδη υπαρχόντων κρυσταλλιτών. Η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών φαίνεται να ευνοείται σε χαμηλές τιμές εφαρμοζόμενων δυναμικών και υψηλούς ρυθμούς επιφανειακής διάχυσης των προσροφημένων ιόντων (adions) στην κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, η πυρηνογένεση ευνοείται σε υψηλές τιμές δυναμικού και χαμηλούς ρυθμούς επιφανειακής διάχυσης, συνθήκες που ικανοποιούνται κατά την παλμική ηλεκτροαπόθεση λόγω της στιγμιαίας εφαρμογής υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος [69].

Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζονται οι κάθετες τομές ηλεκτροαποθεμάτων νικελίου που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο αυτής της διατριβής σε συνθήκες συνεχούς (DC) (Εικ.2.4.α) αλλά και παλμικού ρεύματος (PC) υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz) (Εικ.2.4.β). μετά από χημική προσβολή,

Αποκαλύπτεται λοιπόν ότι, μετά τα αρχικά στάδια της πυρηνογένεσης, ξεκινάει μια *κιονοειδής* (columnar) ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου.



**Εικόνα 2.4:** Μικρογραφίες SEM κάθετης τομής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων, μετά από χημική προσβολή, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) συνεχούς (DC) και (β) παλμικού ρεύματος (PC) υψηλής συχνότητας ( $\nu = 1000 \text{ Hz}$ ).

Στην περίπτωση όμως εφαρμογής παλμικού ρεύματος, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο διακόπτεται, οδηγώντας στη δημιουργία νέων πυρήνων, μια αύξηση δηλαδή του ρυθμού πυρηνογένεσης, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πλάτους των ινών και τελικά την εκλέπτυνση των κιονοειδών κρυστάλλων (*grain refinement*) (Εικ.2.4.β).

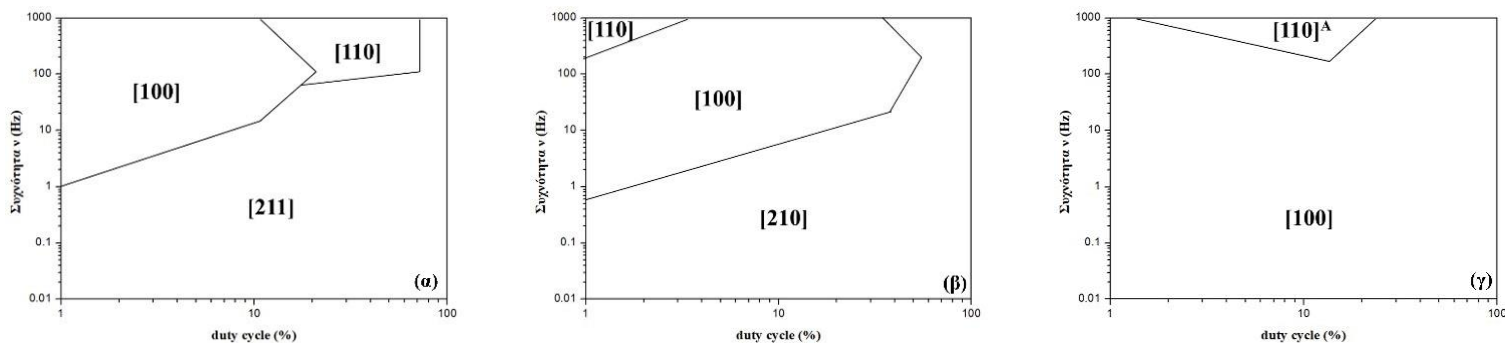
Λόγω των διακοπόμενων καθοδικών παλμών και των υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος, αυξάνεται η κατανάλωση των ιόντων υδρογόνου και άρα αυξάνεται η τιμή του pH στην περιοχή του καθολύτη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδροξειδίου του νικελίου, κολλοειδούς διασποράς (2.22) και την πιθανή δημιουργία μικκυλίων της μορφής  $\{\text{Ni}^{2+}[\text{Ni}(\text{OH})_2]\}_{\text{colloidal}}$  [67].



Η διαφοροποίηση των φαινομένων ρόφησης/εκρόφησης στον καθολύτη και άρα του μηχανισμού ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των παραγόμενων αποθεμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, χημικά είδη όπως  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_{\text{ads}}$  και  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , τα οποία προσροφώνται/εκροφώνται, παρεμποδίζουν εκλεκτικά την ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου.[44,68,69]. Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η επίδραση του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς για αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από αυστηρά επιλεγμένες συνθήκες, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος προσανατολισμός κατά άξονα [211], [210] και [100] αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι, για χαμηλές συχνότητες διατηρείται ο αρχικός [211], ενώ με αύξηση των τιμών της συχνότητας μετατρέπεται σε [100], το οποίο και αποδίδεται στην εκρόφηση ή επαναδιάχυση του κολλοειδούς  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  κατά τον χρόνο  $T_{\text{off}}$ .

Αντίστοιχα, η επικράτηση του εκλεκτικού προσανατολισμού [110] μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου  $H_{ads}$  στην περιοχή του καθολότη, αφού στις υψηλές αυτές τιμές συχνοτήτων, η διάρκεια του παλμού είναι μικρή και επομένως η στοιβάδα διάχυσης έχει πολύ μικρό πάχος με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση του  $H_{ads}$  (Σχ.2.5.α) [36].

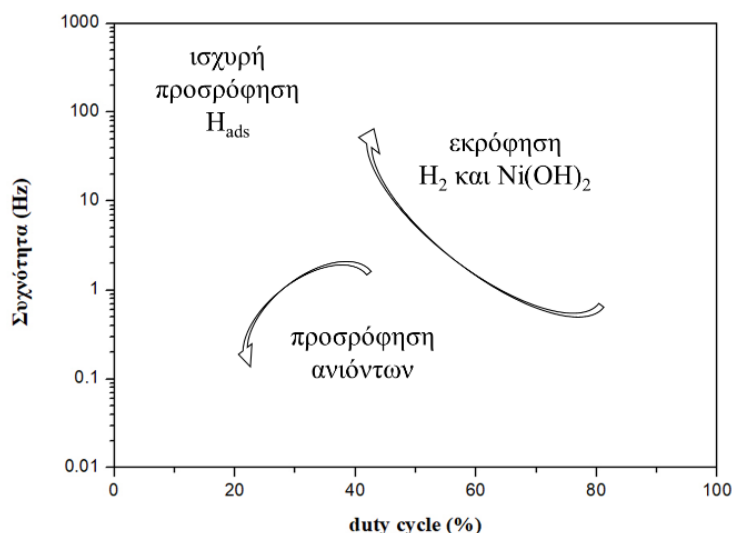


**Σχήμα 2.5:** Μεταβολή προσανατολισμού αποθεμάτων νικελίου με εφαρμογή P.C. σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και αρχικού κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά άξονα (α) [211] (β) [210] και (γ) [100] [2].

Από το Σχήμα 2.5.β, παρατηρείται η μετατροπή του αρχικού [210] σε [100], γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην εκρόφηση ή απαναδιάχυση του μοριακού  $H_2$  στο χρόνο  $T_{off}$ . Σε υψηλότερες τιμές συχνότητας, όπου δηλαδή οι συνθήκες παρεμπόδισης είναι εντονότερες, επικρατεί ο [110]. Η επικράτηση, τέλος, του [100] σε εκτεταμένη περιοχή μπορεί να αποδοθεί στην απουσία παρεμποδιστικών παραγόντων, ενώ η εμφάνιση του [110] οφείλεται στην προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου στην περιοχή των ενδιάμεσων τιμών duty cycle και για υψηλές συχνότητες.

Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό πως τα χημικά είδη που δρουν ως παρεμποδιστικοί παράγοντες της ηλεκτροκρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου είναι:

- ανιόντα, η προσρόφηση των οποίων ευνοείται για μεγάλες τιμές  $T_{off}$
- χημικά είδη ( $H_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ) τα οποία προσροφώνται κατά  $T_{on}$  και εκροφώνται κατά  $T_{off}$ .
- ατομικό υδρογόνο  $H_{ads}$ , το οποίο απαντάται σε υψηλές τιμές συχνότητας.



**Σχήμα 2.6:** Επίδραση παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων νικελίου [2].

Η επίδραση αυτών των παρεμποδιστικών παραγόντων συνοψίζεται στο Σχήμα 2.6, όπου διακρίνονται τρεις διαφορετικές περιπτώσεις διαταραχής του συστήματος [70]:

1. *Μικρή*, όταν η συχνότητα είναι μικρή και η τιμή duty cycle μεγάλη, και επομένως παράγονται μεγαλοκρυσταλλικά αποθέματα, θαμπά και με μικρό αριθμό αταξιών δομής.
2. *Μεσαία*, όταν η συχνότητα και το duty cycle έχουν ενδιάμεσες τιμές, οπότε εντείνεται η εκρόφηση χημικών ειδών όπως για παράδειγμα  $H_2$ ,  $Ni(OH)_2$ , και η προσρόφηση ατομικού υδρογόνου.
3. *Έντονη*, που παρατηρείται σε υψηλές τιμές συχνότητας και ευνοείται σημαντικά η προσρόφηση  $H_{ads}$ .

Διαπιστώνεται ότι η επιβολή του παλμικού ρεύματος με την εισαγωγή τριών ανεξάρτητων παραμέτρων που συνεπάγεται, δίνει τη δυνατότητα καλύτερου ελέγχου των δομικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων αποθεμάτων του νικελίου. Μπορούν, επομένως, να παραχθούν αποθέματα με βελτιωμένη μορφολογία και ιδιότητες ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις.

### 2.5.3 Επίδραση υποστρώματος

Άλλος ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη δομή του αποθέματος είναι η επιταξιακή δράση του υποστρώματος, η οποία έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του αποθέματος στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής

ανάπτυξης. Η δράση ενός μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού υποστρώματος μπορεί να επιβάλει στο απόθεμα τη δομή του υποστρώματος, ακόμη και σε πάχος μερικών δεκάδων μm [56, 71]. Το κρίσιμο αυτό πάχος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του υποστρώματος και η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, και είναι συνήθως της τάξης των 100nm [72] ενώ, πέρα από αυτό, το απόθεμα αποκτά δομή η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές συνθήκες [39,71]. Οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν κάποια μηχανική ή χημική κατεργασία των μεταλλικών υποστρωμάτων με στόχο τη λείανσή τους, έτσι ώστε να περιορισθεί το φαινόμενο της επίταξης κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης, αλλά και για να αποφευχθεί η παρασκευή αποθεμάτων αυξημένου πορώδους [73].

#### 2.5.4 Επίδραση σύστασης ηλεκτρολυτικού λουτρού

Οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τη μελέτη της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, μελέτησαν συστηματικά την επίδραση καθενός από τα συστατικά του λουτρού Watts στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων.

Το θειικό νικέλιο ( $\text{NiSO}_4$ ), χάρη στη σημαντική διαλυτότητά του, χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλη συγκέντρωση, έναντι των υπολοίπων συστατικών του λουτρού Watts [74]. Υψηλή συγκέντρωση θειικών ιόντων μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή αποθεμάτων προσανατολισμένων κατά άξονα [100], επιθυμητό για βιομηχανικές εφαρμογές [75]. Οι [110] και [100] κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί επικρατούν σε αποθέματα νικελίου που παρασκευάστηκαν από λουτρό καθαρού θειικού νικελίου, με τον [210] κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό να εμφανίζεται μόνο σε περιοχές υψηλών τιμών pH. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η υψηλή συγκέντρωση θειικών ανιόντων μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό αδιάλυτων προϊόντων που επικαλύπτουν τη μεταλλική επιφάνεια εμποδίζοντας τελικά την επαφή του μετάλλου με τον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα παθητικοποίησης.

Για την από-παθητικοποίηση της ανόδου, κρίθηκε απαραίτητη η παρουσία ιόντων χλωρίου η οποία εξασφαλίζεται με την παρουσία χλωριούχου νικελίου ( $\text{NiCl}_2$ ) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [76]. Υψηλή συγκέντρωση χλωριούχων ιόντων αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου στην κάθοδο. Όμως ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης μειώνεται, πιθανόν λόγω του σχηματισμού του συμπλόκου  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ , με αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων προσανατολισμένων κατά [110] και [211] [39,44,53,74-76].

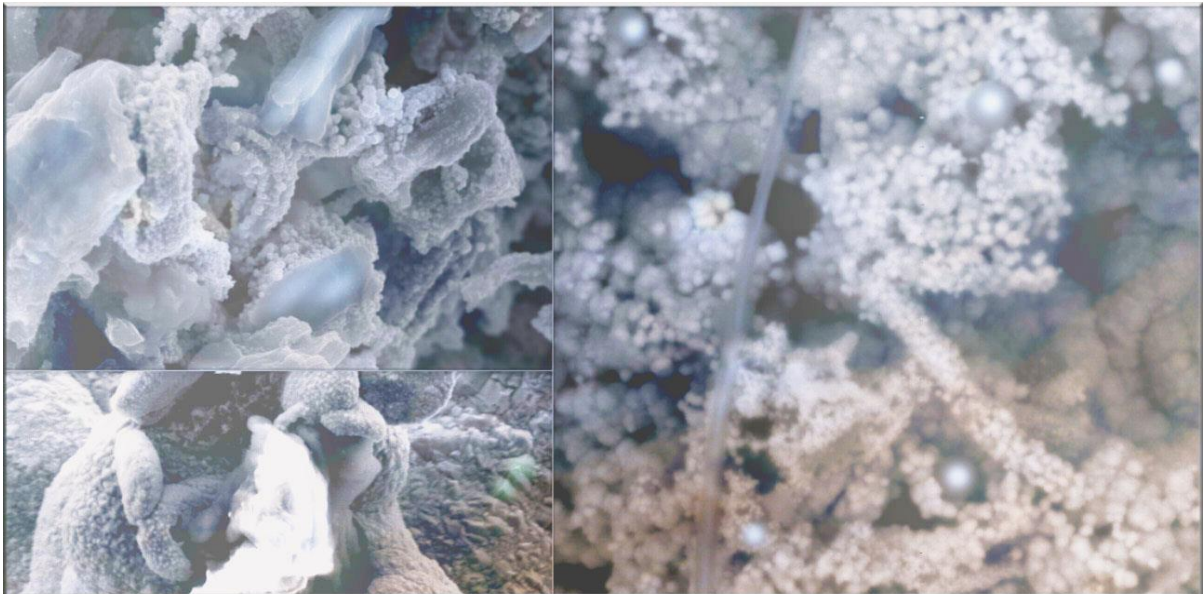
Τέλος, ο ρόλος του βορικού οξέος ( $H_3BO_3$ ) είναι διττός: ρυθμίζει και διατηρεί στην επιθυμητή τιμή το pH, αφού πιθανόν προσροφάται στην επιφάνεια της καθόδου περιορίζοντας τον σχηματισμό και την έκλυση υδρογόνου που μπορεί να σχηματιστεί στον καθολύτη και οδηγεί σε αύξηση της τιμής του pH [77,78], ενώ δρα και ως καταλύτης, αφού ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου επιτρέποντας την απόθεση νικελίου ακόμα και σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Διαπιστώθηκε ότι παρουσία βορικού οξέος, αυξάνεται ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος [79,80].

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Νικόλαος Σ. Σπυρέλλης, Τεχνολογία επιμεταλλώσεων, ΕΜΠ (1997), 97-110.
2. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, (2009).
3. N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier (2004), 58-60, 94-103, 108-123, 142-176.
4. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. Wiley (2006), 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
5. M.A. Brimi, J.R. Luck, *Electrofinishing*, Elsevier, NY (1965), 201-217.
6. I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1577.
7. I. Epelboin, M. Jousselein and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 61.
8. F. Chassaing, M. Jousselein and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 157 (1983) 75.
9. R. Wiart, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1587.
10. E. Valles, R. Pollina and E. Gomez, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 508.
11. E. Gomez, R. Pollina and E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 45.
12. S. Watson, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2235.
13. S. Watson and R. Walters, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3633.
14. M. Holm and T.J. O'keefe, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1125.
15. R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M. Galova, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 957.
16. J. Ji, W.C. Cooper, D.B. Dreisinger and E. Peters, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 642.
17. H.K. Srivastava, *Metal Finish.* 94 (1995) 20.
18. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 737
19. J. Puipe, Influence of Charge and Discharge of Electrical Double Layer in Pulse Plating, in: J. Cl. Puipe and F. Leaman (Ed.), *Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF, Orlando, Florida (1986), pp. 41-53.
20. N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 81.
21. A.M. Ozerov, N.P. Litvishko, I.N. Vanilina, P.M. Chetvertnov, Y.E. Zhak, *J. Appl. Chem. USSR*, 40 (1967) 1101.
22. M.R. Kalantary, D.R. Gabe, M.R. Goodenough, *J. Appl. Electrochem*, 23 (1993) 231.
23. J.C. Puipe, N. Ibl, *Plat. Surf. Fin.* 66(6) (1980) 68.
24. J.C. Puipe, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem*, 10 (1980) 775.
25. N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, *Surf. Techn.*, 6 (1978) 287.
26. Tai-Ping Sun, C. C. Wan, and Y. M. Shy, *Metal Finishing*, 77 (1979) 33.
27. W. Kim and R. Weil, *Surf. Coat. Technol.* 38 (1989) 289.
28. W.S. Miu, Y.S. Fung, *Plat. Surf. Fin.* 73(3) (1986) 58.
29. C.J. Chen, C.C. Wan, *J. Electrochem. Soc.* 136(10) (1989) 2850.
30. S. Yoshimura, S. Chida, E. Sato, N. Kubota, *Metal Finishing*, 84 (1986) 39.
31. W. Kleinekathofer, Ch.J. Raub, *Surf. Techn.* 7 (1978) 23.
32. D.T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* 130(8) (1983) 1657.
33. T. Watanabe, *Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, 1<sup>st</sup> ed. Elsevier (2004), 3-91, 97-120.
34. L. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed, Mir Publishers, Moscow, (1977), pg. 295-306, 322-357, 361-377, 436-411, 441-444, 502-522.
35. Ε.Α Παυλάτου, Π. Γύφτου, Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ, Σημειώσεις βασικών εργαστηριακών ασκήσεων των υλικών του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών του ΕΜΠ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», ΕΜΠ, (2005).
36. Π. Γύφτου, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, (2002).
37. M. Froment, G. Maurin, J. Thevenin, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 264C (1967) 1520
38. G. Maurin, *Oberfläche Surface*, 11 (1970) 297.
39. N. Spyrellis, *Thèse d' Etat*, Paris (1982).
40. N. Spyrellis, *Thèse de 3ème cycle*, Paris (1974).
41. J. Amblard, *Thèse d' Etat*, Paris, 1982.
42. E. Trevisan-Picacz, *Thèse de 3ème cycle*, Paris, 1981.
43. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis, E. Trevisan-Souteyrand, *Electrochem. Acta*, 28(7) (1983) 909.
44. J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem*, 9 (1979), 233.
45. L. Yang, *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950) 241.
46. A. Brenner, V. Zentner, C.W. Jennings, *Plating*, 39 (1952) 865.
47. G. Maurin, *Oberfläche Surface*, 11 (1970) 297.
48. A. Knödler, *Metalloberfläche*, 20 (1966) 52.



49. G. Maurin, M. Froment, Comptes Rendus Acad. Sci, 263C (1966) 981.
50. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, D. Mercier, E. Trevisan-Picacz, J. Electroanal. Chem, 134 (1982) 345.
51. A.K.N. Reddy, J.E lectroanal. Chem, 6 (1963) 141.
52. M. Froment, G. Maurin J. Thevenin, Comptes Rendus Acad. Sci, 266C (1968) 1125.
53. B.C. Banerjee, A. Goswami, J. Electrochem. Soc, 106 (1959), 20, 590.
54. J. Amblard, M. Froment, N. Spyrellis, Surf. Technol, 5 (1977) 205.
55. T.A. Costavaras, Thèse de 3ème cycle, Paris, 1970.
56. J. Thevenin, Thèse d' Etat, Paris, 1974.
57. Σ. Ψαρρού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2000.
58. F. Ebrahimi and Z. Ahmed, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 733.
59. M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, and Y. H. Ogata, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) C502.
60. T. Fritz, H. S. Cho, K. J. Hemker, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Microsystem Technologies 9 (2002) 87.
61. Ι.Α.Μουμιτζής, Δ.Π.Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Β' έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, Θεσ/νίκη, 1994, σελ.132-141,232-235,260-271,291-300,303-306,340-354.
62. S.A. Amadi, D.R. Gabe, M. Goodenough, Trans. Inst. Met. Finish, 72(1) (1991),45.
63. S.A. Amadi, D.R. Gabe, M. Goodenough, J. Appl. Electrochem,21 (1991),1114.
64. M. Ward, D.R. Gabe, Trans. Inst. Finish, 78(6) (2000),215.
65. O. Devos, O. Aaboubi, J.P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard, J. Electrochem. Soc. 145(12) (1998) 4135.
66. S. Nakahara, E.C. Felder, J. Electrochem. Soc, 129 (1982) 45.
67. P.T. Tang, T. Watanabe, J.E.T. Andersen, G. Bech-Nielsen, J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 347.
68. J. Amblard, T.A. Costavaras, A. Hugot-Le Goff, N. Spyrellis, Oberf. Surf., 18 (1977) 1.
69. R.T.C. Choo, J.M. Toguri, A.M. El-Sherik, U. Erb, J. Page, J. Appl. Electrochem, 25 (1995) 384.
70. C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, J. Appl. Electrochem, 20 (1990) 1025.
71. N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, J. Microscop. Spectroscop. Electron, 12 (1987) 221.
72. J. Ji, W.C. Cooper, D.B. Dreisinger and E. Peters, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 642.
73. H. Deng, P. Moller, Trans Inst. Met. Finish, 71 (1993) 142.
74. E.Raub, K.Müller Fundamentals of Metal Deposition,Elsevier, 1967.
75. R.M. Bozorth, Phys. Rev, 26 (1925) 390.
76. M.Zamin, M.B.Ives, Corrosion, 29 (1973), 319.
77. J. Horkans, This Journal, 126 (1979),1861.
78. W.L.Pinner, B.B.Knap, M.B. Diggin, Modern Electroplating, 2<sup>nd</sup> ed.,Willey, NY, 1963, pg. 262.
79. J.P.Hoare, J.Electrochem.Soc, 134(12) (1987), 3102, 133(12) (1986),2491.
80. M.Y. Abyaneh, M.Hashemi-Pour, Trans Inst. Met. Finish, 72(1) (1993),23.



Κεφάλαιο 3°: Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενισχυτικά σωματίδια με βάση τον άνθρακα  
Ni/ Carbon based particles

### 3.1 Ηλεκτρολυτική συναπόθεση σύνθετων αποθεμάτων

Η προσπάθεια να παραχθούν νέα υλικά, με βελτιωμένες ιδιότητες προκειμένου να καλυφθούν βιομηχανικές και τεχνολογικές ανάγκες, οδήγησε στην παρασκευή μιας νέας κατηγορίας υλικών, αυτή των *σύνθετων υλικών (composite materials)*. *Σύνθετα υλικά* ονομάζονται εκείνα τα υλικά τα οποία προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων συστατικών, με διαφορετική χημική σύσταση και δομή, και τα οποία αναμειγνύονται σκόπιμα. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών που προκύπτουν, εξαρτώνται από τον συνδυασμό των συστατικών και μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών, συνδυάζοντας έτσι τις βέλτιστες ιδιότητες και από τα δύο ή περισσότερα συστατικά. Επιπλέον, αποτελούν την οικονομικότερη ή /και τη λειτουργικά αποδοτικότερη λύση έναντι των υπολοίπων συμβατικών υλικών. Βέβαια, αυτό δεν σημαίνει ότι κάθε τυχαίος συνδυασμός διαφόρων υλικών μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, αφού πάντα προ-απαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους [1-4].

Τα σύνθετα υλικά απαρτίζονται συνήθως από δύο φάσεις [5]:

- τη *μήτρα (matrix)*, η οποία μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική, ή ακόμα και πολυμερική, και η οποία είναι σε μεγαλύτερη «ποσότητα» σε σχέση με
- το *ενισχυτικό υλικό ή μέσο ενίσχυσης (reinforcing material)*, το οποίο μπορεί να είναι αντίστοιχα μέταλλο, κεραμικό, ή πολυμερές υλικό, και μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων-κόκκων (particulate), ινών (fibrous), ή να αποτελείται από στρώματα (laminar).

Ειδικότερα, τα *σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites-MMCs)* παρασκευάζονται με διασπορά ενός ενισχυτικού υλικού σε μια μεταλλική ή κραματική μήτρα. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές και ιδίως στον κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας, της ηλεκτρονικής και της παραγωγής ενέργειας, καθώς συνδυάζουν τις απαραίτητες εκείνες ιδιότητες για την εκπλήρωση των απαιτήσεων συγκεκριμένων εφαρμογών. Παρουσιάζουν όχι μόνο αυξημένη αντίσταση στη φθορά, χαμηλό συντελεστή τριβής και υψηλή αντοχή, αλλά και βελτιωμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αντίσταση στη διάβρωση και εντελώς διαφορετικές ηλεκτρομαγνητικές και οπτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τη μεταλλική μήτρα. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται και ως επιστρώσεις για την κάλυψη μεταλλικών εξαρτημάτων καθώς είναι μια σχετικά οικονομική λύση για την ενίσχυση της αντοχής και την αύξηση των μηχανικών, θερμομηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτήτων των εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται σε «δύσκολες» συνθήκες εργασίας. Ο

τύπος της μεταλλικής μήτρας και του ενισχυτικού υλικού, καθώς και η ποσότητα, το σχήμα, το μέγεθος και η κατανομή του ενισχυτικού υλικού στη μεταλλική μήτρα μπορεί να επιλεγθεί με βάση τις επιθυμητές ιδιότητες των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας. Τα ενσωματωμένα ενισχυτικά σωματίδια τροποποιούν τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού όχι μόνο λόγω της φυσικής τους ύπαρξης και των εγγενών ιδιοτήτων τους, αλλά επειδή, κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του σύνθετου αποθέματος, τροποποιούν και την ίδια τη δομή της μήτρας, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι τελικές ιδιότητες.

Οι συνηθέστερες μέθοδοι παραγωγής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων είναι [6]:

- κωνιομεταλλουργία (powder metallurgy),
- συγκαταβύθιση (coprecipitation),
- μηχανική ανάμιξη (mechanical mixing),
- εσωτερική οξείδωση (internal oxidation),
- απόθεση μετάλλου με ψεκασμό (metal spray deposition),
- χημική απόθεση από αέρια φάση (chemical vapor deposition),
- χημική απόθεση από πλάσμα (plasma vapor deposition) και
- ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electrodeposition).

Τόσο η ευελιξία της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, όσο και τα υπόλοιπα πλεονεκτήματα τα οποία παρουσιάζει, και ειδικότερα στην περίπτωση παρασκευής νανοδομημένων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας, την κατατάσσουν σε πολύ ανταγωνιστική θέση έναντι των άλλων βιομηχανικών μεθόδων παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων. Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι, παρόλο που έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί και μοντέλα περιγραφής του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, περιορισμένος αριθμός εργασιών ασχολούνται με την επίδραση του εγκλεισμού των μη μεταλλικών ενισχυτικών σωματιδίων στην κρυσταλλική ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας.

*Ηλεκτρολυτική συναπόθεση* ορίζεται η τεχνική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων με την ενσωμάτωση ενισχυτικού υλικού, που προστίθενται σκόπιμα στο λουτρό επιμετάλλωσης, σε μια μεταλλική μήτρα κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης [7]. Οι μοναδικές, λειτουργικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων προκύπτουν από την παρουσία των διασκορπισμένων σωματιδίων στο κύριο όγκο και από τις μικροδομικές τροποποιήσεις που προκαλούνται στη μεταλλική μήτρα και / ή στα εκτεθειμένα σωματίδια, τα οποία είναι μόνο μερικώς ενσωματωμένα στην επιφάνεια

επικάλυψης [8]. Τα ενισχυτικά σωματίδια μπορούν να συναποτεθούν στη μεταλλική μήτρα με δύο βασικές τεχνικές:

1. Με *μηχανική ανάδευση*: τα σωματίδια διατηρούνται σε αιώρηση στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με μαγνητική ανάδευση, μεταφέρονται στην κάθοδο από τα μεταλλικά ιόντα και τελικά ενσωματώνονται στη μεταλλική μήτρα, αφού τα μεταλλικά ιόντα που τα περιβάλλουν, μειώνονται.
2. Με *καθίζηση*: τα σωματίδια που αιωρούνται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθιζάνουν στην κάθοδο η οποία είναι τοποθετημένη στον πυθμένα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, και τελικά συναποτίθενται στη μεταλλική μήτρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης. Σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είναι υψηλότερο.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η πρώτη αναφορά στην τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης έγινε το 1928 και αφορούσε στην παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων χαλκού-γραφίτη (Cu-graphite) με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε ρουλεμάν αυτοκινήτων στις Ηνωμένες Πολιτείες [8]. Το 1930, η γερμανική εταιρία Drendel & Zweiling πραγματοποίησε την πρώτη ηλεκτροαπόθεση σκόνης diamond σε μεταλλική μήτρα νικελίου.

Τις δεκαετίες 1960-1970, οι αυξημένες απαιτήσεις για σύνθετα αποθέματα με μεγάλη αντοχή στη φθορά από τους τομείς της αεροναυπηγικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας, είχαν ως αποτέλεσμα ραγδαίες εξελίξεις στην τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης. Αυτή τη χρονική περίοδο η έρευνα επικεντρώνεται στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σκληρών κεραμικών σωματιδίων όπως καρβιδίων νιτρίδιων και οξειδίων σε μεταλλικές μήτρες νικελίου (Ni), χαλκού (Cu) και κοβαλτίου (Co), με σκοπό την αύξηση της αντίστασης στην τριβή. Σε βιομηχανική κλίμακα εμφανίστηκαν τα πρώτα ηλεκτρολυτικά λουτρά που περιέχουν σωματίδια για την παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων νικελίου-καρβιδίου του πυριτίου (Ni/SiC) και κοβαλτίου-οξειδίου του χρωμίου (Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), για χρήση σε κινητήρες αυτοκινήτων, κατασκευή αεροσκαφών και τυπωμένα κυκλώματα [8]. Τέλος, την δεκαετία του '70 την εμφάνισή τους κάνουν και σύνθετα αποθέματα νικελίου με ενίσχυση γραφίτη ή πολυμερικών υλικών με σκοπό την αύξηση της λίπανσης των παραγόμενων αποθεμάτων.

Τις τελευταίες δεκαετίες, το ενδιαφέρον για την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης έχει αναζωπυρωθεί, αρχικά λόγω της αυξημένης ζήτησης σύνθετων επικαλύψεων με υψηλή αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση για χρήση τους σε όλο και πιο «επιθετικά» περιβάλλοντα και επιπλέον λόγω της ανάπτυξης νέων μεθόδων νανοτεχνολογίας που οδήγησαν στην παραγωγή νανοσωματιδίων, νανοσυρμάτων, νανοσωλήνων κ.λπ., και των οποίων η

ενσωμάτωση σε μεταλλική μήτρα θα μπορούσε να προσδώσει τελείως διαφορετικές ιδιότητες στις παραγόμενες σύνθετες επικαλύψεις. Ιστορικά διακρίνονται τρεις βασικές κατηγορίες σύνθετων επικαλύψεων με βάση τις τελικές τους ιδιότητες:

1. *Ενισχυμένη σκληρότητα λόγω διασποράς (dispersion-hardened) και αντοχή στην τριβή (wear-resistant)*: παρασκευάζονται με συναπόθεση σκληρών, αδρανών σωματιδίων με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες, σε μεταλλική μήτρα, προσδίδοντας αυξημένη σκληρότητα και αντοχή στην τριβή. Η διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα παίζει καθοριστικό ρόλο και έτσι η χρήση υπερήχων και παλμικού ρεύματος βοηθούν στην αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης και στην ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας.
2. *Αυτό-λίπανση (Self-lubricating)*: Η αντοχή στην τριβή αυξάνεται με την συναπόθεση στερεών λιπαντικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Τέτοια σωματίδια είναι ο γραφίτης, το δισουλφίδιο του μολυβδαίνιου και τα πολυμερή όπως το πολύ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ή το πολυφθοριούχο πολυβινύλιο.
3. *Ενισχυμένη αντίσταση στη διάβρωση (Corrosion-resistant)*: Η μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση δεν σχετίζεται άμεσα με τις εγγενείς ιδιότητες των ενσωματωμένων σωματιδίων, αλλά με τις δομικές τροποποιήσεις της μεταλλικής μήτρας λόγω της συναπόθεσης πολύ μικρών, κυρίως της κλίμακας των νανομέτρων, σωματιδίων. Τα νανοσωματίδια δρουν ως σημεία πυρήνωσης ή παρεμποδίζουν την κρυσταλλική ανάπτυξη που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας μικροκρυσταλλικής και μη προσανατολισμένης δομής. Έτσι, οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσιάζουν χαμηλότερο πορώδες και ως εκ τούτου η αντοχή στη διάβρωση αυξάνεται [9].

### **3.1.1 Μοντέλα και μηχανισμοί συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα**

Τη δεκαετία του '60 αρχίζει η συστηματική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων και ξεκινούν οι πρώτες προσπάθειες ερμηνείας των μηχανισμών και διατύπωσης μοντέλων συναπόθεσης. Τόσο το πλήθος των μελετώμενων συστημάτων όσο και το πλήθος των αντικρουόμενων, πολλές φορές, πειραματικών αποτελεσμάτων, καθιστούν εξαιρετικά δύσκολη τη διατύπωση ενός καθολικού μηχανισμού.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται συνοπτικά τα σημαντικότερα μοντέλα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες, τα οποία έχουν διατυπωθεί μέχρι στιγμής και αποδίδουν τον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είτε: (α) σε φαινόμενα ηλεκτρομετανάστευσης, (β) σε μηχανικό εγκλεισμό, (γ) σε φαινόμενα προσρόφησης, είτε (δ) σε διάχυση λόγω εξαναγκασμένης ροής.

Το 1962 ο Whithers μελετώντας το σύστημα χρώμιο-καρβίδιο του ζirkονίου (Cr/ZrC) πρότεινε ότι τα σωματίδια κινούνται με θετικό επιφανειακό φορτίο προς την καθοδική επιφάνεια με ηλεκτροφόρηση και εναποτίθενται στη μεταλλική απόθεση κατά την ανάπτυξή της [10]. Το 1964, οι Martin και Williams, μελετώντας το σύστημα μεταλλικής μήτρας χαλκού (Cu) ενισχυμένες με ίνες οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), πρότειναν ότι η μηχανική ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού μεταφέρει τα σωματίδια στην κάθοδο, τα οποία τελικά «παγιδεύονται» μηχανικά στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό πλέγμα [11]. Λίγο αργότερα, το 1967, οι Brandes και Goldthorpe απέρριψαν την ιδέα της μηχανικής παγίδευσης και πρότειναν ένα νέο μοντέλο σύμφωνα με το οποίο τα σωματίδια απορροφώνται στο υπόστρωμα-κάθοδο και διατηρούνται στην επιφάνεια αρκετά ώστε να ενσωματωθούν στη μεταλλική μήτρα με ηλεκτροστατικές δυνάμεις [12]. Την ίδια περίοδο, αναπτύχθηκαν τα δύο πρώτα μαθηματικά μοντέλα. Οι Saifullin και Khalilova υπολόγισαν το ποσοστό εγκλεισμού κατά βάρος των ενσωματωμένων σωματιδίων με ένα μοντέλο βασισμένο μόνο στην μηχανική παγίδευση [13]. Οι Bazard και Boden πρότειναν μια απλή εξίσωση για τον υπολογισμό του ποσοστού εγκλεισμού κατά βάρος των σωματιδίων που είχαν συναποτεθεί, αλλά τόνισαν ότι αυτό το μοντέλο στερούταν φυσικής ερμηνείας. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, τα σωματίδια μεταφέρονται προς την κάθοδο λόγω της μηχανικής ανάδευσης και πρέπει να παραμείνουν στην επιφάνεια της καθόδου για αρκετό χρονικό διάστημα έως ότου να ενσωματωθούν τελικά στη μεταλλική μήτρα [14].

Οι προσπάθειες, ανάπτυξης μαθηματικών αλγορίθμων, οι οποίες προβλέπουν το ποσό των αποτιθέμενων σωματιδίων δεν μπορούν να κριθούν ως επιτυχημένες, μέχρι στιγμής. Όλα τα προαναφερθέντα μοντέλα απορρίφθηκαν μιας και δεν μπορούσαν να επαληθευθούν από τα πειραματικά δεδομένα και ήταν πολύ απλοϊκά για να περιγράψουν την πολυπλοκότητα του μηχανισμού της συναπόθεσης.

Τα νέα μαθηματικά μοντέλα που διατυπώθηκαν τα επόμενα χρόνια (1972-2002), προσεγγίζουν αρκετά ικανοποιητικά το μηχανισμό που λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση κατά γενική ομολογία, αφού λαμβάνουν υπόψιν τους περισσότερες παραμέτρους, οι οποίες συχνά είναι αλληλοεξαρτώμενες και από τις οποίες

εξαρτάται η ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων [15]. Μια επισκόπηση των πλέον αποδεκτών θεωρητικών μοντέλων και των κυριότερων παραδοχών αυτών παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 [34], ενώ τα δύο κύρια μοντέλα καθώς και μεταγενέστερα μοντέλα αυτών, παρουσιάζονται λεπτομερέστερα στις επόμενες παραγράφους.

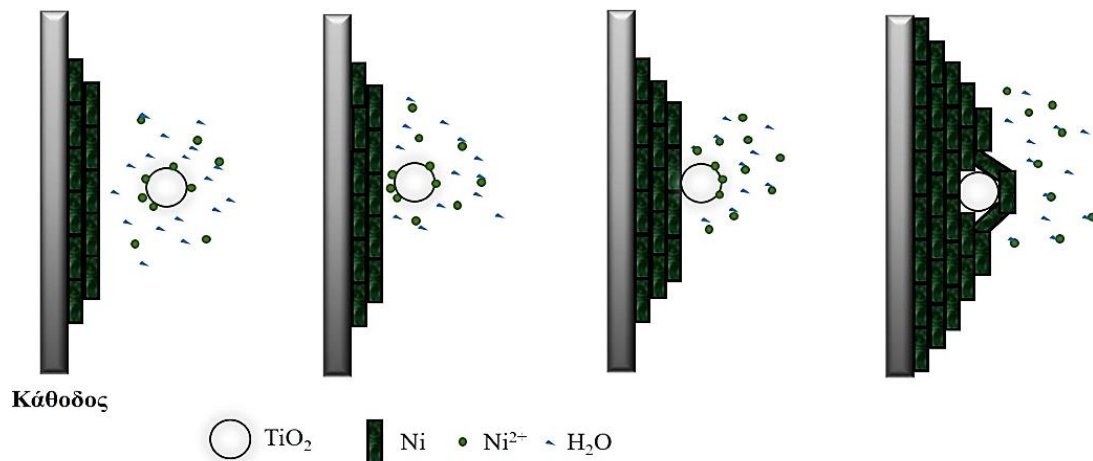
### Μοντέλο Guglielmi

Ακόμη και σήμερα, πολλοί ερευνητές εξακολουθούν να χρησιμοποιούν το μοντέλο του Guglielmi, παρ' όλες τις αδυναμίες που αποδεδειγμένα παρουσιάζει, λόγω της απλότητάς του. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Guglielmi το 1972, συνέβαλε σημαντικά στην κατανόηση της συναπόθεσης, αφού ουσιαστικά αποτέλεσε την πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια ερμηνείας του μηχανισμού της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Ο Guglielmi μελέτησε τα συστήματα νικέλιο-καρβίδιο του πυριτίου (Ni/SiC) και νικέλιο-οξείδιο της τιτανίας (Ni/TiO<sub>2</sub>), πρότεινε ένα μηχανισμό προσρόφησης δύο σταδίων, λαμβάνοντας υπόψιν και τα ηλεκτροφορητικά φαινόμενα, τα οποία λαμβάνουν χώρα [16]. Στον μηχανισμό αυτό, ο βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η εξέλιξη του φαινομένου είναι το φορτίο ρόφησης, το οποίο εκφράζεται από το *δυναμικό ζ*.

Έτσι κατά το πρώτο στάδιο, τα σωματίδια, πλαισιωμένα από ένα νέφος προσροφημένων ιόντων, πλησιάζουν την κάθοδο και προσροφώνται «χαλαρά» στην επιφάνειά της (στάδιο ασθενούς ρόφησης). Στο στάδιο αυτό δεν υπάρχει ουσιαστικά πραγματική επαφή των σωματιδίων με την κάθοδο και η ρόφηση είναι *κυρίως φυσική*. Στο βήμα αυτό, χρησιμοποιείται η ισόθερμη ρόφησης τύπου Langmuir, προκειμένου να περιγράψει την συσχέτιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με το κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στο μεταλλικό απόθεμα.

Στο δεύτερο στάδιο, τα σωματίδια, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, αποβάλλουν την στοιβάδα που τα περιβάλλει λόγω αναγωγής, προσροφώνται ισχυρά στην κάθοδο (στάδιο ισχυρής ρόφησης) και παγιδεύονται από την αναπτυσσόμενη μεταλλική στοιβάδα. Το στάδιο αυτό εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο της επιφάνειας της καθόδου, έχει δηλαδή έναν *ηλεκτροχημικό χαρακτήρα*. Έτσι, το μοντέλο κατορθώνει να εξηγήσει ικανοποιητικά την επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος στο κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στο απόθεμα. Τα βασικά βήματα του μοντέλου του Guglielmi παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.





**Σχήμα 3. 1:** Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου Guglielmi.

Η μαθηματική έκφραση του προτεινόμενου μοντέλου, που συσχετίζει το ποσοστό κατ' όγκον των σωματιδίων που έχουν συναποτεθεί ( $\alpha$ ) ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επιμετάλλωσης ( $C$ ) και της υπέρτασης ( $\eta$ ), δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W i_0}{n \cdot F \cdot d \cdot v_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left( \frac{1}{k} + C \right) \quad (3.1)$$

όπου:

W: το ατομικό βάρος του εναποτιθέμενου μετάλλου,

$\eta$ : το σθένος του εναποτιθέμενου μετάλλου,

d: η πυκνότητα του εναποτιθέμενου μετάλλου και

F: η σταθερά Faraday

Οι παράμετροι A και  $i_0$  μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tafel, η οποία συσχετίζει την πυκνότητα ρεύματος με την υπέρταση:

$$i = i_0 e^{A\eta} \quad (3.2)$$

Οι παράμετροι A και  $i_0$  μπορούν να μετρηθούν όμως οι παράμετροι k, B και  $v_0$  υπολογίζονται από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Συνεπώς, το μοντέλο αποτυγχάνει να προβλέψει τον ρυθμό συναπόθεσης απουσία πειραματικών δεδομένων. Οι παράμετροι B και  $v_0$  έχουν συμμετρικό ρόλο ως προς τις παραμέτρους A και  $i_0$  και σχετίζονται με την συναπόθεση των σωματιδίων. Η παράμετρος k προέρχεται από το ισόθερμο Langmuir και εξαρτάται έντονα από την αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την κάθοδο.

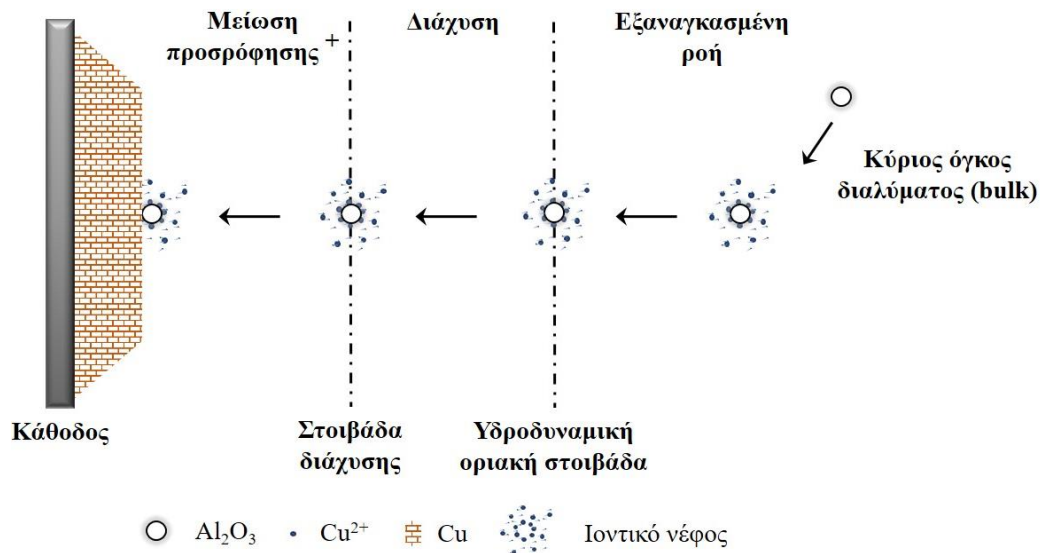
Επιπρόσθετα, κύριο μειονέκτημα του μοντέλου αυτού είναι ότι, σημαντικές παράμετροι του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, όπως η σύσταση του λουτρού, το pH, η θερμοκρασία, η υδροδυναμική του συστήματος (ύπαρξη και είδος ανάδευσης, ηλεκτρόδιο RDE), το μέγεθος, αλλά και το είδος των σωματιδίων, λαμβάνονται υπόψη μόνο εμπειρικά ή ημι-εμπειρικά. Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν κατά καιρούς να διορθώσουν τις ασάφειες ή να συμπληρώσουν τις αδυναμίες του μοντέλου του Guglielmi άλλοτε με επιτυχία [17], και άλλοτε όχι [18].

#### Μοντέλο Celis et al.

Το 1977, οι Celis et al., μελετώντας το σύστημα χαλκού- αλούμινας ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), επαλήθευσαν πειραματικά την εγκυρότητα του μοντέλου του Guglielmi, και διαπίστωσαν ότι το δεύτερο στάδιο, αυτό δηλαδή της ισχυρής προσρόφησης, είναι εκείνο που καθορίζει τον ρυθμό του συνολικού φαινομένου. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι ο ρυθμός συναπόθεσης των σωματιδίων στην κάθοδο εξαρτάται από τον ρυθμό αναγωγής των προσροφημένων στα σωματίδια ιόντων του μετάλλου, γεγονός που το μοντέλο του Guglielmi αδυνατούσε να εξηγήσει [19].

Πιο αναλυτικά, διαπίστωσαν ότι όταν ο ρυθμός αναγωγής του μετάλλου ελέγχεται από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου, τότε ο αριθμός των σωματιδίων που εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Όταν, όμως, ο ρυθμός αναγωγής του μετάλλου ελέγχεται από την υπέρταση συγκέντρωσης, τότε ο αριθμός των σωματιδίων που εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Τέλος, όταν η επιβαλλόμενη υπέρταση έχει τέτοια τιμή ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η αναγωγή και άλλων προσροφημένων ιόντων (όπως κατιόντα  $\text{H}^+$ ), τότε ο αριθμός των συναποτιθέμενων σωματιδίων είναι γενικά μεγαλύτερος [8,19-21].

Μετά από μια δεκαετία συστηματικής εμβάθυνσης η ομάδα του Celis πρότεινε το 1987 έναν μηχανισμό συναπόθεσης πέντε σταδίων (Σχήμα 3.2). Βασική υπόθεση του προτεινόμενου μοντέλου είναι ότι όλα τα σωματίδια, είτε κατά τη διάρκεια της προκατεργασίας τους, είτε κατά την προσθήκη τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αποκτούν μια στοιβάδα προσροφημένων χημικών ειδών, με κυριότερα τα μεταλλικά ιόντα, και μπορούν να ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα μόνο εάν και εφόσον ένα ικανό μέρος αυτών των χημικών ειδών αναχθεί ταυτόχρονα με τα ιόντα του μετάλλου στην κάθοδο. Παράλληλα το μοντέλο αυτό συνυπολογίζει τη σημαντική επίδραση της ανάδευσης του λουτρού, ενώ θεωρεί ότι η απόδοση του ρεύματος είναι 100% και ότι τα σωματίδια του ενισχυτικού μέσου είναι σφαιρικά.



**Σχήμα 3. 2:** Σχηματική αναπαράσταση των πέντε σταδίων του μηχανισμού συναπόθεσης του μοντέλου Celis et al.

Τα πέντε στάδια της θεωρίας όπως απεικονίζονται και στο Σχήμα 3.2, είναι τα ακόλουθα [21]:

- 1ο. τα σωματίδια, κατά την προσθήκη τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αποκτούν μια στοιβάδα προσροφημένων χημικών ειδών,
- 2ο. μέσω της εξαναγκασμένης ροής (λόγω ανάδευσης του λουτρού) μεταφέρονται στα όρια της υδροδυναμικής στοιβάδας διάχυσης ( $\delta_0$ ).
- 3ο. διαχέονται προς την επιφάνεια της καθόδου, μέσω της στοιβάδας διάχυσης ( $\delta$ ),
- 4ο. τα σωματίδια προσροφώνται στην επιφάνεια της καθόδου, ενώ ακόμη περιβάλλονται από τη στοιβάδα των προσροφημένων χημικών ειδών.
- 5ο. τα προσροφημένα στη κάθοδο σωματίδια ενσωματώνονται στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα, μόνο εφόσον ένα ικανό μέρος των χημικών ειδών που τα περιβάλλει αναχθεί ταυτόχρονα με τα ιόντα του μετάλλου στην κάθοδο.

Η βασική παραδοχή για τη μαθηματική έκφραση αυτού του μοντέλου έχει ως εξής: για την συναπόθεση ενός σωματιδίου, μια συγκεκριμένη ποσότητα ( $k$ ) της συνολικής ποσότητας των ιόντων ( $K$ ), τα οποία αποτελούν το ιοντικό προσροφημένο σύννεφο ιόντων που περιβάλλουν το σωματίδιο, θα πρέπει να μειώνονται στην κάθοδο. Αυτό σημαίνει ότι δεν συναποτίθενται όλα τα σωματίδια που μεταφέρονται στην κάθοδο. Το ποσοστό μάζας των ενσωματωμένων σωματιδίων δίνεται από την εξίσωση:

$$\alpha = \frac{W_p \cdot N_p \cdot P}{\frac{M \cdot i_0}{n \cdot F} + W_p \cdot N_p \cdot P} \times 100 \quad (3.3)$$

όπου:

$W_p$ : το βάρος ενός σωματιδίου,

$N_p$ : ο αριθμός των σωματιδίων που διαχέονται μέσω της στιβάδας διάχυσης ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας,

$P$ : η πιθανότητα να ενσωματωθεί ένα σωματίδιο στη μεταλλική μήτρα,

$n$ : το σθένος του συναποτιθέμενου μετάλλου

$F$ : η σταθερά Faraday και

$i_0$ : η πυκνότητα ρεύματος.

Το βάρος του συναποτιθέμενου μετάλλου υπολογίζεται με βάση το νόμο του Faraday, ενώ η πιθανότητα να ενσωματωθεί ένα σωματίδιο στη μεταλλική μήτρα ( $P$ ) εξαρτάται από την πιθανότητα ( $P(k/K, i)$ ), όπου τουλάχιστον μια συγκεκριμένη ποσότητα ιόντων ( $k$ ) από τη συνολική συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων ( $K$ ) ανάγεται στην κάθοδο, και έτσι, εάν  $p_i$  είναι η πιθανότητα του ενός ιόντος να αναχθεί για πυκνότητα ρεύματος  $i$  προκύπτει ότι:

$$P_{(k/K,i)} = \sum_{z=k}^K C_z^K [1 - p_i]^{K-z} p_i^z \quad (3.4)$$

και

$$P = H \cdot P_{(k/K,i)} \quad (3.5)$$

Η πιθανότητα  $p_i$  μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο του Faraday. Ο παράγοντας  $H$  εξαρτάται από τις υδροδυναμικές συνθήκες του ηλεκτρολυτικού λουτρού και παίρνει τις τιμές  $H=1$  για κανονική ροή,  $0 < H < 1$  για παροδική ροή και  $H=0$  για τυρβώδη ροή. Τέλος, από τη σχέση 3.6 φαίνεται ότι ο αριθμός των σωματιδίων έχει αναλογική σχέση με τον αριθμό των ιόντων που περνούν από τη στοιβάδα διάχυσης ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας και συνδέεται με την εφαρμοζόμενη υπέρταση:

$$N_p = N_m \cdot \frac{C_p^*}{C_m^*} \cdot \left( \frac{i_{tr}}{i} \right)^\alpha \quad (3.6)$$

όπου:

$i_{tr}$ : η πυκνότητα ρεύματος από τις συνθήκες επικράτησης της υπέρτασης μεταφοράς φορτίου στην επικράτηση της υπέρτασης συγκέντρωσης,

$C_p^*$ ,  $C_m^*$ : ο αριθμός των σωματιδίων και των ιόντων αντίστοιχα, που βρίσκονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος,

α: παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ ελεύθερων και προσροφημένων ιόντων.

Σύμφωνα λοιπόν με το μοντέλο αυτό, καθοριστικός παράγοντας για τον ρυθμό συναπόθεσης των σωματιδίων είναι η ένταση των ελκτικών δυνάμεων κοντά και μέσα στη στοιβάδα διάχυσης. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι τα σωματίδια παραμένουν στην επιφάνεια της καθόδου μέχρις ότου το μεταλλικό απόθεμα γύρω τους αναπτυχθεί τόσο, ώστε να μπορεί να εγκλείσει μηχανικά τα σωματίδια στη μεταλλική μήτρα. Παρά τα μειονεκτήματα και αυτού του μοντέλου, τα πέντε στάδια περιγραφής του φαινομένου της συναπόθεσης φαίνεται να είναι ένας κοινά αποδεκτός μηχανισμός.

#### Μεταγενέστερα μοντέλα

Η ερευνητική ομάδα των *Hwang et al* συνέδεσε τη συναπόθεση των σωματιδίων με την αναγωγή των προσροφημένων στα σωματίδια ιόντων, κυρίως των  $H^+$  και  $Co^{2+}$ . Το μοντέλο στο οποίο κατέληξαν μπορεί να θεωρηθεί εξέλιξη του μοντέλου Guglielmi και ο μηχανισμός που περιγράφει μπορεί να γενικευθεί σε μια διεργασία δύο βημάτων, δηλαδή: (α) μεταφορά του σωματιδίου στην επιφάνεια της καθόδου, και (β) αλληλεπίδραση καθόδου – σωματιδίου [22].

Οι *Guo et al.* [23] πρότειναν ένα μοντέλο σύμφωνα με το οποίο οι διάφοροι τρόποι μεταφοράς μάζας περιγράφονται με τους αποκαλούμενους «αριθμούς ομοιότητας» (similitude numbers), οι οποίοι είναι αδιάστατοι αριθμοί και προσδιορίζονται από παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά μάζας. Με το μοντέλο αυτό όμως, δεν ήταν δυνατόν να προβλεφθούν σημαντικά χαρακτηριστικά των συστημάτων ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης.

Ένα μοντέλο συναπόθεσης σωματιδίων σε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE), λαμβάνοντας υπόψιν τους διάφορους τρόπους μεταφοράς ενός σωματιδίου από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στο ηλεκτρόδιο, ανέπτυξαν το 1987 οι *Valdes* και *Cheh* [24]. Έτσι, διατύπωσαν το μοντέλο της «τέλειας βύθισης» (perfect sink model), σύμφωνα με το οποίο όλα τα σωματίδια που φθάνουν σε μια κρίσιμη απόσταση από το ηλεκτρόδιο αποτίθενται σ' αυτό, διαψεύστηκε όμως από πειραματικές παρατηρήσεις. Το επόμενο μοντέλο που πρότειναν είναι γνωστό ως «EIPET» (Electron-Ion-Particle-Electron-Transfer) και βασίζεται στην γενικώς αποδεκτή υπόθεση ότι η αναγωγή των προσροφημένων ιόντων στην κάθοδο είναι ο καθοριστικός παράγοντας για τη συναπόθεση των σωματιδίων. Παρ' όλου που δεν έτυχε αποδοχής από τους υπόλοιπους ερευνητές, αποτέλεσε μια καλή βάση για τη διατύπωση ενός πιο ακριβούς και λεπτομερούς θεωρητικού μοντέλου συναπόθεσης σε RDE που αναπτύχθηκε απ' τους *Fransaer et al.*

Το μοντέλο «ανάλυσης τροχιάς» μοντέλο (trajectory analysis model) που ανέπτυξαν οι Fransaer, Celis και Roos [25-27], περιγράφει την τροχιά κίνησης και τη διαδικασία ενσωμάτωσης ενός σωματιδίου. Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στη γνώση του πεδίου ροής που αναπτύσσεται γύρω από την περιστρεφόμενη κάθοδο RDE και λαμβάνει υπόψη όλες τις δυνάμεις και τις ροπές που δρουν σ' αυτό, δηλαδή στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Ωστόσο, όταν τα σωματίδια πλησιάσουν πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο μηχανισμός συναπόθεσης, αλλά και η περιγραφή που δίνει το μοντέλο για τις τροχιές δεν ισχύουν, διότι οδηγούν σε λανθασμένα συμπεράσματα σχετικά με τον αριθμό των σωματιδίων που ενσωματώνονται. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώθηκε πειραματικά ότι, ο αριθμός των σωματιδίων που ενσωματώνονται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου RDE μεταβάλλεται σημαντικά κατά μήκος της ακτίνας του, ενώ ταυτόχρονα η επιφανειακή κάλυψη του ηλεκτροδίου RDE από σωματίδια ελαττώνεται αυξανόμενης της ταχύτητας περιστροφής του. Αυτή η εξάρτηση από την ταχύτητα περιστροφής δεν προβλέπεται από το «μοντέλο ανάλυσης τροχιάς». Με βάση τα παραπάνω έγινε επιτακτική η ανάγκη για εισαγωγή ενός νέου όρου ο οποίος θα συμπεριλάμβανε την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων-ηλεκτροδίου.

Ο λόγος για τον οποίον τα σωματίδια παραμένουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρά τη δράση των διατμητικών τάσεων υδροδυναμικής φύσεως είναι η επιφανειακή τραχύτητα και η ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου στα σωματίδια και το ηλεκτρόδιο, οι οποίες δημιουργούν σημαντικές εφαπτομενικές (tangential) δυνάμεις και δρουν τοπικά στα σωματίδια. Έτσι σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι υδροδυναμικές διατμητικές τάσεις θεωρούνται ανάλογες της δύναμης πρόσφυσης (adhesion force  $F_{adh}$ ), και το ισοζύγιο δυνάμεων για κάθε σωματίδιο που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου δίνεται από την εξισορρόπηση της δύναμης πρόσφυσης-  $F_{adh}$  με την υδροδυναμική δύναμη στασιμότητας-stagnation force,  $F_{stagn}$ , και τις διάφορες διατμητικές τάσεις που εκδηλώνονται στο σωματίδιο-shear forces,  $F_{shear}$ . Τέλος, και προκειμένου να παραμείνει ένα σωματίδιο συνεχώς σε επαφή με την ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα πρέπει η διατμητική τάση να εξισορροπείται από τη δύναμη της τριβής-friction force,  $F_{friction}$ . Η πιθανότητα να παραμείνει για ένα σωματίδιο να παραμείνει σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου δίνεται από το ισοζύγιο δυνάμεων και είναι συνάρτηση της θέσης και του μεγέθους του σωματιδίου καθώς και του χρόνου και των ταχυτήτων ροής του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα του μοντέλου αυτού είναι ότι δεν συνυπολογίζει την πυκνότητα του ρεύματος στον μηχανισμό της συναπόθεσης. Έτσι το μέγιστο, το οποίο παρατηρείται στη καμπύλη ποσοστού ενσωμάτωσης – πυκνότητας ρεύματος αποδόθηκε στο

γεγονός ότι η τιμή της καθοδικής υπέρτασης (όπου επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό) συνδέεται με το σημείο μηδενικής φόρτισης του μεταλλικού ηλεκτροδίου (point of zero charge – pzc). Υπάρχει δηλαδή μια ισχυρά απωθητική δύναμη, μια *δύναμη ενυδάτωσης* (*hydration force* ή *structural force*) η οποία οφείλεται στον προσανατολισμό των μορίων του διαλύματος προς τις διεπιφάνειες μεταξύ διαλύματος και σωματιδίων, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο και η οποία εμφανίζεται σε μικρές αποστάσεις αλληλεπίδρασης και δεν μειώνεται με την αύξηση της απόστασης Debye. Τη μικρότερη τιμή τη λαμβάνει στο σημείο μηδενικής φόρτισης του μεταλλικού ηλεκτροδίου, ενώ αντίστροφα το ποσοστό ενσωμάτωσης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή.

Έτσι, διατυπώθηκε μια νέα ερμηνεία για την ευκολία εναπόθεσης την οποία εμφανίζουν τα υδρόφοβα σωματίδια και αντίστοιχα, τη δυσκολία εναπόθεσης που εμφανίζουν τα υδρόφιλα σωματίδια, καθώς επίσης και το γεγονός ότι μικρές ποσότητες μεταλλικών κατιόντων ή ορισμένων τασιενεργών ουσιών (*surfactants*) αυξάνουν τα ποσοστά συναπόθεσης.

Όμως το γεγονός ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε σωματίδια της τάξης των νανομέτρων, όπου επικρατεί η κίνηση Brown καθώς και το γεγονός ότι δεν λαμβάνεται υπόψιν ο τρόπος ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος και οι αλλαγές που επιφέρει η συναπόθεση των σωματιδίων σε αυτόν, θεωρούνται μειονεκτήματα του μοντέλου αυτού [28].

Η έρευνα των *Dedeloudis et al.*, λαμβάνει υπόψιν το ισοζύγιο δυνάμεων του μοντέλου ανάλυσης τροχιάς και προσθέτει μια επιπλέον δύναμη, *αυτή της υδρόφοβης ή υδρόφιλης αλληλεπίδρασης σωματιδίων – ηλεκτροδίου*. Η υδρόφοβη δύναμη αναπτύσσεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και σωματιδίων, και είναι ελκτική, με αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να αποτίθενται στη μεταλλική μήτρα με σχετική ευκολία, ενώ αντίθετα, η υδρόφιλη δύναμη είναι απωστική, με αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να μην συναποτίθενται εύκολα [24,29].

Το 2006 οι Stappers και Fransaer επαλήθευσαν τη θεωρία αυτή διαπιστώνοντας με την τεχνική AFM (atomic force microscopy), ισχυρή εξάρτηση μεταξύ των επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων και του τρόπου ανάπτυξης των στρωμάτων του μετάλλου γύρω από τα σωματίδια. Διαπίστωσαν δηλαδή ότι τα υδρόφιλα σωματίδια «ανασηκώνονταν» λόγω της αναπτυσσόμενης στοιβάδας μετάλλου κάτω από αυτά, με αποτέλεσμα να καθυστερεί χρονικά ο εγκλεισμός τους στη μεταλλική μήτρα (*riding effect*) ενώ στην περίπτωση των υδρόφοβων σωματιδίων δεν πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεση από κάτω οπότε και εγκλείονται άμεσα στο μεταλλικό πλέγμα [15].

Πρόσφατα έγινε μια προσπάθεια διατύπωσης ενός ποιοτικού μοντέλου περιγραφής της συναπόθεσης πολύ μικρών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, λαμβάνοντας υπόψιν τις ιδιαιτερότητες που προκαλεί η ύπαρξη τέτοιων σωματιδίων στα ηλεκτρολυτικά λουτρά. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα σωματίδια αυτά συσσωματώνονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και συναποτίθενται στη μεταλλική μήτρα, όχι μόνο ως μεμονωμένα σωματίδια αλλά και ως συσσωματώματα [30].

Έτσι, το μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι κατά τη συναπόθεση των πολύ μικρών αυτών σωματιδίων τα σωματίδια συσσωματώνονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, μεταβάλλεται η διασπορά του συστήματος με τον σχηματισμό ημι-σταθερών συσσωματωμάτων, τα συσσωματώματα μεταφέρονται στην καθοδική οριακή υδροδυναμική διπλοστοιβάδα μέσω της υδροδυναμικής ροής, διαχωρίζονται στα όρια της ηλεκτροδιακής στοιβάδας, μεμονωμένα σωματίδια και συσσωματώματα προσροφώνται ασθενώς στην καθοδική επιφάνεια και τελικά μέρος αυτών προσροφώνται ισχυρά, με αποτέλεσμα την τελική συναπόθεσή τους. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα μοντέλα και οι βασικές τους υποθέσεις.



Πίνακας 3. 1: Συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων μοντέλων [33].

| Μοντέλο            | Χαρακτηριστικά και υποθέσεις   | Σύνθετα Αποθέματα & Πειραματικές Συνθήκες                                |  |   |  | Ref. |
|--------------------|--|--|--|---|--|------|
|                    |  | Σύστημα μελέτης  | Μέγεθος σωματιδίου $\nu$ ( $\mu\text{m}$ ) | Πυκνότητα ρεύματος ( $\text{A}/\text{dm}^2$ ) | Ταχύτητα περιστροφής καθόδου, $\omega$ (rpm) |      |
| Guglielmi, 1972    | Περιγράφει τα φαινόμενα ρόφησης και ηλεκτροφόρησης τα οποία λαμβάνουν χώρα. Τα σωματίδια είναι πλαισιωμένα από ένα νέφος προσροφημένων ιόντων. Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων και οι ηλεκτρολυτικές συνθήκες λαμβάνονται υπόψη ημι-εμπειρικά. Δεν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των υδροδυναμικών συνθηκών.  | Ni/ TiO <sub>2</sub> ,<br>Ni/SiC   | 1-2  | 2-10  | -  | [16] |
| Celis et al., 1987 | Εισάγεται η έννοια της πιθανότητας «P» για να περιγράψει το ποσοστό των σωματιδίων που θα μπορούσαν να ενσωματωθούν στη μεταλλική μήτρα για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος. Η μεταφορά μάζας των σωματιδίων είναι ανάλογη με αυτή των ιόντων στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η αναλογία του όγκου των σωματιδίων στο μεταλλικό απόθεμα αυξάνεται με τον έλεγχο των φαινομένων μεταφοράς φορτίου και μειώνεται με τον έλεγχο μεταφοράς μάζας. | Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.05                                       | 0-9   | 400-600                                      | [21] |
|                    | Περιγράφει την συναπόθεση σωματιδίων τα οποία δεν ακολουθούν την κίνηση Brown χρησιμοποιώντας τις τροχιές κίνησης. Περιλαμβάνει δύο στάδια (1) την αναγωγή των   | Cu/PS  | 11   | 0-8   | 0-700  | [25] |

|                          |  |                                    |         |       |          |      |
|--------------------------|--|------------------------------------|---------|-------|----------|------|
| Fransaer et al.,<br>1992 | μεταλλικών ιόντων (που περιγράφονται από την εξίσωση Butler-Volmer) και (2) τη συναπόθεση σωματιδίων που περιγράφονται από την εξίσωση «τροχιάς».  |                                    |         |       |          |      |
| Maurin et al.,<br>1995   | Περιγράφει την συναπόθεση σωματιδίων τα οποία δεν ακολουθούν την κίνηση Brown χρησιμοποιώντας τις τροχιές κίνησης.   | Ni/SiC                             | 0.01-10 | 0-20  | 0-2000   | [31] |
| Hwang et al.,<br>1993    | Μια βελτίωση του μοντέλου Guglielmi. Χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές βαθμίδες επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος (χαμηλές, ενδιάμεσες και υψηλές), προκειμένου να καταφέρουν να διακρίνουν την αναγωγή προσροφημένων ιόντων στα σωματίδια. Περιλαμβάνει τρία στάδια: (1) εξαναγκασμένη μεταφορά λόγω διάχυσης των σωματιδίων στην επιφάνεια της καθόδου, (2) χαλαρή προσρόφηση στην επιφάνεια της καθόδου και (3) ισχυρή ενσωμάτωση των σωματιδίων λόγω της αναγωγής των προσροφημένων ιόντων της επιφάνεια τους. | Co/SiC                             | 3       | 1-6   | 400      | [22] |
| Verecken et al.,<br>2000 | Η μεταφορά των σωματιδίων στην επιφάνεια ελέγχεται από τη διάχυση λόγω εξαναγκασμένης ροής. Η δύναμη της βαρύτητας και οι υδροδυναμικές συνθήκες επηρεάζουν τη μεταφορά των σωματιδίων μόνο σε σημαντικές πυκνότητες ρεύματος. Η χρησιμότητα αυτού του μοντέλου φαίνεται σε περιπτώσεις που το μέγεθος των σωματιδίων (στην κλίμακα των νανομέτρων) είναι μικρότερο από το πάχος της στοιβάδας διάχυσης.   | Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3     | 0.5-4 | 500-2000 | [32] |

---

|                     |  |         |     |     |          |      |
|---------------------|--|---------|-----|-----|----------|------|
| Bercot et al., 2002 | Αποτελεί μία βελτίωση του μοντέλου που ανέπτυξε ο Guglielmi και περιλαμβάνει ένα διορθωτικό παράγοντα (μια πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού), ώστε να λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα προσρόφησης και οι υδροδυναμικές συνθήκες. | Ni/PTFE | 0.5 | 1-7 | 400-1000 | [17] |
|---------------------|--|---------|-----|-----|----------|------|

---

---

### 3.1.2 Επίδραση των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στη συναπόθεση σωματιδίων

Οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σχετίζονται με την παρουσία δύο διαφορετικών φάσεων και με τις αλληλεπιδράσεις τους. Κατά την συναπόθεση, η παρουσία σωματιδίων στην κάθοδο και η ενσωμάτωσή τους στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλαγές στον μηχανισμό πυρήνωσης και ανάπτυξης της εναπόθεσης μετάλλου. Επομένως, οι τελικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, εξαρτώνται όχι μόνο από την παρουσία των σωματιδίων και στις εγγενείς ιδιότητές τους, αλλά και από τις μικροδομικές τροποποιήσεις που αυτά επιφέρουν στη μεταλλική μήτρα. Κατά την ηλεκτροαπόθεση η συναπόθεση σωματιδίων εξαρτάται από πολλές παραμέτρους που σχετίζονται με:

- τη φύση των σωματιδίων (συγκέντρωση, τύπος, σχήμα, μέγεθος, επιφανειακό φορτίο, πιθανή προκατεργασία),
- τη σύνθεση του ηλεκτρολυτικού λουτρού (σύσταση, τύπος επιφανειοδραστικών ουσιών) και με
- τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (pH, θερμοκρασία, πυκνότητα ρεύματος, τύπος ρεύματος: συνεχές (DC), παλμικό (PC), κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης (d.c.%), διάρκεια παλμού ( $T_{on}$ ,  $T_{off}$ ), υδροδυναμική, γεωμετρία ηλεκτρολυτικού κελιού-κυψελίδας, χρήση υπερήχων).

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των παραμέτρων που επηρεάζουν ταυτόχρονα την διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, καθίσταται δύσκολη η διάκριση της επίδρασης καθενός από τους προαναφερθέντες παράγοντες στο τελικό σύνθετο απόθεμα [9].

#### 3.1.2.1 Επίδραση της φύσης των σωματιδίων

Από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα για συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό λουτρό και για συγκεκριμένες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, είναι τα ίδια τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό μέσο για την παραγωγή σύνθετου αποθέματος. Διάφορες ερευνητικές ομάδες επιβεβαιώνουν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων που συναποτίθεται στην μεταλλική μήτρα, αυξάνεται με την αύξηση της *συγκέντρωσή* τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, πραιτέρω όμως αύξηση πέρα από μια οριακή τιμή δεν επιφέρει αύξηση των συναποτιθέμενων σωματιδίων. Οι Kim και Yoo μελετώντας τη συναπόθεση σωματιδίων

διαφόρων μεγεθών καρβιδίου του πυριτίου (SiC) σε σουλφαμικό ηλεκτρολυτικό λουτρό νικελίου (Ni), διαπίστωσαν ότι το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων επιτεύχθηκε για συγκέντρωση στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ίση με  $50 \text{ gL}^{-1}$ , ενώ περεταίρω αύξηση οδηγούσε σε μείωση αυτού του ποσοστού [34]. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξε και η ερευνητική ομάδα των Abdel Aal et al., η οποία απέδειξε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των SiC αυξάνεται σε ένα μέγιστο 80% κατ' όγκον όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι  $60 \text{ gL}^{-1}$ [35]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές για την επίδραση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, στο ποσοστό ενσωμάτωσής τους στη μεταλλική μήτρα αφορούν σε σωματίδια μεγέθους μερικών μικρών και όχι της νανοκλίμακας. Επιπλέον, πολύ μεγάλη συγκέντρωση σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει μία ισχυρή συσσωμάτωση των σωματιδίων μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Αντιφατικά όμως αποτελέσματα προκύπτουν από τις μελέτες για την επίδραση του **μεγέθους** των σωματιδίων στο ποσοστό συναπόθεσής τους. Έτσι, η έρευνα των Kim και Yoo έδειξε ότι η μέγιστη κατ' όγκον συναπόθεση επιτεύχθηκε για μέγεθος σωματιδίων  $14 \mu\text{m}$  [34]. Αύξηση δηλαδή του μεγέθους των σωματιδίων συνεπάγεται και αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης, όπως προκύπτει και από τη μελέτη των ηλεκτρολυτικών συστημάτων νικελίου-αλούμινας ( $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ) και νικελίου-χρωμίου ( $\text{Ni-Cr}$ ) [12,14]. Αντίθετα η μελέτη των M. Verelst et.al. έδειξε ότι είναι αμελητέα η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο ποσοστό ενσωμάτωσης [36], ενώ από τη μελέτη του συστήματος αργύρου-αλούμινας ( $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ ) προέκυψε ότι με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων υπήρξε μείωση του ποσοστού ενσωμάτωσης [37].

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι μπορεί μεν σε ορισμένες περιπτώσεις σωματίδια μικρότερου μεγέθους να φαίνεται ότι συναποτίθενται σε μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τα μεγαλύτερα μεγέθους, ωστόσο τα ποσοστά αυτά δίνονται σχεδόν πάντα είτε σε ποσοστά επί τις εκατό κατά βάρος (wt.%), είτε κατ' όγκο (vol.%). Αν μετατραπούν αυτά τα ποσοστά σε ποσοστά *αριθμού σωματιδίων ανά μονάδα μάζας, όγκου ή επιφάνειας σύνθετου αποθέματος* -μετά από κάποιες παραδοχές (π.χ. σφαιρικά σωματίδια)- τις περισσότερες φορές η εικόνα αντιστρέφεται και τελικά ο αριθμός των συναποτιθέμενων σωματιδίων μικρότερου μεγέθους είναι κατά πολύ μεγαλύτερος [38].

Στο ίδιο συμπέρασμα με τους E.A.Pavlatou et al. [38], καταλήγει και η μελέτη των Lekka et al. για σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές

συνθήκες και ως ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν τόσο σωματίδια  $\mu\text{SiC}$  όσο και σωματίδια  $n\text{SiC}$ . Η διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων είχε άμεση επίδραση και στη μικροδομή των παραγόμενων αποθεμάτων. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι στην περίπτωση των  $n\text{SiC}$  ακόμη και αν το επί τις εκατό κατά βάρος ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων ήταν αρκετά χαμηλό, υπήρξε αξιοσημείωτη μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων του νικελίου και επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού [39].

Μια πολύ σημαντική παράμετρος είναι και η **δομή** των σωματιδίων όπως επιβεβαιώνεται κυρίως από ερευνητικές μελέτες που αφορούν σε σύνθετα αποθέματα με ενίσχυση σωματιδίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τα οποία συναποτίθενται πολύ πιο δύσκολα σε σχέση με άλλους τύπους σωματιδίων. Έχει αποδειχθεί ότι εναποτίθενται τα σωματίδια  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε πολύ μικρότερα ποσοστά σε αποθέσεις μήτρας χαλκού σε σύγκριση με τα σωματίδια  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , και στην πραγματικότητα, μόνο σωματίδια  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  μπορούν να συναποτεθούν από όξινα ηλεκτρολυτικά λουτρά χαλκού. Η δυσκολία για την συναπόθεση των σωματιδίων  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  αποδίδεται στο γεγονός ότι σε όξινο περιβάλλον φορτίζονται αρνητικά ενώ αντίθετα, τα σωματίδια  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  φορτίζονται θετικά [40-43].

Από τη μελέτη της σχέσης μεταξύ των **επιφανειακών ιδιοτήτων** των σωματιδίων και του ποσοστού ενσωμάτωσης διαπιστώθηκε ότι, ο εγκλεισμός σωματιδίων στις μεταλλικές μήτρες εξαρτάται σημαντικά από την υδροφιλικότητα / υδροφοβικότητα που παρουσιάζουν καθώς η ιδιότητά τους αυτή καθορίζει τις επιφανειακές δυνάμεις, οι οποίες ασκούνται μεταξύ σωματιδίων και ηλεκτροδίου [44]. Για παράδειγμα, τα οξείδια ως υδρόφιλα παρουσιάζουν δυσκολία συναπόθεσης, η οποία αποδίδεται στην παρουσία μιας στοιβάδας ενυδάτωσης στην επιφάνειά τους και η οποία εμποδίζει τα σωματίδια να αποκτήσουν «πραγματική» επαφή με το ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται μεταξύ τους ένα διάκενο [46-47]. Έτσι κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, ιόντα μετάλλου διαχέονται στο κενό αυτό και ανάγονται στην κάθοδο, κάτω από το σωματίδιο με αποτέλεσμα τα σωματίδια να «ανασηκώνονται» αντί να εγκλεισθούν στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, γνωστό και ως φαινόμενο «riding».

Αντίστοιχα, σημαντικό ρόλο στη δυνατότητα εγκλεισμού των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα παίζει και η **επιφανειακή φόρτιση**. Σωματίδια με δραστικότερη επιφάνεια ως προς την προσρόφηση ιόντων από το λουτρό, αποτίθενται με μεγαλύτερη ευκολία μιας και παρουσιάζουν αυξημένες μοριακές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Διατηρούνται ευκολότερα σε αιώρηση εξαιτίας της μεταξύ τους άπωσης και δεν συσσωματώνονται, ενώ η θετική επιφανειακή φόρτιση προάγει τη συναπόθεση, αφού τα θετικά φορτισμένα σωματίδια

έλκονται από την κάθοδο και συναποτίθενται ικανοποιητικά. [48]. Ποσοτικά, η επιφανειακή φόρτιση μετράται μέσω του δυναμικού ζ (ζ-potential). Όταν το ζ είναι αρνητικό η ενσωμάτωση είναι μικρή, εμποδίζεται όταν είναι μηδέν, και είναι μεγάλη όταν το ζ είναι θετικό.

Για την επίδραση του *σχήματος* σωματιδίων στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων δεν έχουν αναφραθεί στη βιβλιογραφία συστηματικές μελέτες. Ωστόσο, το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει την προσρόφηση ιόντων στην επιφάνειά τους και επομένως επηρεάζονται τόσο η σταθερότητα του εναιωρήματος στο λουτρό όσο και οι αλληλεπιδράσεις με την αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα.

### 3.1.2.2 Επίδραση της σύνθεσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού

Έχει διαπιστωθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες ότι, διαφορετικά είδη λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης για το ίδιο είδος σωματιδίων, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη. Οι Brandes και Goldthorpe παρατήρησαν ότι τα σωματίδια αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) είναι δυνατό να συναποτεθούν από ηλεκτρολυτικά λουτρά νικελίου (Ni) και χαλκού (Cu), όχι όμως και από το λουτρό του χρωμίου (Cr) [12]. Αντίστοιχα τα μικροσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου ( $\mu\text{SiC}$ ) μπορούν να αποτεθούν από λουτρά τόσο θεικού όσο και πυροφωσφορικού χαλκού, ενώ τα νάνοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου ( $n\text{SiC}$ ) είναι αδύνατο να αποτεθούν από ηλεκτρολυτικό λουτρό θεικού χαλκού. Μια εξήγηση για το φαινόμενο αυτό ήρθε από την ομάδα των Dablé et al., η οποία έδειξε ότι σε μέσο όξινο περιβάλλον ( $\text{pH} < 3$ ), περιβάλλον που συναντάται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό θεικού χαλκού, τα σωματίδια SiC φορτίζονται θετικά με απορρόφηση πρωτονίων και ως εκ τούτου, κοντά στην κάθοδο, τα πρωτόνια προσροφώνται για να σχηματίσουν υδρογόνο. Ο σχηματισμός υδρογόνου στην επιφάνεια εμποδίζει τελικά την συναπόθεση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα [49].

Έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη οργανικών ή ανόργανων ουσιών στα λουτρά επιμετάλλωσης επιδρά καταλυτικά, τόσο στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, όσο και στην πραγματοποίηση ή μη της ενσωμάτωσης του ενισχυτικού υλικού στη μεταλλική μήτρα. Ανάλογα με το εκάστοτε σύστημα η παρουσία προσθέτων δρα με διαφορετικό μηχανισμό, σε γενικές γραμμές όμως αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης [12]. Η χρήση τους είναι απαραίτητη ειδικά στην περίπτωση υδρόφοβων σωματιδίων (π.χ. PTFE,  $\text{MoS}_2$ ) για αύξηση της διαβροχής τους από το λουτρό. Η προσρόφηση των επιφανειοδραστικών ουσιών στην επιφάνεια των σωματιδίων αλλάζει επίσης το επιφανειακό

τους φορτίο. Γενικά, τα κατιονικά επιφανειοδραστικά φορτίζουν θετικά τα σωματίδια και αυξάνουν την ταχύτητα συναπόθεσής τους. Αντίθετα, τα ανιονικά επιφανειοδραστικά φορτίζουν αρνητικά τα σωματίδια, όμως συμβάλλουν στην καταστολή του σχηματισμού «σκασιμάτων»-pittings που δημιουργούνται παρουσία υδρογόνου. Καθώς το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων βοηθά στη ηλεκτροφορητική μεταφορά στη κάθοδο, η επιφανειοδραστική ουσία πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά.

### **3.1.2.2.1 Επίδραση παρουσίας οργανικών και ανόργανων προσθέτων**

Έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μικρές συγκεντρώσεις, επιδρά σημαντικά στη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης [50,51] και κατά συνέπεια στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως στη μορφολογία της επιφάνειάς τους, στη στιλπνότητά τους καθώς και σε άλλες ιδιότητες επιφάνειας όπως στη σκληρότητα, στην αντοχή στην τριβή και στη διάβρωση καθώς και στην ελάττωση των εσωτερικών τάσεων. [52-55]. Ο μηχανισμός δράσης των προσθέτων, αποτέλεσε για δεκαετίες αντικείμενο συστηματικής επιστημονικής έρευνας, παρόλα αυτά για ορισμένα συστήματα παραμένει μέχρι και σήμερα αδιευκρίνιστος. Οι περισσότερες θεωρίες ερμηνείας συγκλίνουν στην άποψη ότι τα πρόσθετα προσροφώνται επάνω στη μεταλλική επιφάνεια, όπου παρεμποδίζουν την ανάπτυξη του αποθέματος είτε επικαλύπτοντας τα ενεργά κέντρα της απόθεσης είτε δημιουργώντας σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Τα οργανικά πρόσθετα ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τις μεταβολές τις οποίες επιφέρουν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων [56]:

- *στιλβωτικές ουσίες* (brighteners), που σκοπό έχουν την παρασκευή μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων μέσου μεγέθους μικρότερου από το μήκος κύματος του ορατού φωτός (π.χ. 0.4 μm) με συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό.
- *λειαντικές* (levelers) που ως σκοπό έχουν την ομαλοποίηση της επιφάνειας των αποθεμάτων, και
- *διαβρέκτες* (wetting agents), οι οποίοι προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με στόχο την αποφυγή εμφάνισης βελονισμών στην επιφάνεια του αποθέματος λόγω της έντονης έκλυσης υδρογόνου

Τις τελευταίες δεκαετίες, πολλές ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιούν συστηματικά οργανικές επιφανειοδραστικές ουσίες, με σκοπό την καλύτερη διασπορά ενισχυτικών μέσων



όπως κεραμικών νανοσωματιδίων [57-60] ή νανοσωλήνων άνθρακα [61-65] στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και κατ' επέκταση στο σύνθετο ηλεκτροαπόθεμα.

Τόσο η κατανομή και όσο και το ποσοστό εγκλεισμού των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις μηχανικές και μαγνητικές ιδιότητες καθώς και στην αντίσταση στη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων [66]. Ωστόσο, τα νανοσωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται με αποτέλεσμα να προκύπτουν σύνθετα αποθέματα με μειωμένες ιδιότητες [58,66]. Επομένως, η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και η ομοιόμορφη, μη συσσωματωμένη, κατανομή τους στο σύνθετο απόθεμα αποτελούν απαραίτητες προϋποθέσεις για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων.

Τα *επιφανειοδραστικά πρόσθετα* διακρίνονται σε *ιονικά, ανιονικά και μη ιονικά πρόσθετα*. Όσο αναφορά στον μηχανισμό δράσης τους, από ενδελεχείς μελέτες προκύπτει ότι απορροφώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα οι απωθητικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων να αυξάνονται, μειώνοντας έτσι τα φαινόμενα συσσωμάτωσης [58]. Η προσθήκη των επιφανειοδραστικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αλλάζει το δυναμικό πόλωσης στην κάθοδο [67] και μεταβάλλει τον ρυθμό ανάπτυξης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου, την στιλπνότητα και την πρόσφυση του αποθέματος. Επιπλέον, μειώνεται η επιφανειακή τάση του λουτρού, με αποτέλεσμα να παράγονται μικρότερες φυσαλίδες υδρογόνου, να αποφεύγεται το φαινόμενο του «σκασίματος» (pitting) στην επιφάνεια των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων και να αυξάνεται η απόδοση ρεύματος [66]. Η αύξηση της συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα συνδέεται με τις τροποποιήσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των εκάστοτε ενισχυτικών σωματιδίων και προκαλούνται από τα προσροφημένα ιόντα ή τα επιφανειοδραστικά μόρια. Αυτή η προσρόφιση προάγει την ηλεκτροφορητική μετακίνηση του σωματιδίου προς την κάθοδο και γίνεται πιο έντονη εάν το μέγεθος των σωματιδίων είναι σε νανοκλίμακα [68].

Για παράδειγμα, στην περίπτωση των κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών (CTAB, HPB, κ.ά.), φαίνεται να αυξάνεται το ποσοστό εγκλεισμού των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα με αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο πιθανόν να οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό μορίων που μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, ενισχύοντας το επιφανειακό τους φορτίο και οδηγώντας έτσι, σε ισχυρότερη έλξη τους στην επιφάνεια της καθόδου [69].

Θα πρέπει βέβαια να επισημανθεί ότι μεγάλη συγκέντρωση επιφανειοδραστικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της επιφάνειας της καθόδου και αύξηση της ευθραυστότητας των παραγόμενων αποθεμάτων [70].

Οι Li Chen et al. παρατήρησαν ότι η προσθήκη του κατιονικού επιφανειοδραστικού βρωμιούχο εξαδεκυλοπυριδινίου- HPB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού  $\zeta$  των κεραμικών νανοσωματιδίων αλούμινας ( $Al_2O_3$ ), την ενίσχυση της συναπόθεσης και επομένως την ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα νικελίου. Ως συνεπακόλουθο, με αύξηση της συγκέντρωσης του HPB έως μια βέλτιστη τιμή, παρατηρήθηκε αύξηση της αντίστασης στην τριβή [71].

Το επί τις εκατό κατ' όγκο ποσοστό των σωματιδίων πυριτίου του άνθρακα (SiC) στη μεταλλική μήτρα νικελίου, αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του κατιονικού επιφανειοδραστικού βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB), όπως έδειξε η έρευνα των F. Kılıc et al.[72].

Μελετώντας την επίδραση της συγκέντρωσης του ανιονικού πρόσθετου *δωδεκυλοθειικό νάτριο* –SDS, οι Marzieh Sabri et al. [58] παρατήρησαν ότι, με αύξηση της συγκέντρωσης του πρόσθετου μέχρι ένα βέλτιστο επίπεδο ( $125 \text{ mg l}^{-1}$ ), τα ποσοστά εγκλεισμού των νανοσωματιδίων αλούμινας αυξήθηκαν, με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη μικροσκληρότητα και αντοχή σε διάβρωση. Οι S.M. Lari Baghal et al. απέδειξαν ότι αύξηση της συγκέντρωσης του SDS, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του επιφανειακού φορτίου, της συγκέντρωσης των προσροφημένων μεταλλικών ιόντων, της δυνατότητας διασποράς και τελικά, την αύξηση της συναπόθεσης των κεραμικών σωματιδίων στο απόθεμα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση της μικρο-σκληρότητας, της απόδοσης ρεύματος καθώς και της αντοχής εφελκυσμού των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων νικελίου-κοβαλτίου-πυριτίου του άνθρακα (Ni-Co-SiC). Η ολκιμότητα των αποθεμάτων αυξήθηκε λόγω της βελτιωμένης, ομοιόμορφης κατανομής των κεραμικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και της βελτίωσης της μικροδομής. [59]. Παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, τόσο οι τιμές της μικροσκληρότητας όσο και οι τιμές της αντίστασης στην τριβή των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου-βολφραμίου (Ni-WC), παρουσίασαν αύξηση σύμφωνα με τους M. Kartal et al. [73]. Οι Ghulam Yasin et al. μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του SDS στην ηλεκτροχημική συναπόθεση νικελίου-γραφενίου και αναφέρουν ότι το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης άνθρακα καθώς και οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων, οφείλονται στη μέγιστη συγκέντρωση του SDS στον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον,

λόγω της ομοιόμορφης κατανομής του γραφενίου στη μεταλλική μήτρα παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση [74].

Εντούτοις, στο αρχικό στάδιο της πόλωσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η εναπόθεση ιόντων νικελίου φαίνεται να αναστέλλεται από την παρουσία του SDS που απορροφάται στην κάθοδο. Έπειτα όμως από την εκρόφιση, προάγεται η μείωση των κατιόντων του νικελίου ( $\text{Ni}^{+2}$ ) και μειώνονται οι τιμές πόλωσης της καθόδου, λόγω της πιθανής βελτίωσης της ικανότητας διαβροχής των ηλεκτρολυτών [60].

Στην περίπτωση που το ενισχυτικό μέσο είναι νανοσωλήνες άνθρακα, η αποτελεσματική διασπορά τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι μείζονος σημασίας τόσο για το ποσοστό εγκλεισμού όσο και για την ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωλήνων στο τελικό, σύνθετο απόθεμα. Σε υδατικό περιβάλλον, οι νανοσωλήνες άνθρακα τείνουν να συσσωματώνονται λόγω των έντονων ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους, αλλά και λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας τους [75].

Μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται από πολλές ερευνητικές ομάδες για τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα και την αποφυγή συσσωματώσεων, είναι η χρήση των επιφανειοδραστικών πρόσθετων. Στη βιβλιογραφία και για την περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης, αναφέρονται τόσο η χρήση κατιονικών (CTAB) [63,76] όσο και η χρήση ανιονικών επιφανειοδραστικών (SDS) [63,77-80]. Παρουσία επιφανειοδραστικών πρόσθετων, η επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα ενεργοποιείται και φορτίζεται είτε αρνητικά είτε θετικά, ανάλογα με το εκάστοτε πρόσθετο που χρησιμοποιείται, χωρίς να επηρεάζονται οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός όμως των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία πρόσθετων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [81].

Οι Chao et al. μελέτησαν την επίδραση τόσο του κατιονικού CTAB, όσο και του ανιονικού επιφανειοδραστικού SDS στις ιδιότητες σύνθετων αποθεμάτων νικελίου με ενίσχυση νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs). Παρατήρησαν ότι και στις δύο περιπτώσεις τα παραγόμενα σύνθετα αποθέματα εμφάνισαν ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, αλλά και μεγαλύτερη αντίσταση διάβρωσης. Επιπλέον, η παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μετέβαλλε τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό από (111) σε μεικτό προσανατολισμό (111) και (200) [63]. Η επίδραση του ανιονικού SDS στο σύνθετο απόθεμα νικελίου-φωσφόρου-νανοσωλήνων άνθρακα, μελετήθηκε από τους Zerebidaki et al.. Κατέδειξαν ότι η καλή κατανομή και η ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στο παραγόμενο, σύνθετο απόθεμα, που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικροσκληρότητας και τη

μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση, επιτεύχθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [82].

*Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας SDS στη μορφολογία, τη δομή αλλά και τις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες τόσο των απλών αποθεμάτων νικελίου όσο και των σύνθετων επικαλύψεων.*

### 3.1.2.3 Επίδραση των συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης

Σημαντική επίδραση στη διαδικασία της συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα έχει **η πυκνότητα του ρεύματος** της απόθεσης. Μεταξύ άλλων, οι Banovik et al. μελέτησαν τη συναπόθεση σωματιδίων  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  μεγέθους 600-800 nm σε μήτρα νικελίου Νί από σουλφαμικό ηλεκτρολυτικό λουτρό και διαπίστωσαν ότι αύξηση της πυκνότητας ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα μια πιο τραχιά μορφολογία επιφάνειας και μικρότερη ποσότητα ενσωματωμένων σωματιδίων [83]. Βέβαια, η ίδια η πυκνότητα του ρεύματος επηρεάζεται επίσης από την παρουσία σωματιδίων, εάν η εναπόθεση γίνεται υπό ποντεσιοστατικές συνθήκες [28]. Η παρουσία σωματιδίων στην επιφάνεια της καθόδου προκαλεί την αποπόλωση της καθόδου και οδηγεί σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος από το αντίστοιχο δυναμικό καθόδου. Γενικότερα έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μείωση του ποσοστού εγκλεισμού των σωματιδίων στη μήτρα [84]. Ο ρυθμός ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος και τον χρόνο που τα σωματίδια παραμένουν στην καθοδική επιφάνεια πριν εγκλειστούν στο μέταλλο. Έχει διαπιστωθεί ότι για τον εγκλωβισμό ενός σωματιδίου σφαιρικού σχήματος αρκεί η ανάπτυξη του μεταλλικού αποθέματος γύρω από αυτό κατά ένα ποσοστό 50% της διαμέτρου του, ενώ στην περίπτωση των συσσωματωμάτων, η πιθανότητα να εγκλειστεί στο απόθεμα ένα σωματίδιο του συσσωματώματος οδηγεί στην συναπόθεση ολόκληρου του συσσωματώματος [85].

Έχει αποδειχθεί ότι η **εφαρμογή παλμικού ρεύματος** βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, παράγοντας αποθέματα με ομοιόμορφη κατανομή και αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα σε σχέση με το συνεχές. Οι Gyftou et al. συγκρίναν αποθέματα νικελίου-νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (Ni / nSiC) που παρασκευάστηκαν τόσο υπό συνεχές ρεύμα (DC) όσο και υπό παλμικό ρεύμα (PC) για κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης ίσο με 10%, 50% και 90%. Διαπίστωσαν ότι τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος (PC) είχαν υψηλότερο ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων σε σύγκριση με εκείνα που

παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC). Η δε μείωση του κύκλου φόρτισης- εκφόρτισης οδήγησε σε περεταίρω αύξηση του ποσοστού αυτού [86].

Έχει διαπιστωθεί ότι η φύση και το μέγεθος της επιφανειακής φόρτισης των αμφοτερικών οξειδίων, όπως τα  $Al_2O_3$  και  $TiO_2$ , όταν βρεθούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εξαρτάται από την τιμή του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού: σε όξινα διαλύματα τα σωματίδια αυτά φορτίζονται θετικά, ενώ σε βασικά αρνητικά. Έτσι για τη μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης, η τιμή **pH** του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας. Ιδιαίτερα για τις σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου έχει διαπιστωθεί ότι, η συναπόθεση στερεών σωματιδίων ευνοείται σε  $pH > 2$ . Βέβαια, η συμπεριφορά κάθε συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των σωματιδίων [20,87].

Με την επιλογή των κατάλληλων *υδροδυναμικών συνθηκών* επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της αιώρησης και η ελαχιστοποίηση της συσσωμάτωσης και καταβύθισης των σωματιδίων στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ παράλληλα τα σωματίδια φτάνουν ευκολότερα από τον κύριο όγκο του λουτρού στην επιφάνεια της καθόδου για να αποτεθούν, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στις περισσότερες περιπτώσεις. Ισχυρή όμως ανάδευση του λουτρού μπορεί τελικά να οδηγήσει σε μείωση των αποτιθέμενων σωματιδίων, αφού τα σωματίδια απομακρύνονται από την κάθοδο πριν προλάβουν να ενσωματωθούν [11,88]. Σε εργαστηριακή κλίμακα, τα πιο κοινά συστήματα ανάδευσης που χρησιμοποιούνται είναι μαγνητικός αναδευτήρας, αναδευτήρας με πτερύγια, περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου και ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου κυλίνδρου. Από αυτά, εκείνα που επιτρέπουν τον συστηματικό έλεγχο των υδροδυναμικών συνθηκών είναι ο περιστρεφόμενος δίσκος και το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο κυλίνδρου [31].

Ένα άλλο σύστημα, που χρησιμοποιείται συχνά τα τελευταία χρόνια από τις ερευνητικές ομάδες, κυρίως για τη διασπορά των σωματιδίων είναι οι υπέρηχοι. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η εφαρμογή υπερήχων σε σύνθετη ηλεκτροαπόθεση μπορεί να αποφέρει πολλά οφέλη, τόσο για τη βελτίωση της διασποράς και την αποσυσσωμάτωση των σωματιδίων στο λουτρό επιμετάλλωσης, όσο και της διασποράς των σωματιδίων στο τελικό σύνθετο απόθεμα, αφού αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης και βελτιώνεται η μικροδομή των επικαλύψεων [89]. Οι υπέρηχοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε πριν είτε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης. Η αποτελεσματικότητα της χρήσης υπερήχων για την αποφυγή συσσωματωμάτων αποδείχθηκε από τους García-Lecina et al. Με ολιγόλεπτη εφαρμογή υπερήχων πριν την ηλεκτροαπόθεση, επιτεύχθηκε μια σημαντικά καλύτερη κατανομή μεγέθους με μικρότερα συσσωματωμένα σωματίδια κατά την εναπόθεση νανοσωματιδίων

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από ένα λουτρό επιμετάλλωσης τύπου Watts [90]. Η εφαρμογή υπερήχων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης οδήγησε σε πιο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μείωση όμως του ποσοστού των συναποτιθέμενων σωματιδίων στη μήτρα νικελίου, όπως έδειξαν οι Qu et al.[91].

Τέλος, φαίνεται ότι το ποσοστό συναπόθεσης δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις εκάστοτε τιμές της **θερμοκρασίας** του λουτρού. Η βέλτιστη θερμοκρασία λουτρού για σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου, έχει βρεθεί ότι είναι μεταξύ 50° – 60°C, ενώ οι μεταβολές της μέσα σε αυτό το εύρος, έχουν αμελητέα επίδραση στο ποσοστό της συναπόθεσης σωματιδίων [36, 92, 93].

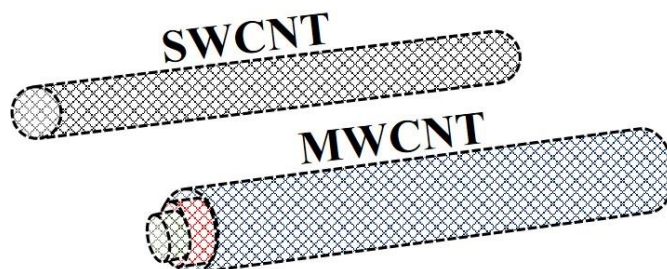
### **3.2 Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων MWCNTs.**

#### **3.2.1 Ιδιότητες σωματιδίων MWCNTs.**

Η επανάσταση της έρευνας στον τομέα του άνθρακα, ήρθε με την ανακάλυψη *νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs)* το 1991 από τον S.Iijima [94]. Αν και οι πρώτοι νανοσωλήνες άνθρακα CNTs θα μπορούσαν να έχουν συντεθεί το 1960 από τον Bacon [95], χρειάστηκε η μεγαλοφυΐα του Iijima για να συνειδητοποιήσουν ότι οι σωλήνες μπορούσαν να κατασκευαστούν με κύλιση φύλλων γραφενίου. Επανάλαβε το πείραμα που χρησιμοποιήθηκε για μαζική παραγωγή του C<sub>60</sub>, δηλαδή την εξάτμιση των ηλεκτροδίων γραφίτη με τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου με μερική ατμόσφαιρα ηλίου, με τη μόνη διαφορά ότι αντί να εξετάσει τη σχηματιζόμενη αιθάλη, μελέτησε το υλικό της εναπόθεσης που δημιουργούνταν κατά τη διάρκεια του πειράματος επάνω στην κάθοδο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης υψηλής ευκρίνειας (TEM). Αυτές οι μελέτες έδειξαν την ύπαρξη σωλήνων αποτελούμενων από 2 έως 50 ομόκεντρους κυλίνδρους (*νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων MWCNT*), το μήκος των οποίων ήταν περίπου 1 μm, ενώ ο μικρότερος κύλινδρος είχε διάμετρο 2.2 nm. Δύο χρόνια αργότερα, το 1993, ο ίδιος ερευνητής τροποποιώντας τη μέθοδο παραγωγής, χρησιμοποιώντας, δηλαδή, ηλεκτρόδια γραφίτη-σιδήρου σε μερική ατμόσφαιρα μεθανίου-αργού, παρατήρησε με TEM τον σχηματισμό νανοσωλήνων του άνθρακα απλού- μονού τοιχώματος (SWCNT) με μέση διάμετρο 1.4 nm [94].

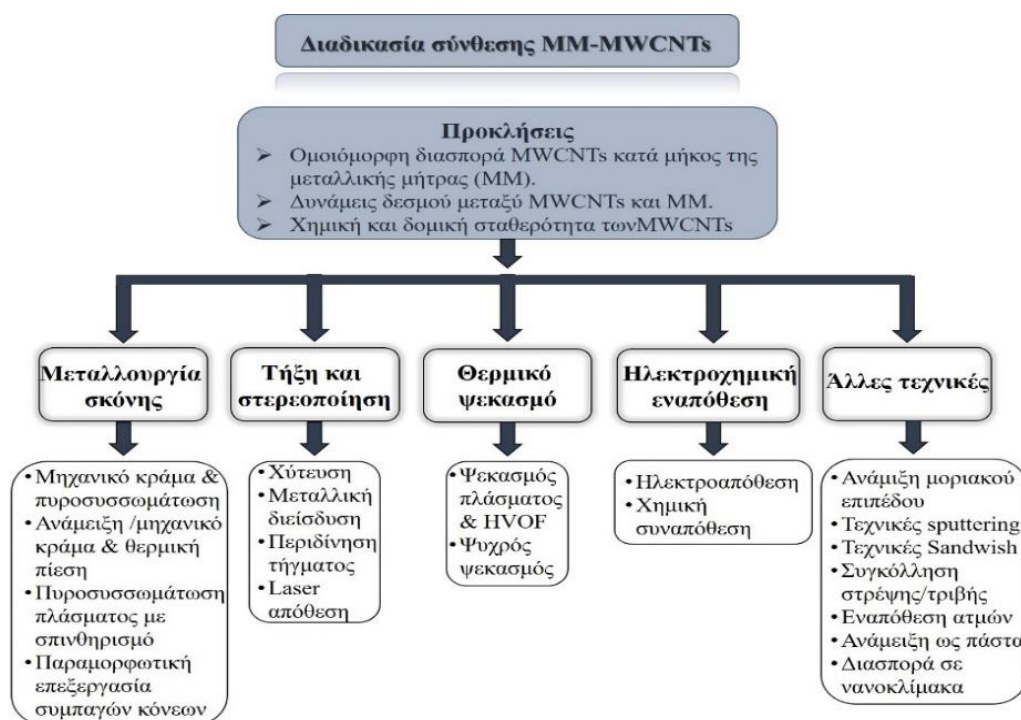
Ένας σωλήνας άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) παρασκευάζεται από πολλούς νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), διατεταγμένους με ομόκεντρο

τρόπο (βλέπε Σχήμα 3.3). Πειράματα και προσομοιώσεις έχουν δείξει ότι τα MWCNTs έχουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σχέση με τις ίνες άνθρακα όπως για παράδειγμα ακαμψία της τάξης των 1000 GPa, αντοχή ίση με 100 GPa [96-100] και θερμική αγωγιμότητα έως  $6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [101,102]. Αυτές οι εξαιρετικές ιδιότητες των MWCNTs είναι που οδήγησαν στη χρήση τους ως ενισχυτικό μέσο τόσο σε πολυμερικές όσο και σε μεταλλικές μήτρες.



**Σχήμα 3. 3:** Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) και πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT).

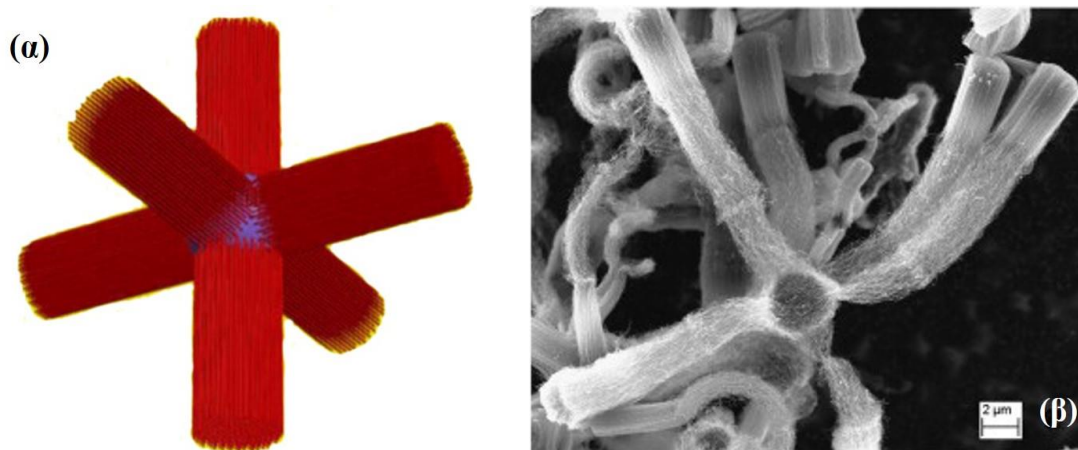
Οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων ενισχυμένων με MWCNTs παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.



**Σχήμα 3. 4:** Βασικές τεχνικές παρασκευής σύνθετων MM-MWCNTs.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, τα υβριδικά σωματίδια των MWCNTs, δηλαδή νανοσωματίδια MWCNTs που έχουν αναπτυχθεί επάνω σε κεραμικά μικροσωματίδια (π.χ. αλούμινα-  $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ , καρβίδιο του πυριτίου- $\mu\text{-SiC}$ ) (βλέπε Σχήμα 3.5), είναι

ένας πολλά υποσχόμενος συνδυασμός αφού παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές [103], θερμικές [104] και μηχανικές [105, 106] ιδιότητες. Επιπλέον, η ανάπτυξη MWCNTs σε μη επίπεδη υποστρώματα μικρού μεγέθους, είναι μια υποσχόμενη προσέγγιση για μαζική παραγωγή σωματιδίων MWCNTs, εξαιτίας της αναλογίας επιφάνειας / όγκου [107]. Επομένως, το πλεονέκτημα της σύνθεσης MWCNTs σε τέτοιου είδους υποστρώματα είναι διττό: από τη μία επιτρέπει την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων σε μεγάλες ποσότητες για την κάλυψη των αναγκών σε βιομηχανική κλίμακα και από την άλλη οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων σύνθετων υλικών [108] (Σχ.3.5).



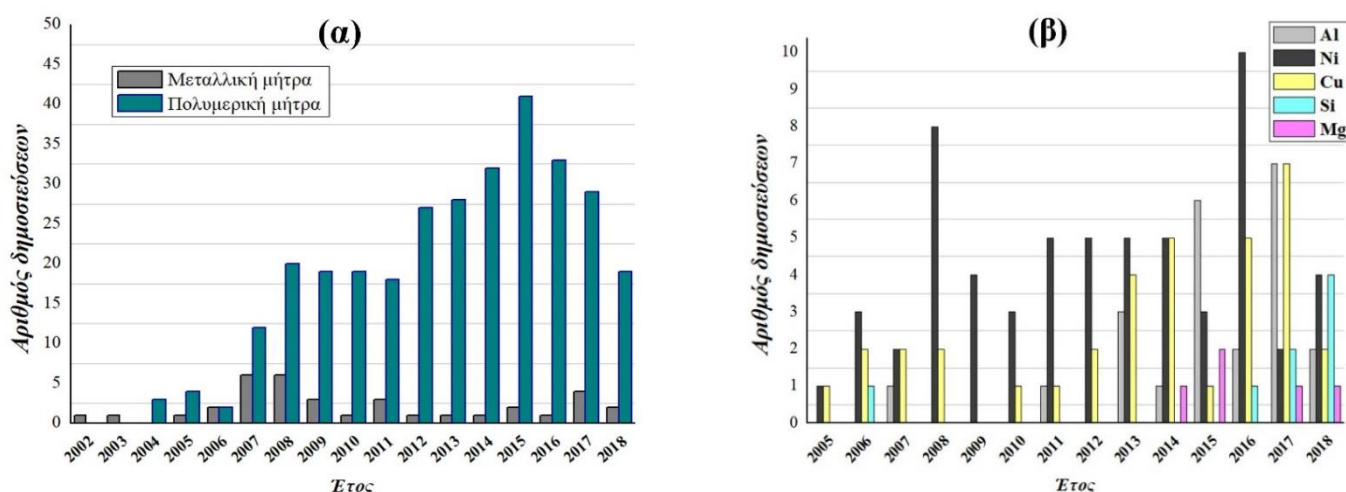
**Σχήμα 3. 5:** (α) Σχηματική αναπαράσταση MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  με ομοιόμορφα κατανεμημένα MWCNTs [108] και (β) μικροφωτογραφία SEM των MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  [110].

Τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση υβριδικών νανοσωματιδίων φαίνεται να παρουσιάζουν ενισχυμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν με ενίσχυση των μεμονωμένων σωματιδίων, αφού συνδυάζουν τις ιδιότητες του εκάστοτε υποστρώματος ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, κ.τ.λ.) με εκείνες των MWCNTs, τα οποία λόγω της ομοιόμορφης ενσωμάτωσής τους στο υπόστρωμα, φαίνεται ότι συσσωματώνονται λιγότερο. Για παράδειγμα, όταν μια μικρή ποσότητα υβριδικών σωματιδίων MWCNTs ενσωματώνεται σε πολυμερική μήτρα, τα MWCNTs τα οποία είναι καλά διατεταγμένα και προσανατολισμένα επάνω στο κεραμικό υπόστρωμα, δημιουργούν ένα δίκτυο μικρο-πυκνωτών, βελτιώνοντας έτσι τις διηλεκτρικές ιδιότητες του παραγόμενου σύνθετου [109].



### 3.2.2 Σύνθετα μεταλλικά αποθέματα με ενίσχυση νανοσωματιδίων MWCNTs.

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια πληθώρα ερευνητικών εργασιών όπου οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό μέσο, τόσο σε πολυμερικές όσο και σε μεταλλικές μήτρες. Από το Σχήμα 3.6 (α), γίνεται εμφανές ότι η πλειονότητα των ερευνητικών εργασιών αφορούν σε πολυμερική μήτρα και αυτό οφείλεται κυρίως στη σχετικά εύκολη επεξεργασία αυτού του είδους μήτρας, η οποία συχνά δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για την σταθεροποίησή της, όπως απαιτούνται για τις κεραμικές και τις μεταλλικές μήτρες. Εντυπωσιακά μικρότερος όμως είναι ο αριθμός των δημοσιεύσεων που αφορούν στην ενίσχυση μεταλλικής μήτρας με MWCNTs, ενώ η μεταλλική μήτρα του νικελίου φαίνεται να είναι μια από τις πιο διαδεδομένες και χρησιμοποιούμενες μεταλλικές μήτρες (Σχ.3.6 (β)) [111].



**Σχήμα 3. 6:** Αριθμός δημοσιεύσεων ερευνητικών εργασιών αναφορικά με (α) την επιλεγόμενη μήτρα και (β) το είδος μεταλλικής μήτρας για την χρονική περίοδο 2002-2018 όπως αυτές δίνονται από τον ιστότοπο Scopus.

Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές για την παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας – MWCNTs με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης αφορούν κυρίως σε ηλεκτρολυτικά λουτρά νικελίου (Ni) [112-129] και χαλκού (Cu) [130-133]. Τα νανοκρυσταλλικά αποθέματα νικελίου (Ni) που παρασκευάζονται με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας, αλλά και μικρότερο εφελκυσμό επιμήκυνσης σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά αποθέματα. Η ενίσχυση της μεταλλικής μήτρας νικελίου με MWCNTs, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή εφελκυσμού και υψηλές τιμές σκληρότητας, έχει μεταξύ

άλλων, ως αποτέλεσμα την περαιτέρω ενίσχυση της αντοχής στη φθορά των επιστρώσεων νικελίου (Ni).

Η πρώτη αναφορά στην ηλεκτροχημική συναπόθεση σωματιδίων MWCNTs σε μεταλλική μήτρα ήταν η ερευνητική εργασία των Chen et al. [115] οι οποίοι χρησιμοποίησαν ηλεκτρολυτικό λουτρό νικελίου με συγκέντρωση σωματιδίων MWCNTs ίση με  $2 \text{ gL}^{-1}$  και πυκνότητα ρεύματος  $15 \text{ Adm}^{-2}$ . Παρατήρησαν ότι το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος καθώς επίσης και με αύξηση του ρυθμού ανάδευσης [115,116]. Επιπλέον, εφαρμογή παλμικού ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων με πιο λεία επιφάνεια, ενώ η εφαρμογή υψηλότερης συχνότητας οδηγούσε σε περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης [126].

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι βασικός παράγοντας για την παρασκευή επικαλύψεων με ομοιογενή κατανομή ενισχυτικού υλικού στο τελικό σύνθετο απόθεμα. Αυτό όμως αποτελεί πραγματική πρόκληση, καθώς τα MWCNTs έχουν μια φυσική τάση για συσσωμάτωση λόγω των δυνάμεων Van Der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Η εφαρμογή υπερήχων καθώς και η μαγνητική ανάδευση έχουν χρησιμοποιηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες με σκοπό τη διατήρηση των σωματιδίων σε αιώρηση. Πολύ διαδεδομένη είναι και η χρήση πρόσθετων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [118,122,124] ενώ η προκατεργασία των σωματιδίων με την τεχνική της άλεσης με σφαιρίδια (ball milling) [113,116,120], καθώς και ο επιφανειακός καθαρισμός με οξέα αλλά και η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών πριν την ηλεκτροαπόθεση, φαίνεται να βελτιώνουν τη διασπορά των σωματιδίων [117,119].

Πιο συγκεκριμένα οι Guo et al. διερεύνησαν την επίδραση των επιφανειοδραστικών πρόσθετων δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS) και βρωμιούχου κετυλ-τριμεθυλ-αμμώνιου (CTAB) τόσο στις μικροδομές και όσο και στις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Ni-MWNTs. Παρατήρησαν ότι παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μειωνόταν το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, ενώ αντίθετα αυξανόταν παρουσία CTAB. Και στις δύο όμως περιπτώσεις, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου [134]. Οι Carpenter et al. τροποποίησαν αρχικά τα σωματίδια χρησιμοποιώντας SDS πριν προχωρήσουν στην ηλεκτροαπόθεση από ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watt's ( $\text{pH}=3,8$ ,  $T=55^\circ \text{ C}$ ) και υπό την επίδραση υπερήχων. Από την ερευνητική τους αυτή εργασία προκύπτει μια γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη και της πραγματικής περιεκτικότητας

σωματιδίων στις σύνθετες επικαλύψεις. Επιπλέον, με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης μπορούν να παραχθούν συμπαγείς σύνθετες επικαλύψεις με αρκετά καλή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα ακόμα και για υψηλές συγκεντρώσεις MWCNTs (π.χ. 20 gL<sup>-1</sup>) [135]. Μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων ερευνητικών εργασιών για σύνθετες επικαλύψεις Ni/MWCNTs παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3. 2 : Συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων ερευνητικών εργασιών για σύνθετες επικαλύψεις Ni/MWCNTs με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης.

| Επιστημονική ομάδα                   | Κύρια αποτελέσματα  | Πειραματικές Συνθήκες   |                                 |                                     |   | Ref.  |
|--------------------------------------|---|---|---------------------------------|-------------------------------------|---|-------|
|                                      |   | Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης   | Προκατεργασία σωματιδίων MWCNTs | Συγκέντρωση MWCNTs στο λουτρό (g/L) | Τύπος & Ποκνότητα Ρεύματος (A/dm <sup>2</sup> ) / |       |
| Farhad Daneshvar-Fatah, et al., 2014 | Αποδείχθηκε ότι παρόλο που τα MWCNTs δεν επεξεργάστηκαν με οξέα, διασκορπίστηκαν με επιτυχία στο λουτρό. Οι μηχανικές ιδιότητες και η αντοχή στη διάβρωση των νανοσύνθετων αυξήθηκαν παρόλο που το ποσοστό ενσωμάτωσης ήταν χαμηλό. | <u>Λουτρό:</u> Watts,<br><u>pH:</u> 4.6± 0.1,<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>SDS</b><br><u>Υπερήχοι:</u> όχι          | όχι                             | 0-5                                 | <b>DC</b><br>1.5-8                                | [136] |
| X.H. Chen et al., 2003               | Καλή διασπορά των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Σημαντική αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση αφού τα σωματίδια λειτουργούν ως φυσικό φράγμα με τη συμπλήρωση ρωγμών, κενών και οπών στην επιφάνεια του αποθέματος.           | <u>Λουτρό:</u><br>σουλφαμικό,<br><u>pH:</u> 4.6± 0.1,<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>CTAB</b><br><u>Υπερήχοι:</u> όχι | Επεξεργασία με οξύ              | 500                                 | <b>DC</b><br>3.4                                  | [117] |
|                                      | Η επιφανειακή τροποποίηση των MWCNTs  | <u>Λουτρό:</u> Watts,   | Επεξεργασία με                  | 10                                  | <b>DC</b>   | [137] |

|                                |   |  |                             |                     |                                |       |
|--------------------------------|---|--|-----------------------------|---------------------|--------------------------------|-------|
| C.R. Carpenter et al.,<br>2011 | αυξάνει σημαντικά τη σταθερότητα της διασποράς στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ισχυρή εφαρμογή υπερήχων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, μειώνει το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Αύξηση σκληρότητας.  | <u>pH:</u> 3.8 ± 0.1,<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>SDS</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> <b>ναι</b>                            | οξέα<br>Εφαρμογή υπερήχων   | 5                   |                                |       |
| Y.S. Jeon et al., 2008         | Ο συνδυασμός των πρόσθετων SDS–HPC, αύξησε το ποσοστό ενσωμάτωσης των MWCNTs σε σύγκριση με την επίδραση που είχε μόνο το SDS. Για συγκέντρωση των σωματιδίων ίση με 5 gL <sup>-1</sup> , το ποσοστό ενσωμάτωσης έφτασε στο μέγιστο ποσοστό. Με αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης αυξήθηκε η τάση θραύσης, υποδεικνύοντας ενδυνάμωση του σύνθετου αποθέματος.   | <u>Λουτρό:</u> Watts,<br><u>pH:</u> -,<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>saccharine, SDS, HPC</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι | Επεξεργασία με ball-milling | 0, 1, 2, 5, 10<br>4 | <b>DC</b>                      | [138] |
| Sung-Kyu KIM et al.,<br>2011   | Με αύξηση της συγκέντρωσης στο λουτρό στα 5 gL <sup>-1</sup> , αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης. Στο ίδιο αποτέλεσμα οδηγεί και η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από τα 4 στα 12 A/dm <sup>2</sup> . Οι τιμές της σκληρότητας είναι ανεξάρτητες από τις τιμές της συγκέντρωσης των MWCNTs στο λουτρό υποδηλώνοντας κακή πρόσφυση των σωματιδίων στη μήτρα. Με αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης, μειώνεται η αντίσταση στη διάβρωση λόγω μεγαλύτερου πορώδους των αποθεμάτων. | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> -,<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>saccharine, SDS, HPC</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι  | Επεξεργασία με ball-milling | 0, 1, 2, 5, 10      | <b>DC</b><br><b>PC</b><br>4-12 | [139] |
|                                | Τα σύνθετα αποθέματα ενισχυμένα με τροποποιημένα MWCNTs παρουσίασαν πιο   | <u>Λουτρό:</u> Watts   | Επεξεργασία με              | 2-20                | <b>DC</b>                      | [140] |

|                                |   |  |   |                             |           |       |
|--------------------------------|---|--|---|-----------------------------|-----------|-------|
| C.R. Carpenter et al.,<br>2011 | ομοιογενή μικροδομή, μικρότερη φθορά λόγω τριβής και μεγαλύτερη σκληρότητα σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάστηκαν με MWCNTs χωρίς τροποποίηση. Τα σωματίδια δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου.   | <u>pH:</u> 3.8,<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>SDS</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> <b>ναι</b>                          | οξέα<br>Εφαρμογή υπερήχων                   | 5                           |           |       |
| Pin-Qiang Dai et al.,<br>2008  | Τα MWCNTs ενισχύουν το απόθεμα χωρίς τα ίδια να χάνουν την ολκιμότητά τους. Η αντίσταση στην τριβή ήταν πολύ πιο μεγάλη σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα νικελίου.  | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 3,<br><u>Πρόσθετα:</u><br><b>saccharine</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι | Επεξεργασία με<br>οξέα<br>Εφαρμογή υπερήχων | 3<br>10                     | <b>DC</b> | [141] |
| C.R. Carpenter et al.,<br>2011 | Μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ni παρουσία σωματιδίων MWCNTs και περαιτέρω μείωση με αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων. Σημαντική αύξηση σκληρότητας η οποία οφείλεται κυρίως στη καλή διασπορά των MWCNTs στο απόθεμα. Προτείνεται νέα εξίσωση που συνδέει τη σκληρότητα με το κλάσμα όγκου των σωματιδίων. | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 3.8<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>SDS</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> <b>ναι</b>   | Επεξεργασία με<br>οξέα                      | 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20<br>4 | <b>DC</b> | [135] |
| Guo et al., 2008               | Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, η επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων γίνεται πιο τραχεία. Το ποσοστό ενσωμάτωσης αυξάνεται με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος έως και 8 A/dm <sup>2</sup> . Αντίστοιχα αυξάνονται η αντίσταση στη διάβρωση και η μικροσκληρότητα.  | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 4<br><u>Πρόσθετα:</u> όχι<br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι                   | Επεξεργασία με<br>οξέα<br>Εφαρμογή υπερήχων | 0.3<br>2-12                 | <b>DC</b> | [128] |

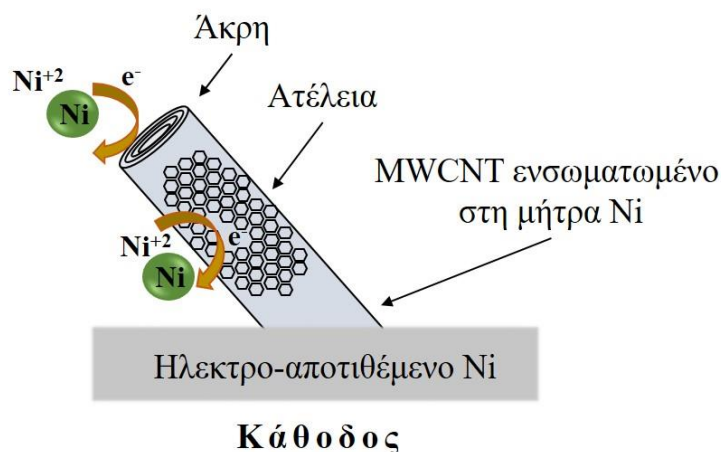
|                     |  |  |  |         |                      |       |
|---------------------|--|--|--|---------|----------------------|-------|
| Guo et al., 2008    | <p>Παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων μειώνεται ελαφρώς σε σύγκριση με την παρουσία CTAB. Για χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων προκύπτουν τραχιές επιφάνειες. Με αύξηση της συγκέντρωσης, παρουσία είτε SDS είτε CTAB, προκύπτουν αποθέματα με ομοιογενή διασπορά σωματιδίων. Και τα δύο επιφανειοδραστικά επηρεάζουν τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό και οδηγούν σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ni. Η παρουσία όμως του SDS είχε ως αποτέλεσμα αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης στη διάβρωση καθώς και καλύτερη συνοχή του σύνθετου με τη μήτρα σε αντίθεση με το CTAB.</p> | <p><u>Λουτρό:</u> Watts<br/><u>pH:</u> 4<br/><u>Πρόσθετα:</u> SDS, CTAB<br/><u>Υπέρηχοι:</u> όχι</p> | <p>Επεξεργασία με οξέα<br/>Εφαρμογή υπερήχων</p> | 0.1-0.3 | DC<br>4              | [134] |
| Borkar et al., 2011 | <p>Παρουσία σωματιδίων στο λουτρό είχε ως αποτέλεσμα τυχαίο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, μείωση του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών και μικρότερο πάχος του αποθέματος λόγω της παρεμπόδισης της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών Ni. Αυξήθηκε σημαντικά η μικροσκληρότητα καθώς και η αντίσταση στη φθορά λόγω τριβής.</p>  | <p><u>Λουτρό:</u> Watts<br/><u>pH:</u> 4<br/><u>Πρόσθετα:</u> όχι<br/><u>Υπέρηχοι:</u> όχι</p>       | <p>Επεξεργασία με οξέα<br/>Εφαρμογή υπερήχων</p> | 1       | PC<br>(v=10 Hz)<br>5 | [142] |
| Kartal et al., 2015 | <p>Σημαντική μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Ni και αυξημένες τιμές μικροσκληρότητας, παρουσία MWCNTs. Οι βέλτιστες συνθήκες φαίνεται να είναι η εφαρμογή</p>   | <p><u>Λουτρό:</u> Watts<br/><u>pH:</u> 5</p>   | <p>Επεξεργασία με οξέα</p>                       | 4       | PC<br>(v=100 Hz)     | [143] |

|                        |   |  |  |         |                          |       |
|------------------------|---|--|--|---------|--------------------------|-------|
|                        | πυκνότητας ρεύματος 5 A/dm <sup>2</sup> σε συνδυασμό με 4 gL <sup>-1</sup> MWCNTs.  | <u>Πρόσθετα:</u> όχι<br><u>Υπερήχοι:</u> όχι   |  |         | 1.5, 3, 4.5, 6           |       |
| Hatipoglu et al., 2016 | Παρουσία MWCNTs μεταβάλλει τη μορφολογία των κρυστάλλων του Ni από πυραμιδική σε σφαιρική λόγω αλλαγών κατά την πυρήνωση και την ανάπτυξη. Αυξήθηκε η τιμή της μικροσκληρότητας, ενώ περαιτέρω αύξηση παρατηρήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων. Με αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης μειώνεται ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς, και οφείλεται στη γραφίτωση των επιφανειακών στρωμάτων του αποθέματος και τον σχηματισμό NiO στις ολισθαίνουσες επιφάνειες. | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 5<br><u>Πρόσθετα:</u> SDS<br><u>Υπερήχοι:</u> όχι | Επεξεργασία με οξέα<br>Εφαρμογή υπερήχων | 1, 2, 4 | PC<br>(ν=100 Hz)<br>0.03 | [144] |



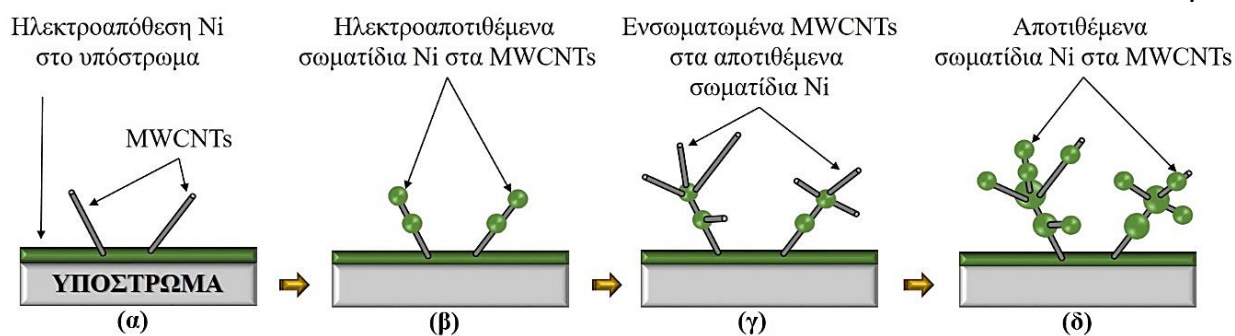
### 3.2.3 Μηχανισμός συναπόθεσης MWCNTs και μηχανισμός επιφανειοδραστικών.

Ένας μηχανισμός της συναπόθεσης σωματιδίων MWCNTs προτάθηκε από τους Arai et al. [118], σύμφωνα με τον οποίο επειδή τα MWCNTs έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, το Ni ηλεκτροαποτίθεται τόσο στη μήτρα όσο και στα σωματίδια. Όσο η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης είναι σε εξέλιξη, τα ηλεκτροαποτιθέμενα σωματίδια του Ni γύρω από τα MWCNTs αναπτύσσονται, με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση τελικά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Οι κρύσταλλοι του Ni δηλαδή φαίνεται να αναπτύσσονται κατά προτίμηση στις περιοχές όπου τα MWCNTs εμφανίζουν ατέλειες δομής στην εξωτερική τους επιφάνεια, έως ότου τους περιβάλλουν ολοκληρωτικά (Σχ.3.6). Μάλιστα, αυτή η μορφολογία των σωματιδίων με την απόθεση Ni γύρω από αυτά είναι ιδιότυπη και αποκαλείται «skewered dumpling», όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



**Σχήμα 3. 7:** Σχηματική αναπαράσταση της εκλεκτικής απόθεσης του Ni σε σωματίδιο MWCNT.

Στο ίδιο συμπέρασμα όμως κατέληξαν και οι Kartal et al., οι οποίοι με εφαρμογή παλμικού ρεύματος (PC) παρατήρησαν μια σφαιρική ανάπτυξη των κρυστάλλων του Ni σε αντίθεση με την κλασσική πυραμιδική, η οποία αποδίδεται στη μείωση των ιόντων Ni σε περιοχές της επιφάνειας των MWCNTs όπου παρατηρούνται ατέλειες δομής λόγω της χημικής προκατεργασίας. Η πυρηνο-γένεση των σφαιρικών κρυστάλλων Ni επάνω στα MWCNTs έχει ως αποτέλεσμα μια δομή "τύπου περιδέλαιου" τη λεγόμενη «necklace-like structure», όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8 [143].



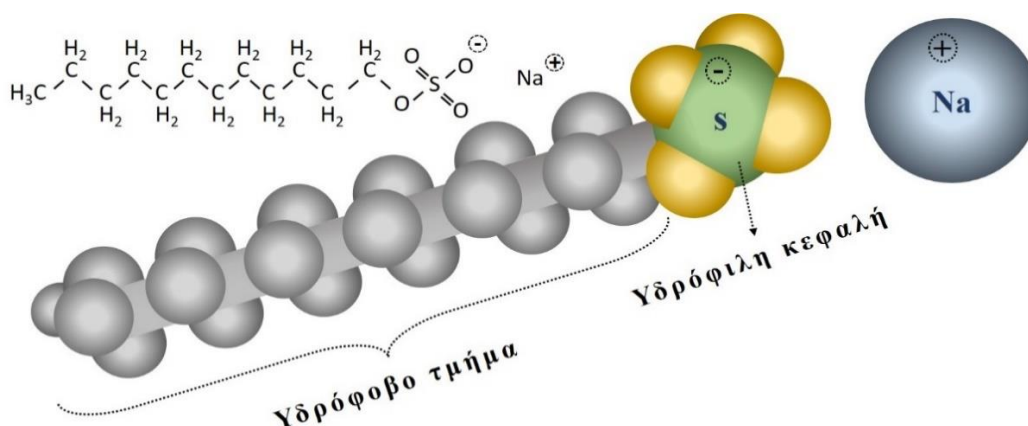
**Σχήμα 3. 8:** Σχηματική αναπαράσταση της συναπόθεσης Ni - MWCNTs (α) Τα MWCNTs ενσωματώνονται στο αποτιθέμενο Ni. (β) το Ni ηλεκτροαποτίθεται στα ενσωματωμένα MWCNTs καθώς και στο υπόστρωμα (γ) Τα σωματίδια Ni αναπτύσσονται ώστε να ενσωματώσουν μερικά MWCNTs (δ) Τα ηλεκτροαποτιθέμενα σωματίδια Ni στα MWCNTs, δημιουργούν την πολύπλοκη δομή *skewered dumpling*.

Από την άλλη, ένα μόριο μιας οργανικής, επιφανειοδραστικής ουσίας έχει δύο διαφορετικά άκρα, ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο. Έτσι, όταν προστίθενται μια τασιενεργή ουσία σε ένα υδατικό διάλυμα όπου αιωρείται ένα MWCNT, ο μηχανισμός που διαφαίνεται να ισχύει, είναι ο παρακάτω: τα υδρόφοβα άκρα των μορίων της μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των MWCNTs, ενώ το υδρόφιλο άκρο τους να παραμένει ελεύθερο με κατεύθυνση προς το διάλυμα. Τα επιφανειοδραστικά χρησιμοποιούνται συνήθως σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα για τη βελτίωση της διασποράς των ενισχυτικών σωματιδίων και τη διευκόλυνση της εναπόθεσης των σύνθετων επικαλύψεων. Ωστόσο, επηρεάζουν και την πόλωση των MWCNTs καθώς και τις τελικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων. Οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως το SDS, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού μπορούν να παρεμποδίσουν τη δημιουργία πόρων και να σχηματίσουν σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων [134].

Οι L. Jiang et al. προσπάθησαν να παρασκευάσουν υδατικό διάλυμα με διασπορά MWCNTs, παρουσία δωδεκυλοθειικού νατρίου (SDS) (βλέπε Σχ.3.9), με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερών ομοιογενών διαλυμάτων. Φασματο-φωτομετρικές μετρήσεις UV-vis χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό της σταθερότητας του κolloειδούς διαλύματος. Παρασκευάστηκαν σταθερά υδατικά κolloειδή διαλύματα MWCNTs με τη βοήθεια του SDS. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των MWCNTs και του υδρόφοβου τμήματος του SDS, είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερο αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια των MWCNTs και στερική άπωση, τα οποία συνεπάγονται τη βελτίωση της σταθερότητας της διασποράς των σωματιδίων. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η επιφανειοδραστική ουσία που

περιέχει μία απλή, μακρά, ευθεία υδρόφοβη αλυσίδα και ένα τερματικό υδρόφιλο άκρο, είναι κατάλληλη για τη σταθερή διασπορά των MWCNTs [145].

Από μελέτες προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση της μορφολογίας του συσσωματώματος SWCNT/SDS, διαπιστώθηκε ότι οι εγγενείς ιδιότητες κάθε μεμονωμένου επιφανειοδραστικού μορίου, όπως η ευκαμψία, παίζουν σημαντικό ρόλο για τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται τόσο μεταξύ των μορίων επιφανειοδραστικής ουσίας όσο και μεταξύ των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας με τους νανοσωλήνες άνθρακα, προκειμένου να προσδιοριστεί το ανάλογο της μορφολογίας των προσροφημένων επιφανειοδραστικών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα [146].



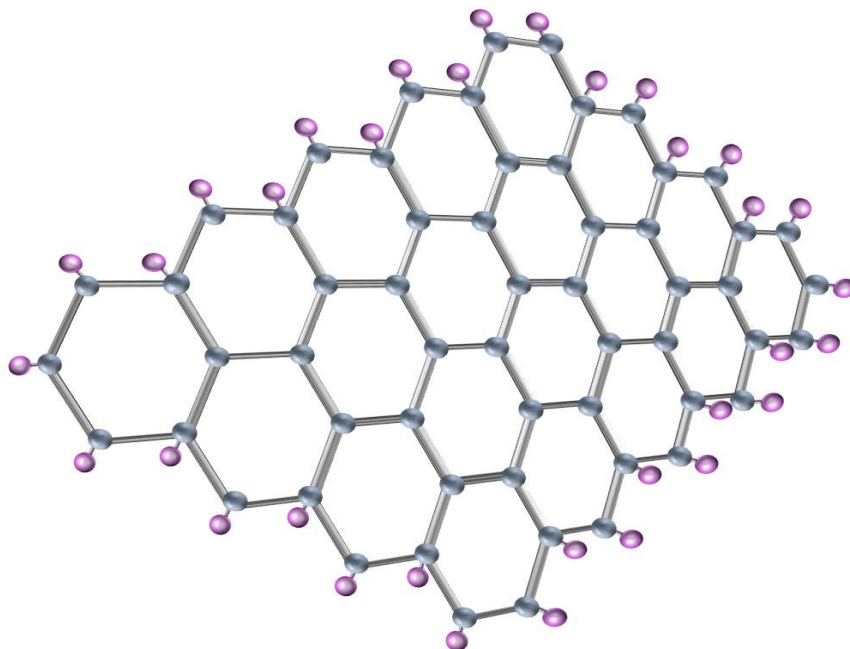
**Σχήμα 3. 9:** Σχηματική αναπαράσταση ενός μορίου *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS) και ο μοριακός του τύπος.

Επιπλέον, φαίνεται τα μόρια του SDS ότι απορροφούνται αυθόρμητα στην εξωτερική αλλά και την εσωτερική επιφάνεια του SWCNT και αυτό-συντάσσονται σε ημι-μικκυλιακές και τυχαίες μορφές [147]. Τέλος, από μελέτες με εφαρμογή της μοριακής προσομοίωσης προκύπτει ότι θα πρέπει να υπάρχει ένας ελάχιστος, επαρκής αριθμός μορίων επιφανειοδραστικού SDS ώστε ένας σωλήνας CNT να μπορεί να διασπαρεί σε υδατικό περιβάλλον, ενώ αυτό μπορεί να επιτευχθεί λόγω της ενέργειας σύνδεσης που αναπτύσσεται μεταξύ των τασιενεργών μορίων και του CNT [148].

### 3.3 Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων γραφενίου.

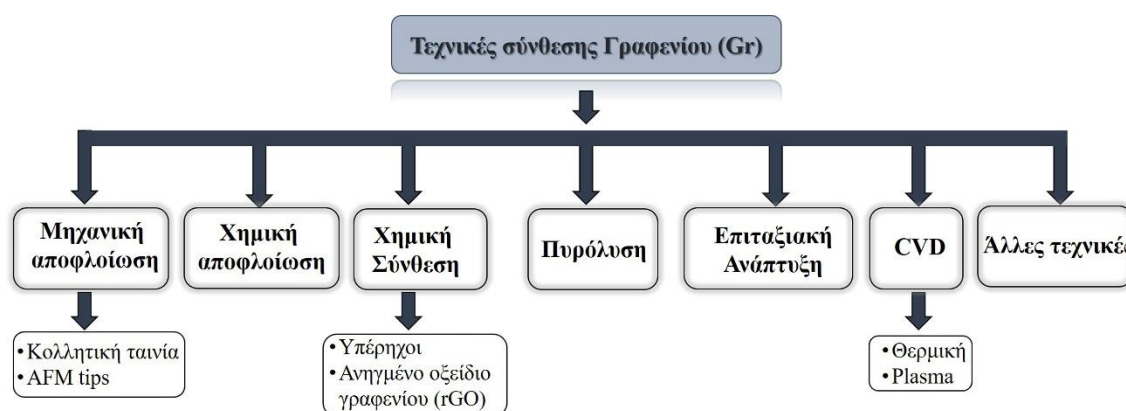
Το γραφένιο (Gr), ένα σχετικά νέο υλικό, ανακαλύφθηκε το 2004 από τους Geim et al. [149,150], είναι ένα δισδιάστατο φύλλο ατόμων άνθρακα (2D), με υβριδισμό  $sp^2$  τα οποία είναι πυκνά τοποθετημένα σε πλέγμα που θυμίζει κερήθρα (Σχ. 3.10) και στην ουσία είναι

ένας μονοστρωματικός γραφίτης. Αποτελεί τη βάση για όλα τα γραφίτικα σωματίδια, όπως τα MWCNTs, και έχει εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως αντοχή σε εφελκυσμό 130 GPa , συντελεστή Young ίσο με 1TPa, υψηλή αγωγιμότητα  $6 \times 10^5$  S/m και θερμική αγωγιμότητα  $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Οι διάφορες τεχνικές παραγωγής γραφενίου και των παραγώγων αυτού, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3. 10: Σχηματική αναπαράσταση γραφενίου.

Υπάρχουν πολύ λίγες πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων γραφενίου/Ni [151,153]. Πολύ πρόσφατα, οι Kuang et al. παρασκεύασαν σύνθετα αποθέματα γραφενίου/Ni αφού προηγουμένως είχαν χρησιμοποιήσει την τεχνική της ηλεκτροχημικής αναγωγής φύλλων οξειδίου του γραφενίου (GO) [152].



Σχήμα 3.11: Τεχνικές παραγωγής γραφενίου (Gr) και οξειδίου του γραφενίου (GO).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι παρόλες τις εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες του γραφενίου, η κακή διασπορά του σε υδατικά διαλύματα καθιστά δύσκολη τη χρήση του ως ενισχυτικό μέσο με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης. Έτσι, συχνά χρησιμοποιούνται οξείδια του γραφενίου τα οποία, θεωρητικά, συνδυάζουν τις ιδιότητες του γραφενίου με την παρουσία υδρόφιλων ομάδων και έτσι λόγω της σταθερής και καλής διασποράς τους σε υδατικά διαλύματα, η ηλεκτροαπόθεση γίνεται μια αποτελεσματική μέθοδος για την παρασκευή σύνθετων μεταλλικών αποθεμάτων ενισχυμένα με γραφένιο [152, 153]. Όμως, σχεδόν σε όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές για σύνθετα αποθέματα μετάλλου-Gr που παρασκευάζονται με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό μέσο οξείδια του γραφενίου (GO) αντί του γραφενίου (Gr), τα οποία σχηματίζουν ενώσεις με τα μεταλλικά ιόντα και στη συνέχεια ανάγονται σε μορφή μετάλλου-Gr [152,154-157]. Αυτή όμως η μέθοδος, καθιστά δύσκολο και πολύπλοκο τον έλεγχο της ποιότητας των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων. Επιπλέον το γραφένιο (Gr) που λαμβάνεται με τη διαδικασία αναγωγής οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν από την ηλεκτροαπόθεση, δεν έχει τις ίδιες ιδιότητες σε σχέση με το Gr που παράγεται με άλλες μεθόδους, εξ' αιτίας της ύπαρξης ριζών οξυγόνου και τη μη ολοκληρωμένη αναγωγή, αφού στην πραγματικότητα αυτό που προκύπτει από την αναγωγή των GO, δεν είναι γραφένιο Gr αλλά ανηγμένα οξείδια του γραφενίου (rGO) [158]. Στον Πίνακα 3.3 γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων ερευνητικών εργασιών για σύνθετες επικαλύψεις Ni/Gr.

**Πίνακας 3. 3:** Συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων ερευνητικών εργασιών για σύνθετες επικαλύψεις Ni/Gr με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης.

| Επιστημονική ομάδα         | Κύρια αποτελέσματα  | Πειραματικές Συνθήκες   |                            |                              |   | Ref.  |
|----------------------------|---|---|----------------------------|------------------------------|---|-------|
|                            |   | Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης   | Τύπος σωματιδίων γραφενίου | Συγκέντρωση στο λουτρό (g/L) | Τύπος & Πυκνότητα Ρεύματος (A/dm <sup>2</sup> ) / |       |
| Da Kuang et al., 2013      | Ανάχθηκε γραφένιο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλεκτροαπόθεσης (0,12% κ.β. γραφένιο) από οξείδιο του γραφενίου (GO) και τα ιόντα νικελίου (Ni <sup>2+</sup> ). Μεταβλήθηκε ο επικρατών εκλεκτικός προσανατολισμός από (200) σε (111). Η θερμική αγωγιμότητα βελτιώθηκε κατά 15%, ενώ η σκληρότητα ήταν 4 φορές υψηλότερη. | <u>Λουτρό:</u> Σουλφαμικό<br><u>pH:</u> 4<br><u>Πρόσθετα:</u> όχι<br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι   | GO                         | 1                            | DC<br>5   | [152] |
| Santosh Singh et al., 2018 | Η ενσωμάτωση των GO στη μεταλλική μήτρα βελτίωσε τη διαβρεκτική συμπεριφορά του σύνθετου αποθέματος, αφού βελτιώθηκε η υδροφιλικότητα. Με την επιβολή φορτίου κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής, σχηματίζεται ένα λιπαινόμενο φιλμ και έτσι παρουσιάζουν χαμηλή φθορά λόγω εκτριβής.                                      | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 3.5- 4.5<br><u>Πρόσθετα:</u> όχι<br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι | GO                         | 0.1                          | PC<br>(ν=0.1 Hz)<br>0.6-1                         | [153] |
|                            | Με αύξηση της συγκέντρωσης του Gr στο λουτρό παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της  |   |                            | 0.5, 0.25, 0.1               |   |       |

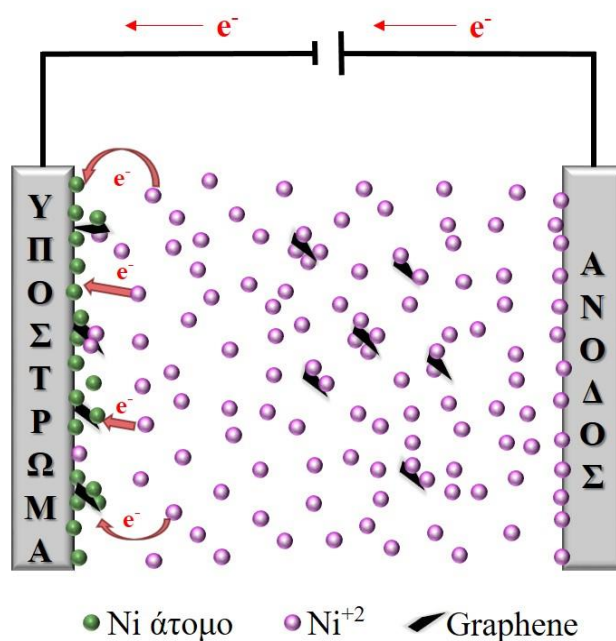
|                                 |   |  |  |   |       |
|---------------------------------|---|--|--|---|-------|
| H. Algul et al., 2015           | μικροσκληρότητας, αλλά και της αντίστασης σε φθορά λόγω τριβής με ταυτόχρονη μείωση του συντελεστή τριβής. Με αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού φθοράς αλλά και μείωση του συντελεστή εκτριβής. Φαίνεται το γραφένιο να δρα ως λιπαντικό μέσο. | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 4<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>SDS</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι  | <b>GR</b><br><br>από χημική αναγωγή οξειδίου του γραφενίου | <b>PC</b><br><br>5                      | [159] |
| C.M. Praveen Kumar et al., 2013 | Η παρουσία του γραφενίου άλλαξε τη μορφολογία των αποθεμάτων μειώνοντας το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών με ταυτόχρονη αύξηση της μικροσκληρότητας. Αυξήθηκε η αντίσταση στη διάβρωση.  | <u>Λουτρό:</u> Σουλφαμικό<br><u>pH:</u> 3<br><u>Πρόσθετα:</u> όχι<br><u>Υπέρηχοι:</u> ναι    | <b>GR</b><br><br>από χημική αναγωγή οξειδίου του γραφίτη   | 0.1<br><br><b>DC</b><br><br>1           | [157] |
| Benigna Szeptycka et al., 2016  | Η παρουσία του γραφενίου στη μεταλλική μήτρα Νί είχε ως αποτέλεσμα εσωτερικές καταπονήσεις λόγω θλίψης και καλύτερη αντοχή στη διάβρωση.  | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 4<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>GRN</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι  | <b>GR</b><br><br>iGP2                                      | 0.33, 0.55, 1<br><br><b>DC</b><br><br>4 | [160] |
| Juanjuan Chen et al., 2016      | Η παρουσία γραφενίου κατέστησε τη μορφολογία επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος πιο συμπαγή, ενώ η σκληρότητα αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης του γραφενίου. Οι βέλτιστες πειραματικές παράμετροι ήταν 60°C και 6 ώρες ηλεκτροαπόθεσης. Παρατηρήθηκε μείωση του         | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 4<br><u>Πρόσθετα:</u> <b>SDBS</b><br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι | <b>GR</b><br><br>από χημική αναγωγή οξειδίου του γραφίτη   | 0.1,0.2,0.3,0.4<br><br><b>RPC</b>       | [161] |

|                            |   |  |  |              |                      |       |
|----------------------------|---|--|--|--------------|----------------------|-------|
|                            | συντελεστή τριβής για τη μέγιστη συγκέντρωση γραφενίου 0.4 g/L.   |  |  |              |                      |       |
| Zhaodi Ren et al., 2015    | Τα σωματίδια Gr διασκορπίστηκαν ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα παρουσία SDS. Επικρατεί ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός (111) με αποτέλεσμα την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων της μεταλλικής μήτρας Ni. Το μέτρο ελαστικότητας μετρήθηκε ίσο με 240 GPa, ενώ η σκληρότητα ήταν ίση με 4.6 GPa.  | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 5<br><u>Πρόσθετα:</u> SDS<br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι     | <b>GR</b><br><br>από χημική αναγωγή οξειδίου του γραφενίου | 0.05         | <b>DC</b><br><br>1   | [162] |
| Yongsheng Liu et al., 2018 | Ενισχύθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες, η αντοχή σε εφελκυσμό και πλαστική επιμήκυνση, του σύνθετου Ni σε σύγκριση με το απλό απόθεμα, για συγκέντρωση 2ml rGO. Η μικρή συγκέντρωση rGO έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση του καθοδικού πολωμένου δυναμικού- διευκολύνει τη μεταφορά ιόντων και ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια, και παρέχει μεγάλο αριθμό πυρηνο-γένεσης, σε αντίθεση με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 4.37<br><u>Πρόσθετα:</u> SDBS<br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι | <b>rGO</b>   | 1,2,3,4,5 ml | <b>DC</b><br><br>3.5 | [163] |
| Ghulam Yasin et al., 2018  | Η μικροσκληρότητα καθώς και η αντοχή στη διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων αυξήθηκαν παρουσία 0.4 g/L rGO στο λουτρό. Επιπλέον αυξήθηκε η αντοχή σε διάβρωση.   | <u>Λουτρό:</u> Watts<br><u>pH:</u> 3-4<br><u>Πρόσθετα:</u> SDS<br><u>Υπέρηχοι:</u> όχι   | <b>rGO</b>   | 0.2, 0.4     | <b>DC</b>            | [164] |



### 3.3.1 Μηχανισμός συναπόθεσης Gr και των παραγόμενων αυτού

Οι βιβλιογραφικές αναφορές στον μηχανισμό συναπόθεσης νικελίου-γραφενίου ή νικελίου-οξειδίου του γραφενίου, είναι ελάχιστες. Οι Yongsheng Liua et al., χρησιμοποίησαν rGO ως ενισχυτικό μέσο και πρότειναν ότι κατά την ηλεκτροαπόθεση τόσο τα ιόντα του νικελίου όσο και νανοσωματίδια rGO, διαχέονται και προσκολλώνται στο υπόστρωμα του ανοξειδωτού χάλυβα, όπου τα ιόντα νικελίου δεσμεύουν ηλεκτρόνια και παράγονται άτομα νικελίου [163]. Τα προσροφημένα άτομα νικελίου ( $Ni_{ads}$ ) διαχέονται κατά μήκος της πλευρικής επιφάνειας της καθόδου και στη συνέχεια μετακινούνται στις κατάλληλες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος ώστε να αρχίσει η διαδικασία της πυρηνογένεσης ή να «συναντήσουν» άλλα σωματίδια. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας έχει ως αποτέλεσμα τη συναπόθεση νικελίου-γραφενίου (Σχ. 3.12).



**Σχήμα 3. 12:** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού συναπόθεσης Ni/rGO.

Η παρουσία των νανοσωματιδίων rGO στο ηλεκτρολυτικό λουτρό παίζει σημαντικό ρόλο τόσο κατά τη διάρκεια της πυρηνο-γένεσης όσο και στην κρυσταλλική ανάπτυξη των σύνθετων αποθεμάτων. Παρατήρησαν λοιπόν ότι όταν υπήρξε χαμηλή συγκέντρωση rGO ( $\leq 4$  mL) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, τα rGO παρέμειναν σταθερά στον ηλεκτρολύτη, και προσροφήθηκαν τυχαία στα ηλεκτρόδια υπό την επίδραση μηχανικής ανάδευσης. Τα ομοιογενώς κατανεμημένα nanosheets rGO (νανοφύλλα) ενίσχυσαν την καθοδική πόλωση, επισπεύσθηκε η μεταφορά ιόντων / ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και επιπλέον αυξήθηκε ο

αριθμός των σημείων πυρήνωσης των κρυστάλλων. Ο ρυθμός πυρήνωσης των κρυστάλλων Ni φαίνεται να είναι μεγαλύτερος σε σύγκριση με τον ρυθμό ανάπτυξης γύρω από την περιοχή του γραφενίου, όπου σχηματίζονται πολύ λεπτοί κόκκοι. Έτσι, το τελικό σύνθετο απόθεμα παρουσιάζει μια διμερή δομή με περιοχές όπου οι κρυσταλλικοί κόκκοι είναι πολύ λεπτοί και περιοχές όπου είναι πιο χονδροειδείς [163].

*Συνολικά από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι δεν έχει γίνει συστηματική μελέτη της επίδρασης πρόσθετου σε συνδυασμό με την επίδραση επιβολής παλμικού ρεύματος, μεγάλου εύρος συχνοτήτων, απουσία υπερήχων, στη δομή τη μορφολογία και τις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων νικελίου με ενίσχυση νανοσωματιδίων που έχουν ως βάση τον άνθρακα.*

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. W.F. Smith, Principles of Materials Science and Engineering, 3rd ed, Mc Graw Hill Inc, (1996), pg. 144-146, 151-153, 277-278, 767-768, 814-817.
2. W. Plieth, Electrochemistry for Material Science, 1st ed. Elsevier, (2008), 365-382.
3. M. Ohring, Engineering Materials Science, Academic Press, USA, (1995), pg. 471-472, 484-486
4. M. Taya, R.J. Arsenault, Metal Matrix Composites – Thermomechanical Behavior, Pergamon Press, Great Britain, (1989), pg. 1-8, 17, 101-109, 113-173, 160-161, 177-207.
5. D. Hull, T.W. Clyne, An Introduction to Composite Materials, 2nd ed, Cambridge University Press, (1996), pg. 1-8, 17-21.
6. Steinhauser, S.; Wielage, B. Surf. Eng. (1997), 13, 289–294.
7. Lekka, M. Design, production and performances of metal matrix micro/nano composite electrodeposits. Ph.D. Thesis No 6/2008, International Doctoral School in Materials Engineering XX cycle, University of Trento: Trento, 2008.
8. Ross, J. R.; Celis, J. P.; Fransaer, J.; Buelens, C. JOM (1990), 42, 60–63.
9. M.Lekka, Electrochemical Deposition of Composite Coatings, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Encyclopedia of Interfacial Chemistry Surface Science and Electrochemistry (2016), 54-67.
10. Withers, J. C. Prod. Fin. (1962), 26, 62–68.
11. Williams, R. V.; Martin, P. W. Trans. Inst. Met. Finish. (1964), 42, 182–187.
12. Brandes, E. A.; Goldthorpe, D. Metallurgia (1967), 76, 195–198.
13. Saifullin, R. S.; Khalilova, R. G. J. Appl. Chem. USSR (1970), 43, 1274–1277.
14. Bazard, R.; Boden, P. J. Trans. Inst. Met. Finish. (1972), 50, 63–69.
15. L. Stappers and J. Fransaer, J. Electrochem. Soc, 153 (7) (2006) C472.
16. N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc, 119 (1972) 1009.
17. P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti, Surf. Coat. Technol. 157 (2002) 282.
18. C. White, J. Foster, Trans. Inst. Met. Finish, 59 (1981) 8.
19. J.P. Celis, J.R. Roos, J. Electrochem. Soc, 124(10) (1977) 1508.
20. M.J. Bhagwat, J.P. Celis, J.R. Roos, Trans. Inst. Met. Finish, 61 (1983) 72.
21. J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, J. Electrochem. Soc, 134(6) (1987) 1402.
22. B.J. Hwang, C.S. Hwang, J. Electrochem. Soc, 140 (1993) 979.
23. H. Guo, Q. Qin, A. Wang, Proc. Electrochem. Soc, 88-18 (1988) 46.
24. .L. Valdes, J. Electrochem. Soc, 134 (1987), 223C.
25. J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, J. Electrochem. Soc, 139 (1992) 413.
26. J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Metal Finishing, 6 (1993) 97.
27. J.P. Celis, J. Fransaer, Trans. Inst. Met. Finish, 75(3) (1997) 118.
28. A. Hovestad, L. J. J. Janssen, J. Appl. Electroch., 25 (1995) 519.
29. C. Dedeloudis, PhD Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, (2000).
30. Y.V. Timoshkov, I.S. Molchan, T.I. Orechovskaya, V.I. Kyrmashev, J.P. Celis, Intern. Symp ‘Electrochemistry on the turn of XX century: Industry, Bio- and Surface Science’, 24-27/05/1998, Cracow.
31. G. Maurin, A. Lavanant, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 1113.
32. P.M. Vereecken, I. Shao, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc, 147(7) (2002) 2572.
33. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2009.
34. Kim, S. K.; Yoo, H. J. Surf. Coat. Technol. (1998), 108–109, 564–569.
35. Abdel Aal, A.; Ibrahim, K. M.; Abdel Hamid, Z. Wear (2006), 260, 1070–1075.
36. Verelst, M.; Bonino, J. P.; Rousset, A. Mater. Sci. Eng. (1991), A135, 51–57.
37. Suzuki, Y.; Asai, O. J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 1905–1910.
38. E.A. Pavlatou, M. Stroumpboulis, P. Gyftou, N. Spyrellis, J Appl Electrochem., 36 (2006) 385.
39. Lekka, M.; Lanzutti, A.; Casagrande, A.; de Leitenburg, C.; Bonora, P. L.; Fedrizzi, L. Surf. Coat. Technol. (2012), 206, 3658–3665.
40. Guo, H.-T.; Qin, Q.-X.; Wang, A.-M. In Modeling and Simulation of Electrolytic Solution Processes; Chin, D.-T., Pinatauro, P. N., Eds.; Proceedings of the Electrochemical Society Symposium, Vol. 88–18; New York; USA, Electrochemical Society, (1988); pp 46–56.
41. Tomaszewski, T. W.; Tomaszewski, L. C.; Brown, H. Plating (1969), 56, 1234–1239.
42. Celis, J. P.; Helsen, A.; Hermans, P.; Roos, J. R. Anal. Chim. Acta (1977), 92, 413–416.
43. Lee, C. C.; Wan, C. C. J. Electrochem. Soc. (1988), 135, 1930–1938.
44. J. Zahavi, H. Kerbel, Proc Interfinish ’80, Kyoto, Japan, (1980), pg.208.
45. V. Terzieva, J. Fransaer, and J. P. Celis, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 198.
46. M. Kaisheva and J. Fransaer, J. Electrochem. Soc., 151(1) (2004) C89.
47. R. Socha, K. Laajalehto, and P. Nowak, Colloids Surf., A, 208 (2002) 267.

48. C.G. Fink, J.D. Prince, *Trans. Electrochem. Soc.*, 54 (1928) 315.
49. Dablé, P. J. M. R.; Chainet, E.; Yao, B. *J. Appl. Sci.* (2007), 7, 861–867.
50. E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 4571
51. M. Froment, G. Maurin J. Thevenin, *J. Microscopie*, 8 (1969) 521.
52. L. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, 2nd ed, Mir Publishers, Moscow, 1977, pg. 295-306, 322-357, 361-377, 436-411, 441-444, 502-522.
53. E. B. Saubestre, *Plating*, (1958) 1219.
54. S. A. Watson, *Trans. Inst. Met. Finish.* 40 (1963).
55. W. Zhang, Q. Xue, X. Zhang, *Wear*, 214 (1998) 74.
56. R. Vittal, H. Gomathi, Kang-Jin Kim, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 119 (2006) 55.
57. C.F. Malfatti, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodriguês, J.-P. Bonino, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 6318–6324.
58. Marzieh Sabri, Ali Asghar Sarabi, Seyedeh Maryam Naseri Kondelo, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 566-569.
59. S.M. Lari Baghal, A.Amadeh, M.Heydarzadeh Sohi , S.M.M.Hadavi, *Mater. Sci. Eng., A*, 559 (2013) 583–590.
60. S.W. Jiang, L. Yang, J.N. Pang, H. Lin, Z.Q.Wang. *Surf. Coat. Technol.*,286 (2016) 197–205.
61. Naga Rajesh Tummala and Alberto Striolo, *ACS Nano* 2009, 3, 3, 595-602.
62. Wen Hui Duan, Quan Wang and Frank Collins, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1407.
63. Chao Guo, Yu Zuo, Xuhui Zhao, Jingmao Zhao, Jinping Xiong, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3385–3390.
64. Jing Zhang, Lian Gao, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3571–3574.
65. Y.S. Jeon, J.Y. Byun, T.S. Oh, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1391–1394.
66. P.R. Dheeraj, Arghya Patra, Srijan Sengupta, Siddhartha Das, Karabi Das, *J. Alloys Compd.*,729 (2017) 1093-1107.
67. Y. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, 2011.
68. Yahia H. Ahmad and Adel M. A. Mohamed, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 1942 – 1963.
69. C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Surf. Coat. Technol.* 2006 (2001) 371–383.
70. Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4137–4144.
71. Li Chen, Liping Wang, Zhixiang Zenga, Junyan Zhang, *Mater. Sci. Eng., A*,434 (2006) 319–325.
72. F. Kilic, H. Gulb, S. Aslana, A. Alpa, H. Akbulut, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.*, 419 (2013) 53– 60.
73. Muhammet Kartal, Mehmet Uysal, Harun Gul, Ahmet Alp, Hatem Akbulut, *Appl. Surf. Sci.*, 354 (2015) 328–336.
74. Ghulam Yasin, Muhammad Arif, Muhammad Naeem Nizam, Muhammad Shakeel, Muhammad Abubaker Khan, Waheed Qamar Khan, Tahira Mehtab Hassan, Zaheer Abbas, Iman Farahbakhsh and Yu Zuo, *RSC Adv.*, 2018, 8, 20039.
75. X.H. Chen, F.Q. Cheng, S.L. Li, L.P. Zhou, D.Y. Li, *Surf Coatings Technol* 155 (2002) 274.
76. X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi, *Surf. Coat. Technol.*, 191 (2005), 351-356.
77. S.-K. Kim, T.-S. Oh, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 21 (2011), 68-72.
78. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011), 5059-5063.
79. G. Hatipoglu, M. Kartal, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, *Tribol. Int.*, 98 (2016), 59-73.
80. M. Kartal, M. Uysal, H. Gül, A. Alp, H. Akbulut, *urf. Eng.*, 31 (2015), 659-665.
81. Farhad Daneshvar-Fatah, Farzad Nasirpour, *Surf Coatings Technol* 248 (2014) 63–73.
82. A. Zarebidaki and S.-R. Allahkaram, *J. Alloys Compd.*, (2011), 509, 1836–1840.
83. Banovik, S. W.; Barmak, K.; Marder, A. R. *J. Mater. Sci.* (1999), 34 (13), 3203–3211.
84. J.R. Roos, J.P. Celis, *Proc. Amer. Electropl. Soc.-SUR/FIN'84*, 16-19 July, 1984, New York, Session 0-1.
85. M. Ghouse, M. Viswanathan, E.G. Ramachandran, *Metal Finish*, 3 (1980) 31.
86. Gyftou, P.; Pavlatou, E. A.; Spyrellis, S. *Appl. Surf. Sci.* (2008), 254 (18), 5910–5916.
87. M.H. Fawzy, M.M. Ashour, A.M. Abd El-Halim, *Trans. Inst. Met. Finish*, 74(2) (1996) 72.
88. R.R. Oberle, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett*, 66(1) (1995) 19.
89. Tudela, I.; Zhang, Y.; Pal, M.; Kerr, I.; Cogley, A. *Surf. Coat. Technol.* (2014), 259, 363–373.
90. García-Lecina, E.; García-Urrutia, I.; Díez, J. A.; Morgiel, J.; Indyka, P. *Surf. Coat. Technol.* (2012), 206, 2998–3005.
91. Qu, N. S.; Chan, K. C.; Zhu, D. *Scr. Mater.* (2004), 50, 1131–1134.
92. F.K. Sautter, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (6) (1963) 557.
93. G.N.K. Ramesh, M. Bapu, M. Yusuf, *Mater. Chem. Phys*, 36 (1993) 134.
94. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature* 354 (1991) 56–58.

95. R. Bacon: *J. Appl. Phys.*, (1960), 31, (2), 283–290.
96. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature*, (1996), 381, 678–680.
97. A Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos and M.M. J. Treacy: *Phys. Rev. B*, (1998), 58B, (20), 14013–14019.
98. E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber: *Science*, (1997), 277, 1971–1974.
99. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and R. S. Ruoff: *Phys. Rev. Lett.*, (2000), 84, (24), 5552–5555.
100. M. F. Yu, O. Laurie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff: *Science*, (2000), 287, 637–640.
101. S. Berber, Y. K. Kwon and D. Tomanek: *Phys. Rev. Lett.*, (2000), 84, 4613–4616.
102. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen: *Phys. Rev. Lett.*, (2001), 87, (21), 215502.
103. J.-K. Yuan, W.-L. Li, S.-H. Yao, Y.-Q. Lin, A. Sylvestre, J. Bai, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 032901.1–032901.3.
104. M. Bozlar, D. He, J. Bai, Y. Chalopin, N. Mingo, S. Volz, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1654–1658.
105. L. Ci, J. Bai, *Adv. Mater.* 16 (2004) 2021–2024.
106. K.T. Sanjay, T. Srivatsan, M. Gupta, *Mater. Sci. Eng., A* 466 (2007) 32–37.
107. D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, S. Noda, *Carbon* 49 (2011) 1972–1979.
108. Delong He, Michael Bozlar, Maxime Genestoux, Jinbo Bai, *Carbon* 48 (2010) 1159–1170.
109. J. K. Yuan, W. L. Li, S. H. Yao, Y. Q. Lin, A. Sylvestre, J. Bai, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98, 032901.
110. A. Dichiaro, J. Bai, *Diam. Relat. Mater.*, 29 (2012), 52–58.
111. S R Bakshi, D Lahiri & A Agarwal, *Int. Mater. Rev.*, 55:1, (2010) 41–64.
112. S. Arai, A. Fujimori, M. Murai and M. Endo, *Mater. Lett.*, (2008), 62, 3545–3548.
113. J. Tan, T. Yu, B. Xu and Q. Yao, *Tribol. Lett.*, (2006), 21, (2), 107–111.
114. Q. Xu, L. Zhang and J. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, (2003), 107B, 8294–8296.
115. X. H. Chen, J. C. Peng, X. Q. Li, F. M. Deng, J. X. Wang and W. Z. Li, *J. Mater. Sci. Lett.*, (2001), 20, 2057–2060.
116. X. H. Chen, F. Q. Cheng, S. L. Li, L. P. Zhou and D. Y. Li, *Surf. Coat. Technol.*, (2002), 155, 274–278.
117. X. H. Chen, C. S. Chen, H. N. Xiao, F. Q. Cheng, G. Zhang and G. J. Yi, *Surf. Coat. Technol.*, (2005), 191, 351–356.
118. S. Arai, M. Endo and N. Kaneko, *Carbon*, (2004), 42, 641–644.
119. Y. L. Shi, Z. Yang, M. K. Li, H. Xu and H. L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, (2004), 87, 154–161.
120. J. P. Tu, L. P. Zhu, W. X. Chen, X. B. Zhao, F. Liu and X. B. Zhang, *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*, (2004), 14, (5), 880–884.
121. A. B. Gang, L. Xang and L. H. Xi, *Trans. Nonfer. Met. Soc.*, (2005), 15, (5), 1045–1048.
122. S. Arai, M. Endo, T. Sato and A. Koide, *Elec. Solid State Lett.*, (2006), 9, (8), 131–133.
123. L. Shi, C. F. Sun, P. Gao, F. Zhou and W. M. Liu, *Surf. Coat. Technol.*, (2006), 200, 4870–4875.
124. S. Arai, T. Saito and M. Endo, *J. Electrochem. Soc.*, (2007), 154, (1), D530–D533.
125. Y. Sun, J. Sun, M. Liu and Q. Chen: *Nanotechnology*, 2007, 18, 505–704.
126. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, I. Zhao and J. Xiong, *Surf. Coat. Technol.*, (2007), 201, 9491–9496.
127. Y. L. Yang, Y. D. Wang, Y. Ren, C. S. He, J. N. Deng, J. Nan, J. G. Chen and L. Zuo, *Mater. Lett.*, (2008), 62, 47–50.
128. C. Guo, Y. Zuo, X. H. Zhao, J. M. Zhao and J. P. Xiong, *Surf. Coat. Technol.*, (2008), 202, 3246–3250.
129. P. Q. Dai, W. C. Xu, Q. Y. Huang, *Mater. Sci. Eng. A*, (2008), A483–A484, 172–174.
130. X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai and J. Mo, *Anal. Biochem.*, (2007), 363, 143–150.
131. Y. Chai, K. Zhang, M. Zhang, P. C. H. Chan, M.M. F. Yuen: *Proc. Elec. Comp. Tech. Conf.*, Reno, NV, USA, May–June 2007, IEEE, 1224–1229.
132. N. Ferrer-Anglada, V. Gomis, Z. El-Hachemi, U. D. Weglikovska, M. Kaempgen and S. Roth: *Phys. Stat. Sol.*, 2006, 203, (6), 1082–1087.
133. Q. Ngo, B. A. Cruden, A. M. Cassell, M. D. Walker, Q. Ye, J. E. Koehne, M. Meyyappan, J. Li and C. Y. Yang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, (2004), 812, 11–16.
134. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiang, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3385–3390.
135. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5059–5063.
136. Farhad Daneshvar-Fatah, Farzad Nasirpouri, *Surf. Coat. Technol.*, 248 (2014) 63–73.
137. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, D.P. Weston, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011) 4832–4837.
138. Y.S. Jeon, J.Y. Byun, T.S. Oh, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2008) 1391–1394.
139. Sung-Kyu KIM, Tae-Sung OH, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21(2011) s68-s72.
140. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Wear* 271 (2011) 2100–2105.
141. Pin-Qiang Dai, Wei-Chang Xu, Qing-Ya Huang, *Mater. Sci. Eng., A* 483–484 (2008) 172–174.
142. T. Borkar, S. Harimkar, *Surf. Eng.* (2011), 27 :7, 524–530.

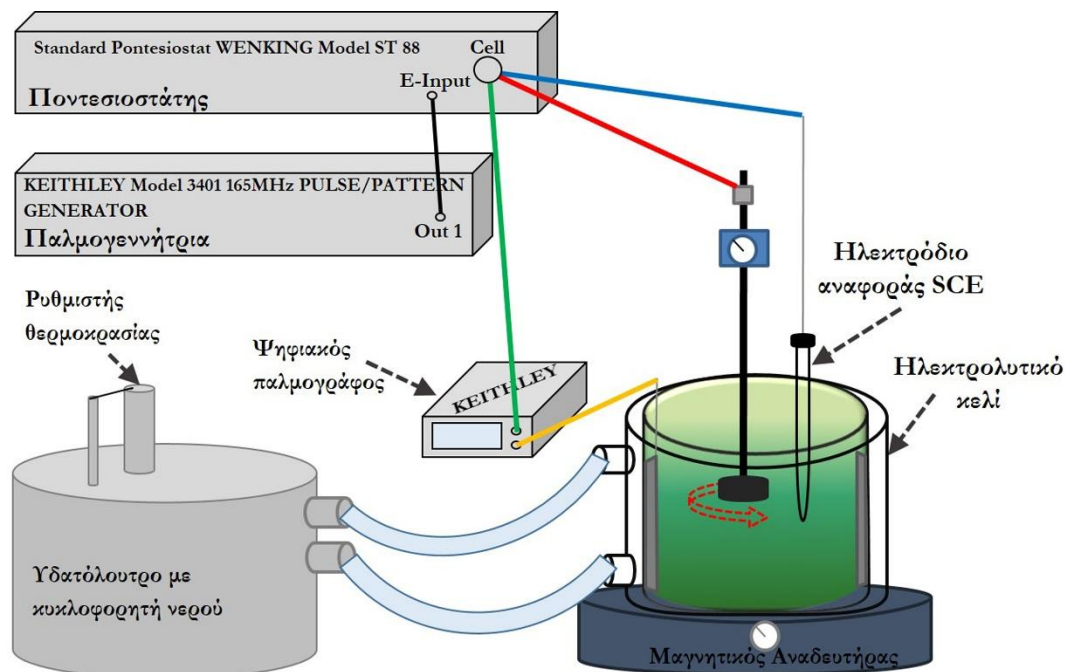
143. M. Kartal, M. Uysal, H. Gul, A. Alp, H. Akbulut, Surf. Eng.,(2015), 1-7.
144. Gizem Hatipoglu, Muhammet Kartal, Mehmet Uysal, Tuğrul Cetinkaya, Hatem Akbulut, Tribol. Int.,98 (2016) 59–73.
145. L. Jiang, L. Gao, J. Sun, J. Colloid Interface Sci. 260 (2003) 89-94.
146. Naga Rajesh Tummala, Alberto Striolo, ACSNano, 3 (2009), 3, 595–602.
147. Minh D. Vo, Dimitrios V. Papavassiliou, Molecules (2016), 21, 500.
148. Wen Hui Duan, Quan Wang, Frank Collins, Chem. Sci., (2011),2, 1407-1413.
149. K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, Science 306 (2004) 666–669.
150. A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater.,6 (2007) 183–191.
151. Sie Chin Tjong, Mater. Sci. Eng. R Rep 74 (2013) 281–350.
152. D. Kuang, L.Y. Xu, L. Liu, W.B. Hu, Y.T. Wu, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 484-490.
153. Santosh Singh, Suprakash Samanta, Alok Kumar Das, Rashmi R. Sahoo, Surfaces and Interfaces 12 (2018) 61–70.
154. Jagannadham K, J. Vac. Sci. Technol. B, (2012), 30 03D109–1.
155. Liu X, Pan L, Lv T, Zhu G, Lu T, Sun Z, Sun C, (2011), RSC Advances 1 1245–9.
156. Ramanathan T et al, Nanotechnology, (2008), 3 327–31.
157. Praveen Kumar C M, Venkatesha T V, Shabadi R, Mater. Res. Bull., (2013) 48 1477–1483.
158. Zhaodi Ren, Nan Meng, Khurram Shehzad, Yang Xu, Shaoxing Qu, Bin Yu, J K Luo, Nanotechnology 26 (2015) 065706 (8pp).
159. H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp, Appl. Surf. Sci., 359 (2015) 340–348.
160. Benigna Szeptycka, Anna Gajewska-Midzialek, Tomasz Babul, J. Mater. Eng. Perform., 25(8), (2016), 3134-3138.
161. Juanjuan Chen, Jianliang Li, Dangsheng Xiong, Yong He, Yujuan Ji, Yongkun Qin Appl. Surf. Sci., 361 (2016) 49–56.
162. Zhaodi Ren, Nan Meng, Khurram Shehzad, Yang Xu, Shaoxing Qu, Bin Yu, J K Luo, Nanotechnology 26 (2015) 065706 (8pp).
163. Yongsheng Liu, Ying Liu, Qian Zhang, Caili Zhang, Jian Wang, Yanxia Wu, Peide Han, Zhipeng Gao, Liping Wang, Xiaolei Wu, Mater. Sci. Eng. A., 727 (2018) 133–139.
164. Ghulam Yasin, Muhammad Abubaker Khan, Muhammad Arif, Muhammad Shakeel, Tahira Mehtab Hassan, Waheed Qamar Khan, Rashid Mustafa Korai, Zaheer Abbas, Yu Zuo, J. Alloys Compd.,755 (2018) 79-88.



Κεφάλαιο 4°: Πειραματική διαδικασία

#### 4.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, σε συνθήκες τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1 και περιλαμβάνει:



**Σχήμα 4. 1:** Σχηματική αναπαράσταση της εργαστηριακής διάταξης για την παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου με ενισχυτικό μέσο βασισμένο στον άνθρακα.

**1ο. Γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί):** με διπλό τοίχωμα κυκλοφορίας νερού για ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση, χωρητικότητας ενός λίτρου (1000mL). Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη στη θερμοκρασία των  $50 \pm 1$  °C, με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου με θερμοστάτη.

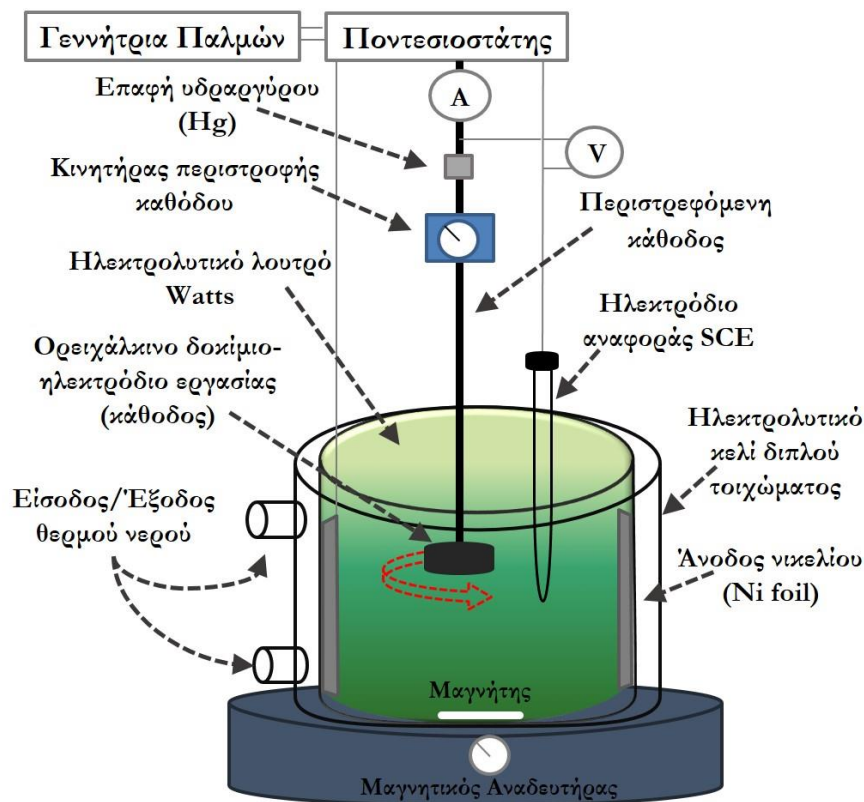
#### 2ο. Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων:

- 1. Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE):** στην προκειμένη περίπτωση είναι η κάθοδος, η οποία είναι προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου διατηρήθηκε σε όλες τις αποθέσεις ίση με 400rpm.
- 2. Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE):** χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Standard Calomel Electrode, SCE) με σύσταση:  $KCl_{\text{κορ}}Hg_2Cl_2 | Hg_2Cl_2 | Hg$  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.

3. Ηλεκτρόδιο μέτρησης (CE): ως άνοδος χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και έχει ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης (Σχ.4.2).



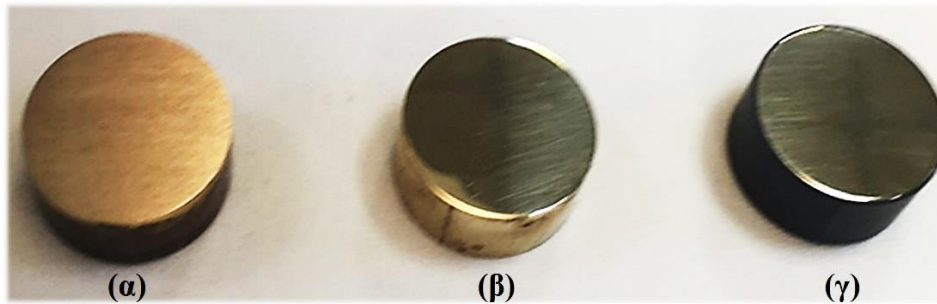
Σχήμα 4. 2: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

**3ο. Ποτενσιοστάτη, Wenking PGS (Bank Electronic):** Διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα 0.1mA έως 2A. Παράλληλα με τον ποτενσιοστάτη συνδέεται βολτόμετρο για τον έλεγχο του δυναμικού του σήματος που λαμβάνεται από αυτόν, ενώ σε σειρά συνδέεται αμπερόμετρο για τον έλεγχο της έντασης του ρεύματος τροφοδοσίας της κυψελίδας.

**4ο. Γεννήτρια παλμών, Keithley:** Έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών αλλά και διπλών τετραγωνικών παλμών, οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Κατά την επιβολή συνθηκών παλμικού ρεύματος, η γεννήτρια παράγει τετραγωνικούς παλμούς, τα χαρακτηριστικά των οποίων (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) είναι δυνατόν να καθοριστούν ύστερα από ειδικές ρυθμίσεις της γεννήτριας. Ο κάθε παλμός υπερτίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), το οποίο μπορεί επίσης να είναι συγκεκριμένου ύψους, πλάτους και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το offset δυναμικό καθώς και για τους υπερτιθέμενους σε αυτό παλμούς μεταβλήθηκαν μεταξύ των τιμών -1.26 και -0.44 V. Η συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 0.1Hz - 1000 Hz, ενώ το duty cycle διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με 50%.

**5ο. Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu, 30% Zn):** αποτελούν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση της μήτρας νικελίου. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία, είναι κυλινδρικά, διαμέτρου 25mm και πάχους 15mm. Πριν τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης υποβλήθηκαν σε μηχανικό καθαρισμό (στίλβωση σε ταινιολειαντήρα και λείανση με κατάλληλες βούρτσες), για τον περιορισμό της επιταξιακής δράσης του υποστρώματος στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των αποθεμάτων (Εικόνα 4.1(α),(β)), ενώ στην συνέχεια πέρασαν από καθαρισμό με σύστημα υπερήχων, για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που είχαν απομείνει στην επιφάνεια των δοκιμίων από τις προηγούμενες διαδικασίες. Προκειμένου να είναι ελεγχόμενο το μέγεθος της επιφάνειας απόθεσης του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό (Εικόνα.4.1(γ)). Μετά από τα στάδια αυτά της προκατεργασίας, η προκύπτουσα ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης της καθόδου είχε εμβαδό ίσο με 0,049 dm<sup>2</sup>. Για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων, υπολογίστηκαν οι χρόνοι απόθεσης με τέτοιο τρόπο ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι μεγαλύτερο από 50μm. Στο σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι, λόγω της χρήσης περιστρεφόμενης καθόδου, το πάχος του αποθέματος μεταβάλλεται με την απόσταση από το κέντρο προς την άκρη της ακτίνας του δοκιμίου και είναι σημαντικά μικρότερο του θεωρητικά υπολογιζόμενου. Επομένως, το πραγματικό πάχος του αποθέματος στο κέντρο είναι μικρότερο από ότι

στην περιφέρειά του, η εφαρμογή όμως μεγαλύτερων χρόνων απόθεσης έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή επικαλύψεων με το επιθυμητό πάχος.



**Εικόνα 4. 1:** Ορειχάλκινα δοκίμια μετά από: (α) στίλβωση, (β) στίλβωση και λείανση και (γ) καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό.

**6ο. Έλεγχος pH και θερμοκρασίας του λουτρού:** ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου ηλεκτροδίου υάλου και θερμοστοιχείου. Το pH του λουτρού μετρούνταν στην αρχή και το τέλος κάθε ηλεκτρολυτικής απόθεσης, ενώ η διόρθωσή του στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιούνταν με την προσθήκη σταγόνων υδατικού διαλύματος αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) ή θεικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), κατά περίπτωση.

**7ο. Μαγνητική ανάδευση:** προκειμένου τα νανο-σωματίδια (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , MWCNTs-SiC, GnP) να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής 200rpm, για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την πρώτη απόθεση αλλά και κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

#### 4.2 Συνθήκες παρασκευής αποθεμάτων Νικελίου

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικές ομάδες σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας νικελίου με ενσωματωμένα υβριδικά νανο-σωματίδια με βάση τον άνθρακα, τα MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , MWCNTs-SiC αλλά και νανοσωματίδια GnP. Παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts απουσία και παρουσία πρόσθετου, με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου και την εφαρμογή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC). Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αποθέματα καθαρού νικελίου, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, προκειμένου να συγκριθούν με τα σύνθετα αποθέματα.

### 4.2.1 Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

Έχει αποδειχθεί ότι τόσο το είδος όσο και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού αποτελούν βασικές παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης και οποιαδήποτε μεταβολή επηρεάζει τη δομή αλλά και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Στην παρούσα ερευνητική εργασία όλες οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε λουτρό τύπου Watts, μιας και αυτός ο τύπος λουτρού αποτελεί τη βάση των συνηθέστερων βιομηχανικών λουτρών ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης. Τα βασικά συστατικά του παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1:

**Πίνακας 4. 1:** Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού τύπου Watts.

| Σύσταση Ηλεκτρολύτη                  |           |                            |
|--------------------------------------|-----------|----------------------------|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 330 g/L   | 1.18M                      |
| NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 35 g/L    | 0.15M                      |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>       | 40 g/L    | 0.65M                      |
| SDS                                  | 0, 0.2g/L | 0, 0.69·10 <sup>-3</sup> M |

Η επίδραση καθενός από τα συστατικά του λουτρού Watts μελετήθηκε συστηματικά από αρκετούς ερευνητές και διαπιστώθηκε ότι:

- **Ένυδρο θειικό νικέλιο (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O):** η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα άλλα συστατικά οφείλεται στη σημαντική διαλυτότητά του [1].
- **Ένυδρο χλωριούχο νικέλιο (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O):** η απο-παθητικοποίηση της ανόδου εξασφαλίζεται με την παρουσία των ιόντων χλωρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [2].
- **Βορικό οξύ (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>):** ο ρόλος του στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts είναι διττός: εξασφαλίζει τη ρύθμιση του pH και δρα ως καταλύτης, αφού παρουσία του ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου. Η δράση αυτή πιθανόν να οφείλεται στον σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των ιόντων του νικελίου και του βορικού οξέος και επιτρέπει στο νικέλιο να αποτίθεται ανεμπόδιστα σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ενώ για υψηλότερες τιμές η αναγωγή του υδρογόνου δεν είναι αμελητέα [3-4]. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος αυξάνει, παρουσία βορικού οξέος [5].

- **Δωδεκυλοθειϊκό νάτριο (SDS):** όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. παρ. 3.2.3), η παρουσία του, στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, βελτιώνει τη διασπορά των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό αλλά και στη μεταλλική μήτρα, ενώ στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου μεταβάλλει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό, όπως παρουσιάζεται στα επόμενα κεφάλαια.

#### 4.2.2 Ενισχυτικά σωματίδια

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν και μελετήθηκαν για πρώτη φορά, δύο διαφορετικά είδη υβριδικών σωματιδίων MWCNTs, ανεπτυγμένα σε  $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$  αλλά και σε υπόστρωμα  $\mu\text{-SiC}$ . Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση νανοπεταλίων γραφενίου.

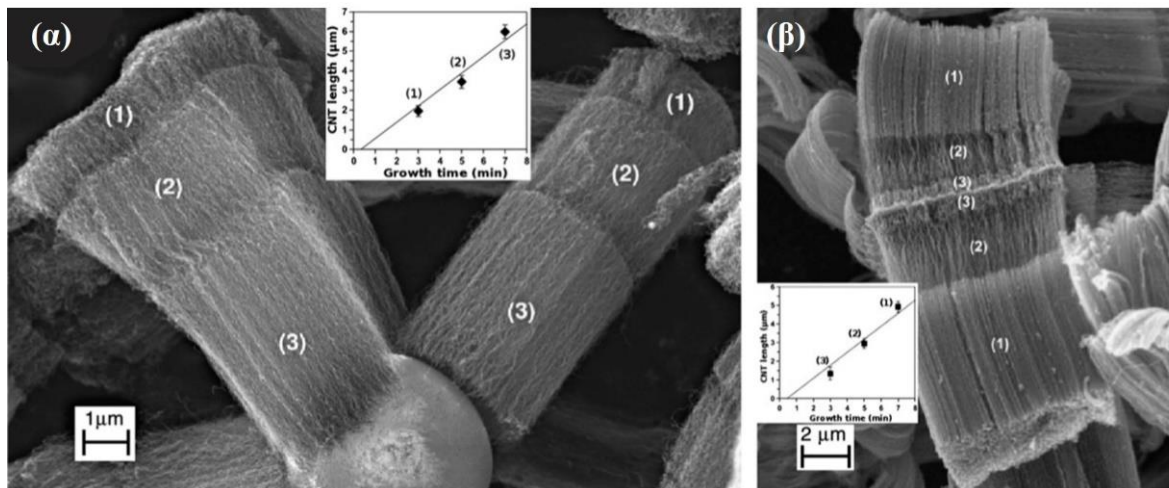
Πιο συγκεκριμένα, τα υβριδικά σωματίδια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapour Deposition- CVD) από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή J.Bai στο εργαστήριο Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (MSSMat) του πανεπιστημίου École Centrale Paris.

Η σύνθεση των MWCNTs πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών-CVD, χρησιμοποιώντας σωλήνα χαλαζία μήκους 110 cm και εσωτερικής διαμέτρου 45 mm, με την επιβολή θερμοκρασίας στην περιοχή 450° έως 900°C. Η διάμετρος των μικροσφαιρικών σωματιδίων της αλούμινας ( $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ), που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των MWCNTs, κυμαινόταν μεταξύ 1 έως 5  $\mu\text{m}$ , με καθαρότητα 99.8% συμπεριλαμβανομένων 800 ppm  $\text{SiO}_2$  και 600 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Αντίστοιχο μέγεθος είχαν και τα σωματίδια των μικρο-πεταλίων του καρβιδίου του πυριτίου ( $\mu\text{SiC}$ ). Τα σωματίδια προμηθεύτηκαν από την εταιρία Performance Ceramic company και Marion Technologies, αντίστοιχα.

Τα υποστρώματα, τοποθετήθηκαν στο κέντρο του αντιδραστήρα και θερμάνθηκαν σε ατμόσφαιρα αργού και υδρογόνου. Ως πρόδρομος καταλύτης χρησιμοποιήθηκε φερροκυάνιο ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) το οποίο είχε προηγουμένως διαλυθεί σε ξυλόλιο ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ). Στη συνέχεια, το μίγμα τροφοδοτήθηκε με σύστημα σύριγγας (Razel Science, R99-E) με διαφορετικούς ρυθμούς και μεταφέρθηκε στην προ-θερμασμένη ζώνη σταθερής αντίδρασης, υπό τη μορφή ψεκασμού. Η έγχυση ακετυλενίου ως πρόσθετη πηγή άνθρακα πραγματοποιήθηκε με ρυθμό ροής που κυμάνθηκε από 0.02 έως 0.1  $\text{L min}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{H}_2$  - 99,6% καθαρότητας - πλήρης κλίμακα 1  $\text{L min}^{-1}$ ). Ο συνολικός χρόνος ανάπτυξης των CNTs ήταν μικρότερος από 15 min, ενώ στο

τέλος η θερμοκρασία του φούρνου άρχισε να ελαττώνεται μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου με την επιβολή αργού παροχής  $1 \text{ L min}^{-1}$  [6-9].



**Εικόνα 4. 2:** Εικόνες SEM στις οποίες φαίνονται οι τρεις ευθυγραμμισμένες στοιβάδες των MWCNTs έτσι όπως έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα (α)  $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$  και (β)  $\mu\text{-SiC}$  [6].

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2, τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  και MWCNTs-SiC που προκύπτουν, έχουν δομή έξι κλάδων - «six-branch», δηλαδή τα MWCNTs αναπτύσσονται σε έξι «κλαδιά», ενώ είναι εμφανές ότι το μήκος τους εξαρτάται από τον χρόνο ανάπτυξης, μπορεί δηλαδή να προσδιοριστεί το κάθε στρώμα που αντιστοιχεί σε κάθε ακολουθία, όπου προκύπτει ότι το ύψος του κλάδου είναι ανάλογο με τη διάρκεια της ακολουθίας [6].

Τα σωματίδια των νανο-πεταλιών γραφενίου (Graphene nanoplatelets) ελήφθησαν από την εταιρεία Xiamen Knano Graphene Technology Co., Ltd, ενώ στη συνέχεια υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  για την απομάκρυνση υπολειμμάτων άμορφου άνθρακα, από την ερευνητική ομάδα του J. Bai στο εργαστήριο MSSMat του πανεπιστημίου École Centrale Paris [9]. Τα νανοπετάλια γραφενίου έχουν πάχος περίπου  $20 (\pm 10) \text{ nm}$  και διάμετρο περίπου ίση με  $5 \text{ }\mu\text{m}$ . Η πυκνότητα της σκόνης είχε εκτιμηθεί αρχικά στα  $0.2 \text{ g/cm}^3$ , ενώ η πραγματική πυκνότητα ήταν  $2.25 \text{ g/cm}^3$ . Η αγωγιμότητα των σωματιδίων ήταν περίπου ίση με  $10000 \text{ S/m}$ , ενώ η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε περίπου ίση με  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.3 Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι σύνθετων επικαλύψεων, Ni-MWCNTs/ $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ni-MWCNTs/ $\mu\text{-SiC}$  και Ni-Graphene nanoplatelets,

με την επιβολή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος (PC) σταθερής φοράς. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν αποθέματα καθαρού νικελίου υπό τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης καθώς και η συγκέντρωση του εκάστοτε ενισχυτικού μέσου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4. 2:** Συγκέντρωση ενισχυτικών μέσων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και πειραματικές συνθήκες παρασκευής απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.

| Συγκέντρωση ενισχυτικών σωματιδίων                                      |   |
|---|---|
| MWCNTs/μ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 0, 0.5 g/L                                |
| MWCNTs/μ-SiC  | 0, 0.1 g/L                                |
| Graphene  | 0, 0.1 ,0.5g/L                            |
| Συνθήκες ηλεκτρόλυσης   |   |
| pH  | 3.5                                       |
| Θερμοκρασία   | 51± 1°C                                   |
| Υπόστρωμα   | Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm     |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)  | 400 rpm                                   |
| Ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης (ω)                                       | 200 rpm                                   |
| Πυκνότητα ρεύματος (J <sub>p</sub> )                                    | 5 A/dm <sup>2</sup>                       |
| Τύπος ρεύματος  | Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC) |
| Duty cycle (d.c =T <sub>on</sub> /(T <sub>on</sub> +T <sub>off</sub> )) | 50%                                       |
| Συχνότητα παλμών (ν)  | 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz                  |
| T <sub>on</sub> = T <sub>off</sub>                                      | 5000, 500, 50, 5, 0.5 ms                  |

Όπως φαίνεται, οι τιμές θερμοκρασίας και pH παρέμειναν σταθερές ενώ η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής της καθόδου επιλέχθηκε, μετά από προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές, ίση με 400 rpm. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες από διαλύματα 2M αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) και 2M θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) κατά περίπτωση. Στην περίπτωση επιβολής συνεχούς ρεύματος, η πυκνότητα ρεύματος παρέμεινε σταθερή και ίση με 5 A/dm<sup>2</sup>, ενώ στην περίπτωση επιβολής παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης παρέμεινε σταθερός και ίσος με 50% και μελετήθηκε η επίδραση της επιβολής διαφορετικών συχνοτήτων (ν= 0.1, 1, 10, 100 και 1000 Hz) τόσο στη δομή και τη μορφολογία, όσο και στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου των σύνθετων επικαλύψεων. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν σύνθετα αποθέματα παρουσία αλλά και απουσία της πρόσθετης επιφανειοδραστικής τασιενεργούς ουσίας SDS

και έγινε ενδελεχής μελέτη της επίδρασής της στα σύνθετα αποθέματα και για πρώτη φορά και στα απλά αποθέματα νικελίου.

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ενισχυτικά σωματίδια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία χημική ή μηχανική προ-κατεργασία και χωρίς τη χρήση υπερήχων πριν ή κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας της ηλεκτροαπόθεσης.

#### 4.3.1 Απόδοση ρεύματος

Είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την αναγωγή των ιόντων νικελίου, αφού αυτή συνοδεύεται, αναγκαστικά, από τη δευτερεύουσα αντίδραση αναγωγής των ιόντων υδρογόνου. Έτσι η απόδοση ρεύματος ( $\sigma$ ) δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{m_{Ni_{πραγ.}}}{m_{Ni_{θεωρ.}}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

όπου:

$m_{Ni_{πραγ.}}$ : η πραγματική μάζα του αποτιθέμενου νικελίου

$m_{Ni_{θεωρ.}}$ : η θεωρητική μάζα που θα αποτίθετο στην περίπτωση που το συνολικό ρεύμα καταναλώνονταν μόνο για την αναγωγή των ιόντων νικελίου.

Από το νόμο του Faraday και για την περίπτωση του συνεχούς ρεύματος, προκύπτει η θεωρητική μάζα του αποτιθέμενου μετάλλου  $m_{Ni_{θεωρ.}}$ :

$$m_{Ni_{θεωρ.}} = \frac{M_{Ni} \cdot I \cdot t_{DC}}{n_e \cdot F} \quad (4.2)$$

όπου:

$M_{Ni}$ : το ατομικό βάρος του νικελίου ( $M_{Ni} = 58.7g$ ),

$n_e$ : ο αριθμός ηλεκτρονίων που απαιτούνται στην ημι-αντίδραση αναγωγής του νικελίου ( $n_e = 2$ ),

$I$ : η ένταση του ρεύματος απόθεσης (A),

$t_{DC}$ : ο πραγματικός χρόνος απόθεσης (sec) και

$F$ : η σταθερά του Faraday ( $F=96500$ ).

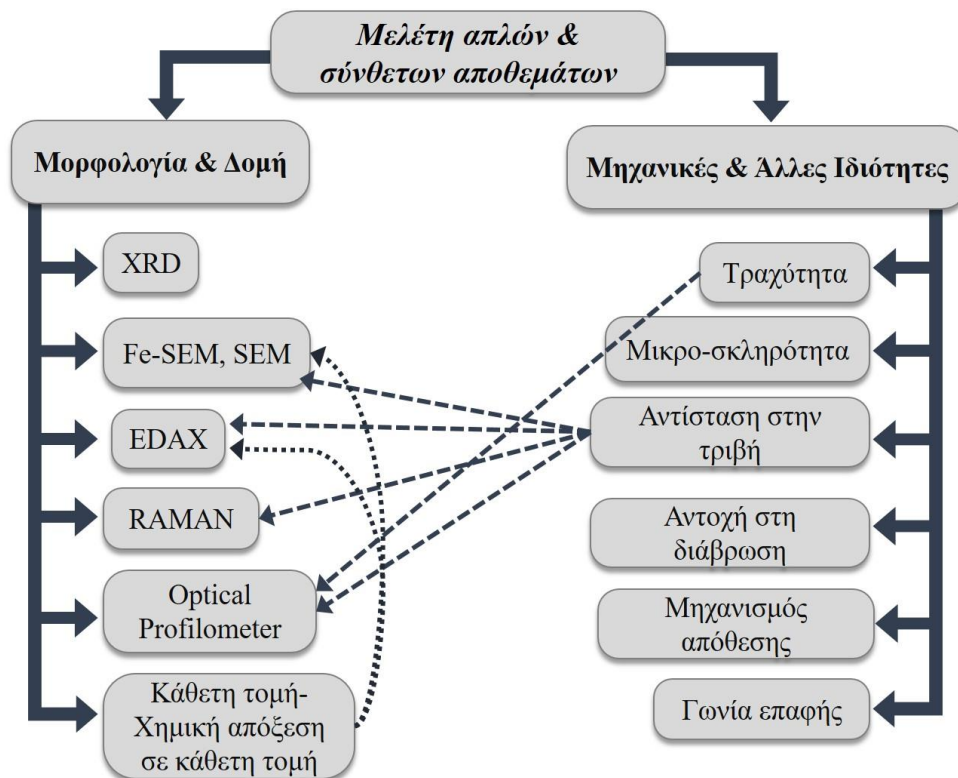
Η απόδοση του ρεύματος, όπως έχει αποδειχτεί, αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, του δυναμικού της απόθεσης αλλά και του pH του διαλύματος. Με την



επιβολή συνεχούς ρεύματος, ο συνδυασμός χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος και χαμηλών τιμών pH οδηγεί σε ανάλογες, χαμηλές τιμές απόδοσης ρεύματος, ενώ η απόδοση ρεύματος ( $\sigma$ ) αυξάνεται σημαντικά, προσεγγίζοντας τιμές της τάξης του 100%, για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και για τιμές pH μεγαλύτερες του τέσσερα ( $<4$ ) [10].

#### 4.4 Μελέτη απλών και σύνθετων αποθεμάτων.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκαν απλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου, τόσο ως προς τη δομή και τη μορφολογία τους όσο και ως προς τις μηχανικές και άλλες ιδιότητες. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ροής (Σχ.4.3), αρκετές από τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ηλεκτροαποτιθέμενων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκαν και για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων, αφού προηγουμένως είχαν υποστεί καταστροφικές τεχνικές μελέτης, όπως αντίσταση στην τριβή ολίσθησης ή χημική απόξεση σε κάθετη τομή. Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν.



**Σχήμα 4. 3:** Διαγραμματική αναπαράσταση των τεχνικών που ακολουθήθηκαν, με σκοπό τη μελέτη της μορφολογίας, της δομής αλλά και των ιδιοτήτων των απλών και σύνθετων αποθεμάτων.

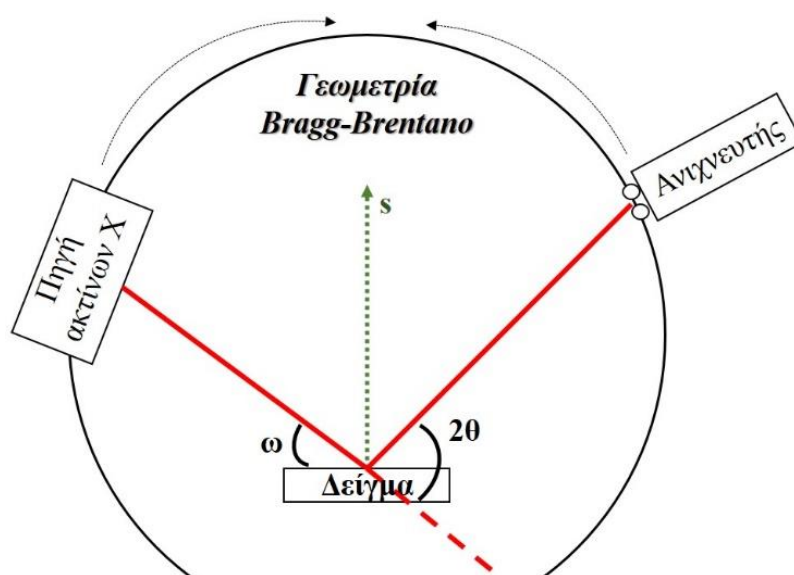
#### 4.4.1 Μελέτη μορφολογίας και δομής αποθεμάτων

##### 4.4.1.1 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η μελέτη για τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού αλλά και 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). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X της εταιρίας Bruker μοντέλο D8 Advance.

Μια κρυσταλλική ουσία, χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων της, εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία X σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, περιθλά δηλαδή τις ακτίνες X, οι οποίες καθορίζονται από τη συνθήκη του Bragg. Αντίθετα, μια άμορφη ουσία διαχέει ή σκεδάζει τις ακτίνες X ομοιόμορφα στον χώρο.

Στη διάταξη αυτή (Σχ.4.4), μια αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων X, αφού υποστεί τους κατάλληλους περιορισμούς με διαφράγματα, προσπίπτει στο δείγμα, περιθλάται (ανακλάται), καθίσταται συγκλίνουσα και τέλος, κατευθύνεται στον ανιχνευτή (Detector), όπου περισυλλέγεται. Αν η γωνία προσπτώσεως της δέσμης επί του δείγματος είναι  $\theta$ , τότε η γωνία προσπίπτουσας με την ανακλώμενη δέσμη είναι πάντα  $2\theta$ . Κινείται δε η πηγή παραγωγής ακτίνων X καθώς και ο ανιχνευτής. Χρησιμοποιήθηκε 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  $2\theta$  από 10 ως 135°, με βήμα σάρωσης 0.1°/s και χρόνο μέτρησης 1s ανά βήμα.



Σχήμα 4. 4: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος Bragg-Brentano.

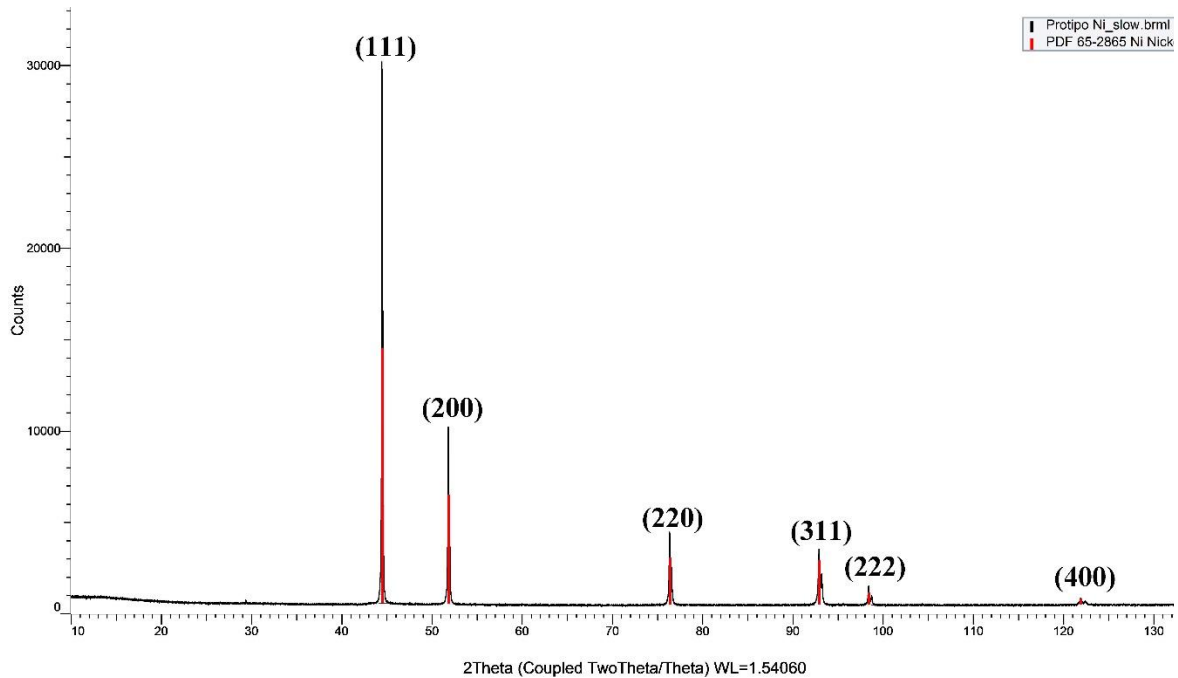
Συνοπτικά:

- Η γωνία πρόσπτωσης,  $\omega$ , ορίζεται η γωνία μεταξύ της πηγής ακτίνων X και του δείγματος.
- Η γωνία περίθλασης,  $2\theta$ , ορίζεται μεταξύ της δέσμης προσπίπτοντος και του ανιχνευτή.
- Η γωνία πρόσπτωσης  $\omega$  είναι πάντα το μισό της γωνίας του ανιχνευτή  $2\theta$ .
- Στη γεωμετρία Bragg-Brentano, το διάνυσμα περίθλασης ( $s$ ) είναι πάντοτε κάθετο ως προς την επιφάνεια του δείγματος και διχοτομεί τη γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της διάσπαρτης δέσμης.

Από τη μελέτη πρότυπης σκόνης νικελίου, τυχαία προσανατολισμένης, η οποία αποτέλεσε και το δείγμα αναφοράς για τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, προκύπτουν οι πρώτες έξι χαρακτηριστικές κορυφές του νικελίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.5. Έτσι, στον Πίνακα 4.3, παρουσιάζονται οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του νικελίου ( $d_{hkl}$ ), οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης ( $\theta_{hkl}$ ) καθώς και οι τιμές του λόγου των πειραματικά προσδιοριζόμενων εντάσεων των γραμμών περίθλασης ( $I_{hkl}$ ) προς τις θεωρητικές εντάσεις ( $I^0_{hkl}$ ) των γραμμών της σκόνης νικελίου.

**Πίνακας 4.3:** Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των πρώτων έξι γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni.

| <b>hkl</b> | <b><math>d_{hkl}</math> (Å)</b> | <b><math>\theta_{hkl}</math></b> | <b><math>I^0_{hkl}</math></b> | <b><math>I_{hkl} / I^0_{hkl}</math></b> |
|------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---|
| 111        | 2.0361                          | 22.229                           | 29065                         | 100                                     |
| 200        | 1.7632                          | 25.905                           | 9644                          | 33                                      |
| 220        | 1.2465                          | 38.170                           | 3974                          | 14                                      |
| 331        | 1.0628                          | 46.449                           | 3014                          | 10                                      |
| 222        | 1.0176                          | 49.200                           | 1033                          | 4                                       |
| 400        | 0.8811                          | 60.955                           | 323                           | 1                                       |



**Σχήμα 4. 5:** Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς DS σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλινών

Με τη μέθοδο του «σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού (*relative texture coefficient,  $RTC_{(hkl)}$* )», προσδιορίζεται ο επικρατών εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός κάθε δείγματος αφού έχει προηγηθεί η ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση και η επεξεργασία των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων X.[11]. Για το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε, είναι δυνατή η διερεύνηση του φάσματος των δειγμάτων νικελίου ως την κορυφή περίθλασης (311). Δηλαδή, οι ανιχνεύσιμες κορυφές είναι οι τέσσερις ακόλουθες: (111), (200), (220), (311), αφού οι (222) και (400) είναι πολλαπλάσιες των δύο πρώτων. Επομένως, ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού,  $RTC_{(hkl)}$ , για τα αποθέματα Ni, ορίζεται ως ο λόγος:

$$RTC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{\pi(hkl)}}{I_{\theta(hkl)}}}{\sum_{i=1}^4 \frac{I_{\pi(hkl)}}{I_{\theta(hkl)}}} \times 100\% \quad (4.3)$$

όπου:

$I_{\pi(hkl)}$ : οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των

προσανατολισμένων δειγμάτων Ni και

$I_{\theta(hkl)}$ : οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών περίθλασης ενός τυχαία προσανατολισμένου πρότυπου δοκιμίου σκόνης Ni, που μετράται στις ίδιες συνθήκες, και  $1 < i < 4$ , όπου  $i$  οι ανιχνεύσιμες κορυφές του Ni με τη χρήση αντικαθόδου Cu.

Για την εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των παραγόμενων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η σχέση Sherrer [12]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.4)$$

όπου:

D: το μέσο μέγεθος των κόκκων (Å),

B: το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (FWHM),

$\theta$ : η γωνία του Bragg και

$\lambda$ : το μήκος κύματος των ακτίνων X (nm)

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### **4.4.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) & ανάλυση με διασπορά ακτίνων X (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy-EDX)**

Η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μη καταστροφική μέθοδος ενώ η μοναδική προϋπόθεση είναι το υλικό να είναι ή να καταστεί αγωγίμο. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200, και ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDS. Η ανάλυση EDX (ή EDS ή EDXA) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος. Ωστόσο, μειονέκτημα της μεθόδου αυτής, είναι η αδυναμία της να ανιχνεύσει στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ( $Z \leq 8$ ), αλλά η ακρίβεια της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή, δίνοντας σφάλμα της τάξης  $\pm 1-3\%$  [13-16]. Έτσι, το ποσοστό συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων, αλλά και η ομοιομορφία της κατανομής τους εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων X (EDS) και της τεχνικής χαρτογράφησης (mapping). μιας επιφάνειας.

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ καθώς και στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### 4.4.1.3 Φασματοσκοπία Raman

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman, μελετήθηκαν τα ενισχυτικά σωματίδια, οι επιφάνειες αλλά και οι κάθετες τομές των σύνθετων αποθεμάτων και τέλος, το ίχνος φθοράς που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια των δειγμάτων, αφού προηγουμένως είχαν υποστεί δοκιμές τριβής ξηρής ολίσθησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT) με μικροσκόπιο Renishaw inVia Reflex ενώ ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε λέιζερ στερεάς κατάστασης με μήκος κύματος  $\lambda=532$  nm. Η δέσμη λέιζερ επικεντρώθηκε στα δείγματα μέσω ενός φακού μεγέθυνσης μικρής απόστασης (x100), με χαμηλή ισχύ διέγερσης, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η χαμηλή θέρμανση των δειγμάτων.

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Χημικών Επιστημών Ι της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### 4.4.1.4 Οπτικό Προφιλόμετρο

Οι μετρήσεις της τραχύτητας των επιφανειών καθώς και η μελέτη του ίχνους φθοράς που προέκυψε μετά από την τριβολογική δοκιμή που υπέστησαν τα παραγόμενα σύνθετα αποθέματα, πραγματοποιήθηκαν με 3D οπτικό προφιλόμετρο της εταιρίας Bruker (3D Bruker Profilemeter ContourGT). Επιπλέον υπολογίστηκε ο δείκτης της ασυμμετρίας της επιφάνειας Ssk.

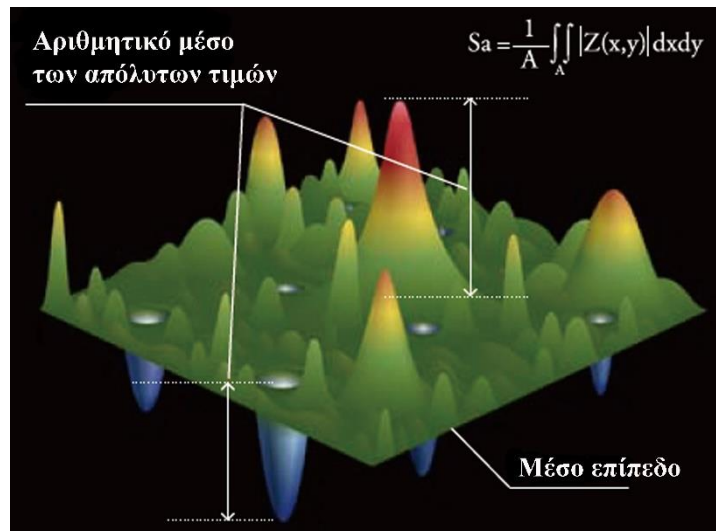
Η τραχύτητα επιφάνειας Sa (Σχ.4.6), είναι προέκταση της τραχύτητας Ra δηλαδή της αριθμητικής μέσης τιμής μιας γραμμής, μιας και αφορά όλη την εξεταζόμενη επιφάνεια. Σε απόλυτη τιμή μας δείχνει τη διαφορά του ύψους κάθε σημείου σε σύγκριση με την αριθμητική μέση τιμή της επιφάνειας. Αυτή η παράμετρος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της μέσης τραχύτητας της επιφάνειας και δίνεται από τον τύπο:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| d(x) d(y) \quad (4.5)$$

όπου:

Z(x, y): το ύψος της επιφάνειας σε σχέση με την επιφάνεια και

A: η επιφάνεια σάρωσης.



Σχήμα 4. 6: Σχηματική επεξήγηση των παραμέτρων υφής επιφάνειας σύμφωνα με το ISO 25178.

Ο δείκτης ασυμμετρίας  $S_{sk}$  (skewness) είναι προέκταση της τραχύτητας γραμμής  $R_{sk}$ , αφορά στην αξιολόγηση αποκλίσεων στην κατανομή του ύψους σε μια επιφάνεια και δίνεται από τον τύπο:

$$S_{sk} = \frac{1}{s_q^3} \left( \frac{1}{A} \iint_A Z^3(x, y) dx dy \right) \quad (4.6)$$

όπου:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A Z^2(x, y) dx dy} \quad (4.7)$$

η προέκταση της τραχύτητας  $R_q$  που αφορά στη μέση τετραγωνική ρίζα της μεταβολής του ύψους σε μια γραμμή και αναφέρεται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

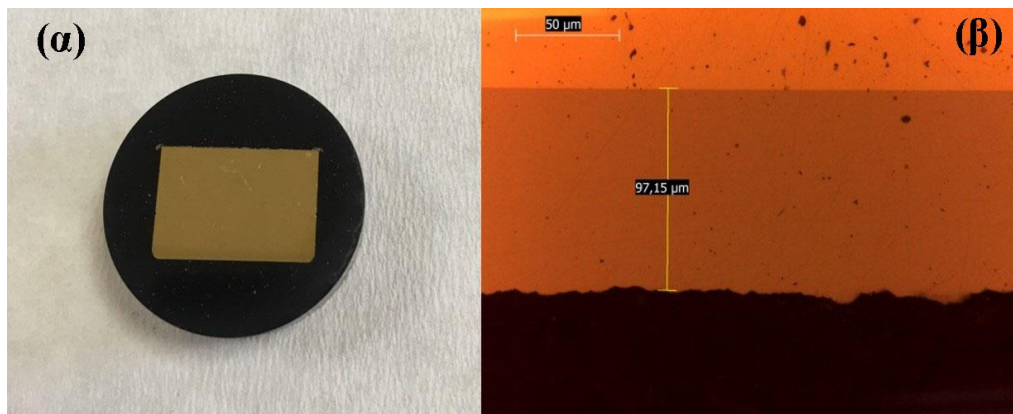
*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### 4.4.1.5 Κάθετη τομή & Χημική απόξεση σε κάθετη τομή

Επιλεγμένα απλά και σύνθετα αποθέματα μελετήθηκαν με χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου, αλλά και με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), πριν και μετά από χημική απόξεση σε κάθετη τομή. Διερευνήθηκαν τόσο η κατανομή των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα νικελίου όσο και η επίδραση του τύπου του εφαρμοζόμενου ρεύματος και της παρουσίας πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας στις κάθετες τομές.

Πιο αναλυτικά, τα δείγματα κόπηκαν σε εγκάρσια τομή, εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη θερμής τοποθέτησης, λειοτριβήθηκαν και στιλβώθηκαν με σκοπό να αποκτήσουν μια

επιφάνεια σαν καθρέφτη (Εικ.4.3). Τα δείγματα παρατηρήθηκαν αρχικά σε εγκάρσια τομή τόσο με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (Εικ.4.3β) όσο και με SEM, και μετρήθηκε η μικροσκληρότητα HV0.05 κατά Vickers. Έπειτα πραγματοποιήθηκε χημική απόξεση χρησιμοποιώντας διάλυμα 50% οξικού οξέος και 50% v/v νιτρικού οξέος. Ο χρόνος της απόξεσης ποικίλει για κάθε δείγμα, ανάλογα με τη σύνθεση και το πάχος του. Παρατηρήθηκαν η κατανομή των σωματιδίων κατά μήκος του πάχους της επικάλυψης, ο βαθμός συσσωμάτωσής τους καθώς και οι μεταβολές στη μικροδομή της μήτρας Νί. Για λόγους σύγκρισης, παρατηρήθηκαν επίσης επιχρίσματα καθαρού Νί, που παράγονται υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης,, παρουσία ή απουσία SDS.



**Εικόνα 4. 3:** Μελέτη αποθέματος καθαρού νικελίου (α) κάθετη τομή εγκιβωτισμένη σε ρητίνη (β) Εικόνα κάθετης τομής από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο *Department of Engineering and Architecture University of Udine, Italy* αλλά και στη *Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ*.

#### 4.4.2 Μελέτη μηχανικών και άλλων ιδιοτήτων

##### 4.4.2.1 Μικρο-σκληρότητα

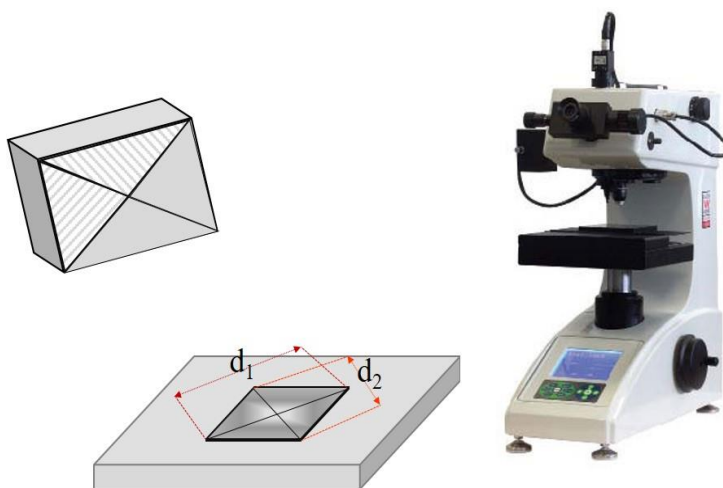
Η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της, εκφράζεται με τον όρο *σκληρότητα*. Η παραμόρφωση της επιφάνειας των υλικών μπορεί να συμβεί με διάφορους τρόπους, όπως με διείδυση, μηχανική τριβή, κοπή και δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών «εισαγωγέων», οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από σκληρά υλικά. Στη συνέχεια, μετράται το πλάτος, το μήκος ή το βάθος του ίχνους της παραμόρφωσης που προκαλείται.

Ειδικότερα, η τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος με τη διείδυση ενός «εισαγωγέα» καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος, επιφέρει μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής



επιφάνειας. Στην περίπτωση που το γεωμετρικό σχήμα του «εισαγωγέα» είναι σφαιρικό, τότε πρόκειται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας με τη μέθοδο *Brinell*, ενώ αν είναι κωνικό τότε η μέθοδος ονομάζεται *Rockwell*. Επίσης, όταν το γεωμετρικό σχήμα του «εισαγωγέα» είναι πυραμιδικό με τετραγωνική βάση ή πυραμιδικό με ρομβική βάση, οι μέθοδοι αναφέρονται ως *Vickers* ή *Knoop* αντίστοιχα [17].

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο *Vickers*, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας και γωνίας κορυφής  $\alpha=136^\circ$  ενώ χρησιμοποιήθηκε αυτόματο ηλεκτρονικό μικροσκληρόμετρο *Knoop / Vickers Tester* της εταιρείας *Wilson Instruments*, μοντέλο 402 MVD (Σχ. 4.7). Με τη μέθοδο *Vickers*, ο εισαγωγέας διεισδύει σε βάθος σχεδόν διπλάσιο από αυτό της *Knoop*, με αποτέλεσμα η μέτρηση να μην εξαρτάται από την επιφανειακή μορφολογία του δείγματος αλλά δεν ενδείκνυται για μετρήσεις λεπτών μεταλλικών υμενίων.



**Σχήμα 4. 7:** Σχηματική αναπαράσταση του εισαγωγέα *Vickers* και μικροσκληρόμετρο *Knoop / Vickers Tester*, 402MVD.

Ο προσδιορισμός του βάθους διείσδυσης του «εισαγωγέα» πραγματοποιείται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. 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. Έπειτα, επιλέγεται η πίεση *F* του διαμαντιού που θα εξασκηθεί στην προς μέτρηση επιφάνεια, ενώ το εμβαδόν της επιφάνειας *M* (mm<sup>2</sup>) του αποτυπώματος υπολογίζεται γεωμετρικά και δίνεται από τον τύπο :

$$M = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (4.8)$$

όπου :

d: η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος (mm)

α: η γωνία που σχηματίζουν οι διαγώνιοι

Έτσι, ο γενικός τύπος σκληρότητας κατά Vickers HV εκφράζεται ως εξής:

$$\text{σε MPa ή N/mm}^2: \quad HV = 0.102 \frac{F}{M} = 0.1891 \left(\frac{F}{d^2}\right) \quad (4.9)$$

$$\text{σε kgf ή kp/mm}^2: \quad HV = 0.102 \frac{P}{M} = 0.8544 \left(\frac{F}{d^2}\right) \quad (4.10)$$

Στο μικροσκληρόμετρο αυτό μπορούν να προσδιορισθούν οι εξείς μικροσκληρότητες με αντίστοιχη επιλογή πίεσης gf : 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, και 2000 (μακροσκληρότητα) δίνοντας αντίστοιχες τιμές HV0.01, HV 0.025, HV0.05, HV 0.1, HV0.2, HV 0.3, HV0.5, HV 1 και HV2. Ο χρόνος διεύθυνσης του εισαγωγέα μπορεί να επιλεγθεί στην περιοχή 5-99 sec. Το οπτικό μικροσκόπιο διαθέτει δύο φακούς με δυνατότητα μεγέθυνσης 100X στο φακό παρατήρησης και 400X στο φακό μέτρησης.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι προκειμένου να προσδιοριστεί η μικροσκληρότητα των δοκιμίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, θα πρέπει :

- το πάχος των επικαλύψεων να είναι μεγαλύτερο από 50 μm, ώστε να μην επηρεάζεται η μέτρηση από τις ιδιότητες του υποστρώματος και
- η σκληρότητα του κάθε αποθέματος να προκύπτει από το μέσο όρο δέκα μετρήσεων, οι οποίες θα λαμβάνονται σε διάφορες περιοχές της επιφάνειας του αποθέματος.

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### 4.4.2.2 Αντίσταση στην τριβή ολίσθησης

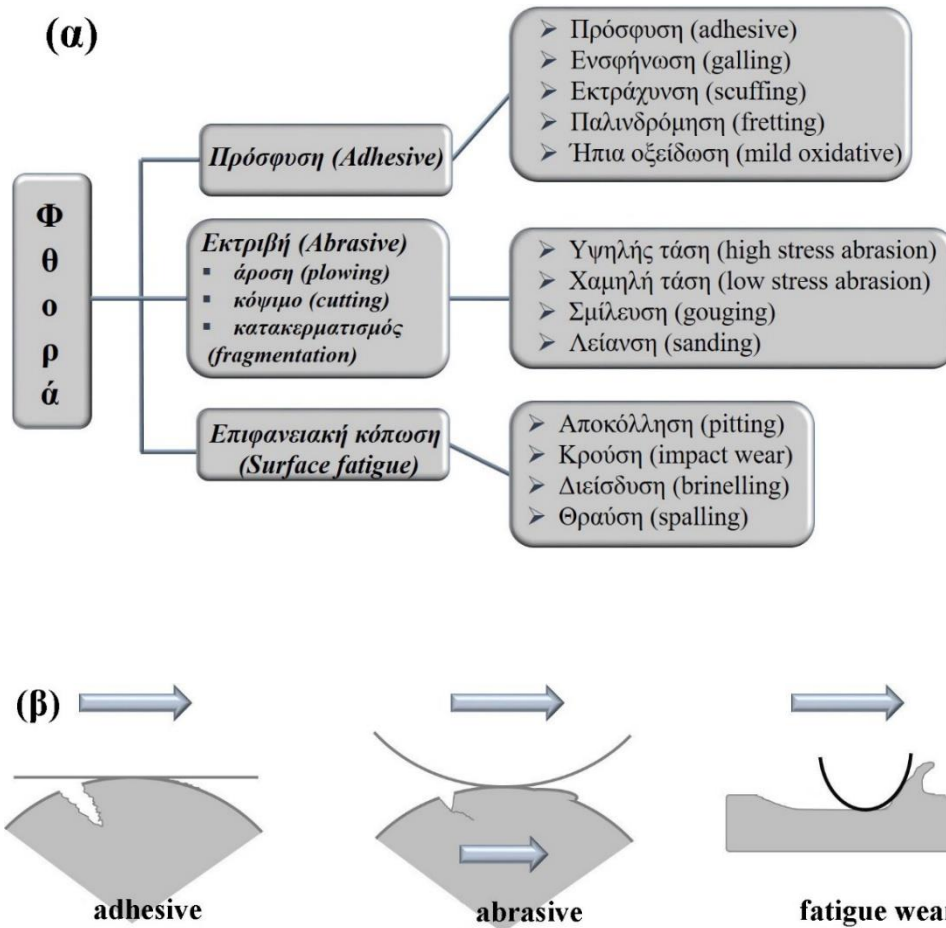
*Τριβή ολίσθησης ή κινητική τριβή*, είναι η δύναμη που αντιστέκεται στην σχετική κίνηση των σωμάτων, τα οποία βρίσκονται σε κίνηση και εφάπτονται. Έχει φορά αντίθετη της κίνησης και μέτρο που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$T_k = \mu_k \cdot N \quad (4.11)$$

όπου:

$T_k$ : η τριβή ολίσθησης και

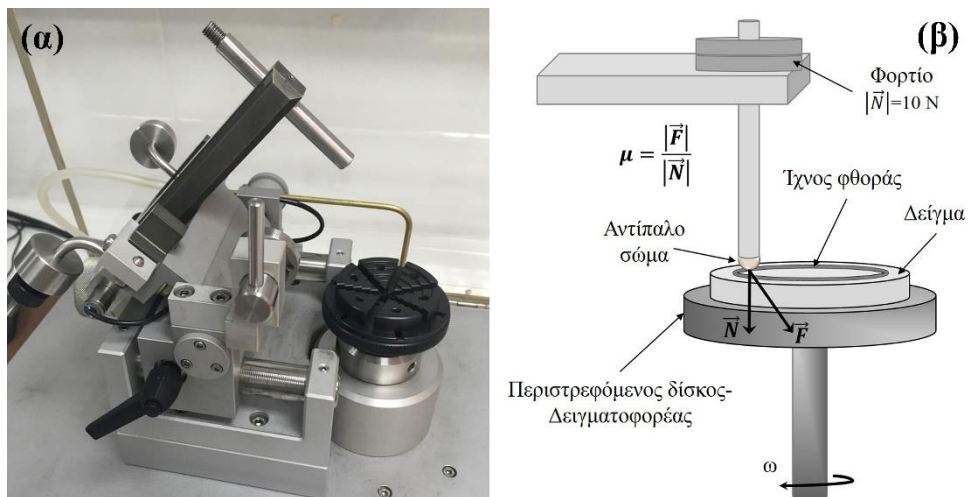
$\mu_k$ : ο συντελεστής τριβής ολίσθησης.



**Σχήμα 4. 8:** (α) Μηχανισμοί φθοράς και (β) Σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών φθοράς.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι ως *φθορά* ορίζεται η ζημιά μιας στερεής επιφάνειας, που συνεπάγεται προοδευτική απώλεια υλικού, εξαιτίας της σχετικής κίνησης μεταξύ των επιφανειών – ή μεταξύ μιας επιφάνειας και μιας ή περισσότερων ουσιών – που έρχονται σε επαφή. Βέβαια, τα υλικά φθείρονται ή διαβρώνονται μηχανικά με διαφορετικούς τρόπους, οι κυριότεροι από τους οποίους απεικονίζονται στο σχήμα 4.8. Ωστόσο, δεν συνεπάγεται ότι οι διάφοροι *μηχανισμοί φθοράς* λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Συχνά επικαλύπτονται και εμφανίζονται να ενεργούν ταυτόχρονα δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο, ένα μεγαλύτερο ποσοστό φθοράς σε σχέση με το ποσοστό φθοράς που δημιουργεί ο κάθε μηχανισμός ξεχωριστά.

Η τριβολογική συμπεριφορά λόγω ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου (ξηρή ολίσθηση), των παραγόμενων απλών και σύνθετων αποθεμάτων, δηλαδή ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης (*friction coefficient, cof*) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τριβόμετρο τύπου *ball-on-disk* της εταιρείας CSEM (Σχ.4.9 (α)). Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου (1 -10N) και περιστροφής του δίσκου (1- 600 rpm). Αποτελείται από μία μπίλια κορουνδίου ( $Al_2O_3$ ) στην οποία επιβάλλεται συγκεκριμένο σταθερό φορτίο και η οποία ολισθαίνει διαγράφοντας κυκλική τροχιά πάνω σε δίσκο (disk), στον οποίο βρίσκεται το υπό εξέταση δοκίμιο και κινείται με καθορισμένη γραμμική ταχύτητα (Εικ.4.9 (β)).



Σχήμα 4. 9: (α) Τριβόμετρο τύπου *ball on disk*, CSM και (β) Σχηματική αναπαράσταση τριβομέτρου.

Πίνακας 4. 4: Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών απλών και σύνθετων αποθεμάτων.

| Τριβολογικές συνθήκες              |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| Φορτίο                             | 10N                 |
| Σφαίρα ακίδας                      | Κορούνδιο (d = 6mm) |
| Κύκλοι ολίσθησης                   | 100.000 Laps        |
| Γραμμική ταχύτητα                  | 0.1 m/s             |
| Συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας | T = 25 C, 42-50%    |

Το τριβόμετρο μετράει αυτόματα την απόκλιση του ελαστικού βραχίονα στον οποίο στηρίζεται το αντίπαλο σώμα με ειδικό αισθητήρα, και έτσι, καταγράφεται συνεχώς ο συντελεστής τριβής. Οι πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Μετά από τις τριβολογικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, ακολούθησε η μελέτη της μορφής του ίχνους τριβής (track) των δοκιμίων με τις τεχνικές SEM, Raman και Optical Profilometer.

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### 4.4.2.3 Αντοχή στη διάβρωση

Για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των αποθεμάτων τόσο του καθαρού νικελίου όσο και των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές Tafel, φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS), βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry -LSV) και μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία (Quartz Crystal Microbalance –QCM)..

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έλαβαν χώρα σε κελί τριών ηλεκτροδίων (PARC Flat Cell), όπου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (SCE) και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκοχρύσου. Το δείγμα χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας σχήματος δίσκου με επιφάνεια  $1 \text{ cm}^2$ . Ποντεσιοδυναμικές μετρήσεις έγιναν με ποντεσιοστάτη τύπου EG&G 263A, ενώ μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης έγιναν με αναλυτή εμπέδησης/φάσης τύπου Solartron SI1260.

Τα δεδομένα αποκτήθηκαν για δυναμικό ανοικτού κυκλώματος  $E_{OC}$  ποντεσιοστατικά, για φάσμα συχνοτήτων από 0,01 Hz έως 20 kHz και εύρος διαταραχής  $\pm 10 \text{ mV}$ , ενώ η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή λογισμικού Zplot / Zview (Scribner Assoc. Inc.).

Όλα τα εξεταζόμενα δείγματα, βυθίστηκαν στο προαναφερθέν διαβρωτικό μέσο και τόσο τα φάσματα του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος ( $E_{OC}$ ) όσο και τα φάσματα EIS, μετρήθηκαν για 60 ώρες εμφάνισης των δοκιμίων.

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.*

#### 4.4.2.4 Γωνία επαφής

Οι ιδιότητες διαβροχής μιας επιφάνειας καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του νερού και της επιφάνειας του υλικού. Όταν η ενέργεια δεσμού μεταξύ των μορίων του νερού είναι μικρότερη από τη σχετική ενέργεια πρόσφυσης (προσρόφησης) της εκάστοτε επιφάνειας, τα μόρια του νερού τείνουν να εξαπλώνονται και να σχηματίζουν ένα λεπτό υγρό φιλμ αυξάνοντας τη διαβρεκτικότητα της επιφάνειας. Τότε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως *υδρόφιλη* και η γωνία επαφής της σταγόνας νερού με την επιφάνεια είναι μικρότερη από 90°. Αντίθετα, όταν η σχετική ενέργεια πρόσφυσης μεταξύ των μορίων του νερού και της επιφάνειας του υλικού είναι μικρότερη σε σχέση με την ενέργεια δεσμού των μορίων του νερού, έχουν την τάση να συσσωματώνονται στην επιφάνεια και να σχηματίζουν σφαιρικά σταγονίδια. Τότε η επιφάνεια του υλικού χαρακτηρίζεται ως *υδρόφοβη* και παρουσιάζει γωνία επαφής μεγαλύτερη από 90° [18].

Οι μετρήσεις για τη γωνία επαφής, και κατ' επέκταση την μελέτη της υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας τόσο των δοκιμίων όσο και των ενισχυτικών μέσων, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση διάταξης η οποία αποτελείται από ένα στερεό υπόβαθρο, πάνω στο οποίο τοποθετείται το προς εξέταση δείγμα, μία ηλεκτρονική μικρο-πιπέτα ακριβείας για την ρίψη των σταγονιδίων νερού στην επιφάνεια του δείγματος, μια μικρο-κάμερα που “φωτογραφίζει” την σταγόνα στην επιφάνεια και από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, με ένα λογισμικό βάση του οποίου (Image J) πραγματοποιείται η μέτρηση και η αξιολόγηση των γωνιών επαφής (advancing contact angles). Στην περίπτωση της μελέτης των αποθεμάτων η σταγόνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 11 μl ενώ στην περίπτωση μελέτης των ενισχυτικών μέσων 5 μl αντίστοιχα.

*Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο R-NanoLab της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.*

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. E. Raub, K. Muller, Fundamentals of Metal Deposition, Elsevier (1967).
2. M. Zamin, M.B. Ives, Corrosion, 29 (1973) 3190
3. J.P. Hoare, J. Electrochem. Soc, 134 (12) (1987) 31020
4. S.T. Berezina, L.V. Burnasheva, A.N. Gilmanov, I.K. Muzeev, R.M. Saggeva, Electrokhimiya, 10 (1974) 940
5. M. Y. Abyaneh, M. Hashemi-Pour, Trans Inst. Met. Finish, 72 (1) (1993) 230
6. A. Dichiara, J. Bai, Diamond & Related Materials 29 (2012) 52–58.
7. Delong He, Michael Bozlar, Maxime Genestoux, Jinbo Bai, Carbon 48 ( 2010 ) 1159 –11700
8. Anthony B. Dichiara, Jinkai Yuan, Shenghong Yao, Alain Sylvestre, Laurent Zimmer, Jinbo Bai, J. Mater. Chem. A, 2014, 2,7980.
9. W. Li, A. Dichiara, J. Bai, Compos. Sci. Technol. 2013; 74: 221–227.
10. M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed. Wiley 2006, 210-212, 221- 227.
11. E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 4571.
12. Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, 1985, 174.
13. N. Kanani, Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice, 1st ed. Elsevier, 2004, 294-345.
14. P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, Electron Microscopy and Analysis, 2nd ed, Taylor & Francis Inc., 1988, p. 106-110, 154-166.
15. J.F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, 4th ed., Prentice Hall, 1996, p. 152-158, 555-557.
16. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2009.
17. Konrad Herrmann, Hardness Testing Principles and Applications, edited by Konrad Herrmann, first printing October 2011.
18. Jing Fengab and Zhiguang Guo, Nanoscale Horiz., 2019,4, 339.

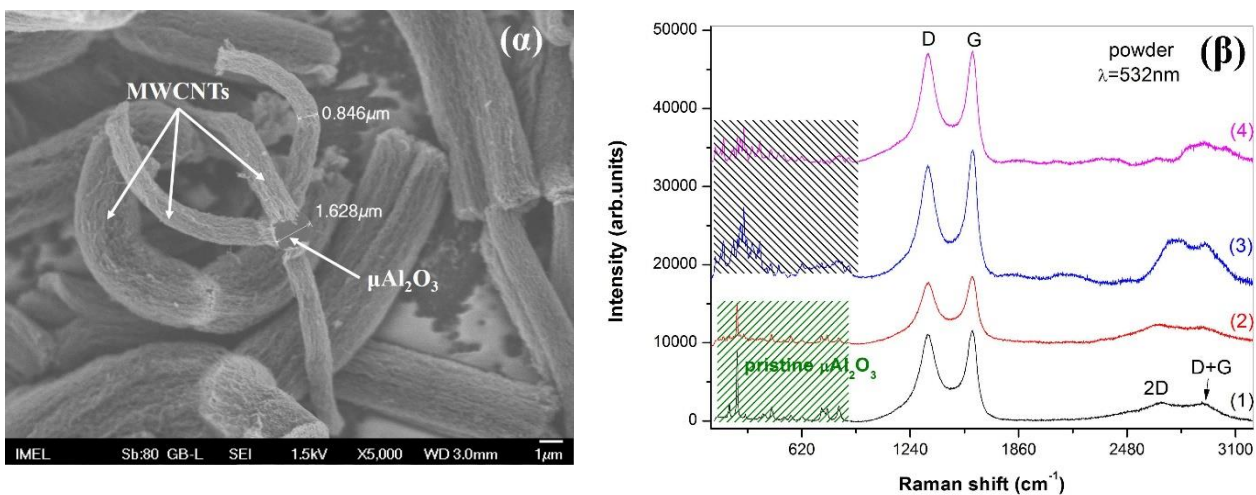


Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων  
Ni / MWCNTs-μAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### 5.1 Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου MWCNTs/ $\mu$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

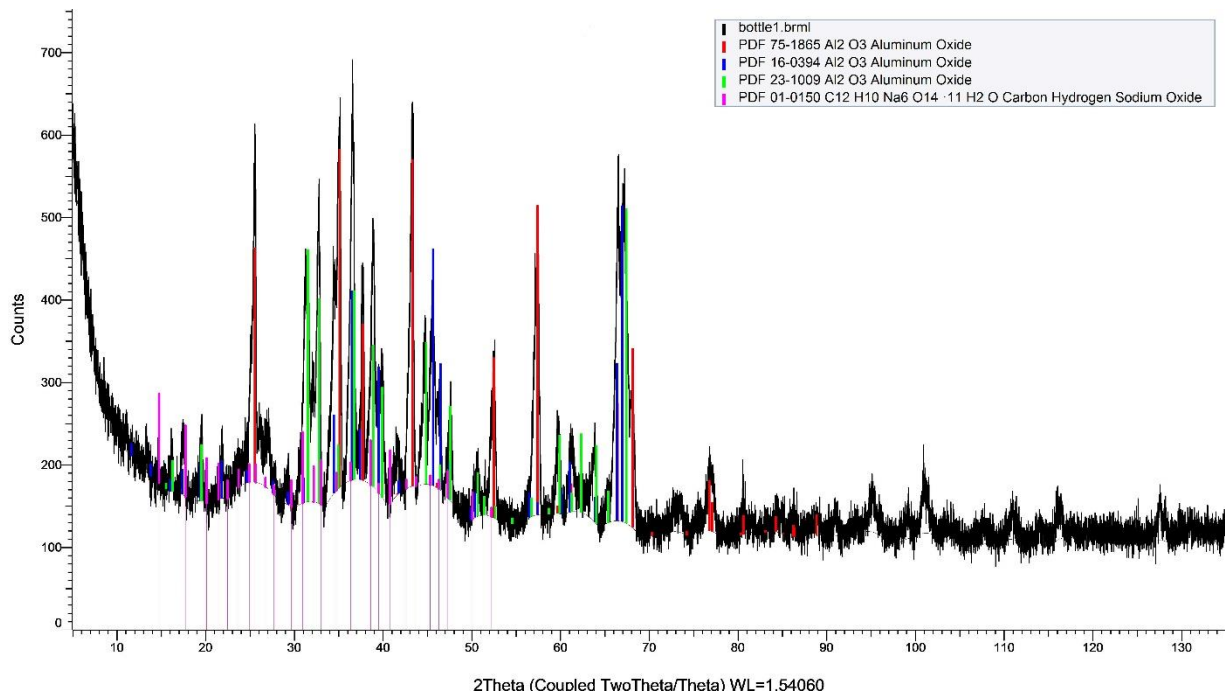
Από την καταγραφή των φασμάτων Raman που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα σημεία της υβριδικής σκόνης MWCNTs/ $\mu$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, έτσι όπως παραλήφθηκε από το εργαστήριο MSSMat (Εικ.5.1 (α)), φαίνεται η λεγόμενη, χαρακτηριστική G κορυφή στους 1600 cm<sup>-1</sup> καθώς και η D στους ~1350cm<sup>-1</sup>. Η κορυφή G σχετίζεται με τον δεσμό τάνυσης σε όλα τα ζεύγη ατόμων άνθρακα με υβριδισμό τύπου sp<sup>2</sup> σε αμφοτέρους τους δακτυλίους και αλυσίδες και αποδίδεται στην E<sub>2g</sub> συμμετρία, ενώ η κορυφή D στην συμμετρία A<sub>1g</sub> και συνδέεται με πιθανές ατέλειες δομής [1-4].



**Εικόνα 5. 1:** (α) Εικόνα Fe-SEM υβριδικής σκόνης MWCNTs/ $\mu$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και (β) το αντίστοιχο φάσμα Raman.

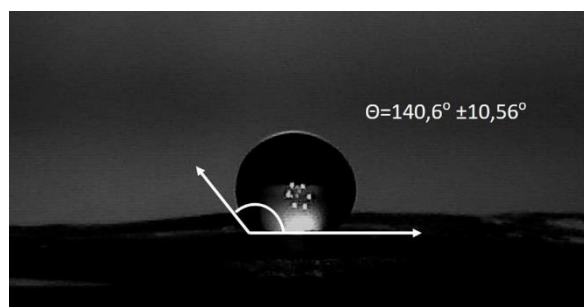
Η δευτερογενής D σκέδαση Raman (2D) καθώς και η κορυφή D + G ανιχνεύονται στους ~ 2695 και 2935 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα, όπως αναμενόταν από τη βιβλιογραφία [3,4]. Επιπρόσθετα, τα δύο πρώτα φάσματα της Εικόνας 5.1 (β) (φάσματα 1, 2) παρουσιάζουν μια πληθώρα κορυφών, στους ~ 207, 253, 450, 733, 766 και 832 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις του υποστρώματος  $\mu$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pristine-επιφάνεια χωρίς προσρόφηση χημικών ειδών) [5]. Στα φάσματα 3 και 4 της εικόνας 5.1 (β) υπάρχει επίσης μια πληθώρα κορυφών στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μέχρι τους 1000 cm<sup>-1</sup> με την κορυφή στους ~287cm<sup>-1</sup> να είναι η ισχυρότερη, και των οποίων η σχετική αναλογία εντάσεων των διαφόρων κορυφών είναι διαφορετική από σημείο σε σημείο, υποδεικνύοντας τη διαφοροποίηση της ανάπτυξης των MWCNTs επάνω στις μικρο-σφαίρες της αλούμινας.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X-XRD, ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές που ανήκουν στο οξείδιο του αλουμινίου/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχ.5.1) και παράλληλα επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη των MWCNTs.



**Σχήμα 5. 1:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X-XRD υβριδικής σκόνης MWCNTs/μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Τέλος, από τη μελέτη της υδροφιλικότητας/ υδροφοβικότητας, προέκυψε ότι τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs/μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν έντονη υδροφοβικότητα με γωνία διαβροχής  $\theta=140,6^{\circ}\pm 10,56^{\circ}$  (Εικ.5.2).



**Εικόνα 5. 2:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από την υδρόφοβη επιφάνεια MWCNTs/μ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 5.2 Συνοπτική πειραματική διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης

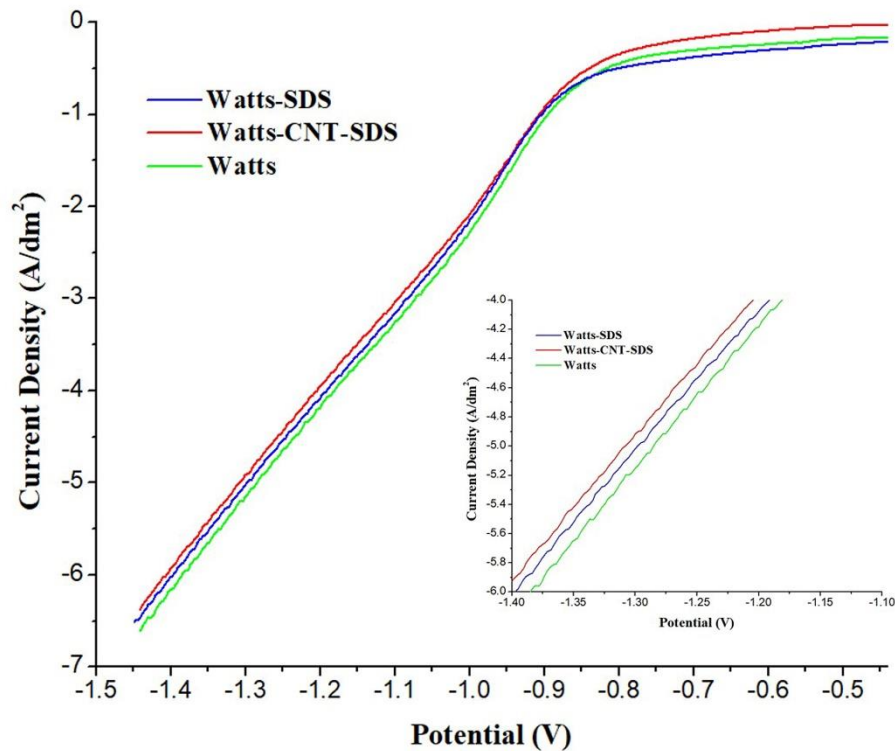
Προκειμένου να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης των σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts πραγματοποιήθηκε βολταμετρία γραμμικής σάρωσης από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μέχρι  $\sim -1.4V$  (καθοδικές σαρώσεις) για τρεις τύπους διαλυμάτων, του τυπικού διαλύματος Watts και του Watts με προσθήκη υβριδικών MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σωματιδίων, παρουσία και απουσία SDS. Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζονται οι καμπύλες που προέκυψαν από την καθοδική σάρωση των δοκιμίων, μετά την εφαρμογή πεντάλεπτης καθοδικής πόλωσης και την εφαρμογή τεσσάρων διαδοχικών κύκλων φόρτισης, με ρυθμό σάρωσης 0.1 V/s. 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 ποτενσιοστατικά και με εφαρμογή δυναμικού  $-1.26\text{V}$  για  $300\text{s}$ , ώστε να εξασφαλιστεί η δημιουργία επαρκούς απόθεσης με ικανοποιητικό πάχος, και να μην επηρεάζονται οι επακόλουθες μετρήσεις από το υπόστρωμα.

Για να εξασφαλιστεί η ορθότητα των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε πλήθος επαναλήψεων για κάθε διάλυμα και οι καμπύλες αυτές αποτελούν τις πλέον ενδεικτικές. Κατά την καθοδική σάρωση, οι δράσεις που πραγματοποιούνται είναι η αναγωγή του νικελίου και η παράλληλη δράση της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων, ενώ συγχρόνως αναμένεται να λάβει χώρα και η προσρόφηση των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην κάθοδο. Συγκρίνοντας επομένως τις καμπύλες που προέκυψαν από το διάλυμα Watts και Watts-SDS, Σχήμα 5.2 πράσινη και μπλε γραμμή αντίστοιχα, διαπιστώνεται ότι η προσθήκη του SDS δεν επιφέρει αισθητή μεταβολή, μειώνοντας ωστόσο τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος κατά  $0.2\text{ A/dm}^2$ .

Κατά την προσθήκη των σωματιδίων MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  στο διάλυμα Watts-SDS, δηλαδή κατά τη απόθεση της σύνθετης επικάλυψης, η καθοδική καμπύλη αντιστοιχίζεται με ακόμα μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, σε σύγκριση με αυτές τιμές του διαλύματος Watts - SDS. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι στα πρώτα στάδια ανάπτυξης της σύνθετης επικάλυψης, η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων παρεμποδίζει την απόθεση του νικελίου, σε σύγκριση με αυτήν του καθαρού νικελίου.

Από το Σχήμα 5.2 συμπεραίνεται ότι, εφόσον εφαρμοστεί δυναμικό αρνητικότερο από τα περίπου  $-0.9\text{V}$ , εξασφαλίζεται η επιτυχής απόθεση της συνθέτης επικάλυψης. Όμως, για να εξασφαλιστεί η επιτυχής και λιγότερο χρονοβόρα απόθεση θα πρέπει να επιλεγεί επιβαλλόμενο καθοδικό δυναμικό στην περιοχή των  $-1.1\text{V}$  έως  $-1.3\text{V}$ .

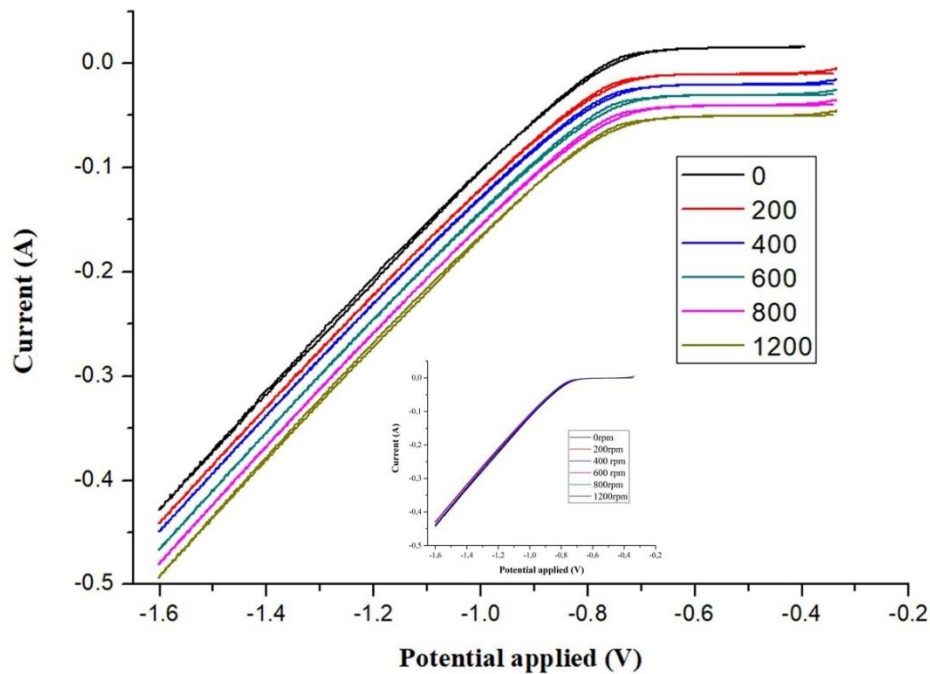


**Σχήμα 5. 2:** Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για λουτρό (α) Watts (πράσινη γραμμή) (β) Watts με πρόσθετο SDS ( $c=0.2\text{gr/L}$ ) (μπλε γραμμή) και (γ) Watts παρουσία υβριδικής σκόνης MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $c=0.5\text{gr/L}$ ) και πρόσθετου SDS ( $c=0.2\text{gr/L}$ ) (κόκκινη γραμμή).

Με την ίδια μέθοδο, μελετήθηκε και η επίδραση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής της περιστρεφόμενης καθόδου στην ηλεκτροαπόθεση σε λουτρό Watts/ MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ / SDS. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν καθοδικές σαρώσεις για τιμές γωνιακής ταχύτητας της καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm.

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης για τις διάφορες τιμές γωνιακών ταχυτήτων της περιστρεφόμενης καθόδου. Οι καμπύλες αυτές στην πραγματικότητα ταυτίζονται, άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση και δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές. Στην παρούσα ερευνητική εργασία επιλέχθηκε γωνιακή ταχύτητα περιστρεφόμενης καθόδου  $\omega=400$  rpm.

Μετά από αυτό το αρχικό στάδιο μελέτης των ηλεκτρολυτικών λουτρών, οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη μελέτη τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.



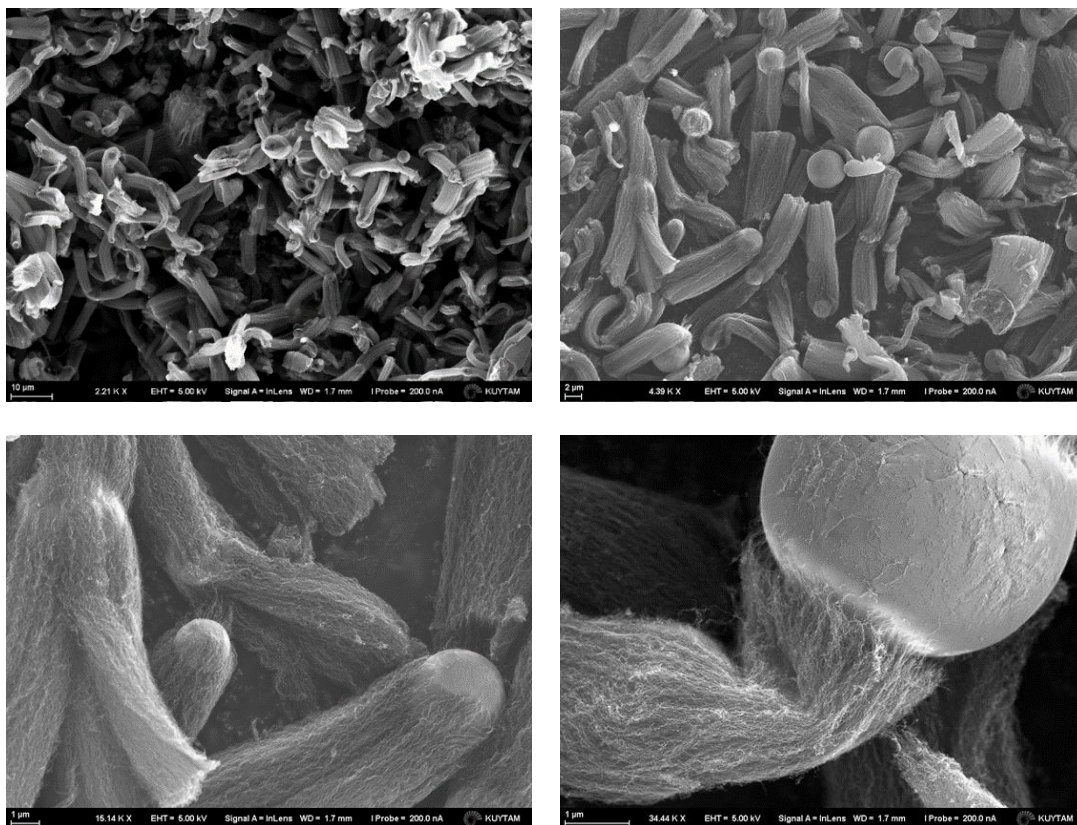
**Σχήμα 5. 3:** Καθδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts, παρουσία σκόνης MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 g/L) και SDS (0.2g/L), για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 5.3, αλλά έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.

**Πίνακας 5. 1:** Σύσταση ηλεκτρολύτη και πειραματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

| <b>Σύσταση Ηλεκτρολύτη</b>  |   |
|---|---|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                    | 330 g/L                                   |
| NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                    | 35 g/L                                    |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 40 g/L                                    |
| SDS   | 0, 0.2 g/L                                |
| MWCNTs/μ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | 0, 0.5 g/L                                |
| <b>Συνθήκες ηλεκτρόλυσης</b>  |   |
| pH  | 3.5                                       |
| Θερμοκρασία   | 51± 1°C                                   |
| Υπόστρωμα   | Ορειγάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm     |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)  | 400 rpm                                   |
| Ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης (ω)                                       | 200 rpm                                   |
| Πυκνότητα ρεύματος (J <sub>p</sub> )                                    | 5 A/dm <sup>2</sup>                       |
| Τύπος ρεύματος  | Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC) |
| Duty cycle (d.c =T <sub>on</sub> /(T <sub>on</sub> +T <sub>off</sub> )) | 50%                                       |
| Συχνότητα παλμών (ν)  | 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz                  |

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προκύπτει ότι για την αποτελεσματική διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει ρύγχος υπερήχων πριν αλλά και κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης [6-17], χημική τροποποίηση των σωματιδίων πριν από τη χρήση τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [7-18], αλλά και πρόσθετα όπως saccharine [9,13,19], chexadecylphosphocholine -HPC [19], hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) [7,9] ή και sodium dodecylsulfate –SDS [6,8,11,14,16,18,19].

Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η υβριδική σκόνη που χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό μέσο, δεν υπέστη καμία χημική προκατεργασία και δεν εφαρμόστηκαν υπέρηχοι ούτε πριν ούτε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, με σκοπό τη διατήρηση της ιδιαίτερης γεωμετρίας που παρουσιάζουν τα υβριδικά νανοσωματίδια (Εικ.5.3). Επιπλέον, όλες οι πειραματικές διαδικασίες της σύνθεσης των μεταλλικών δοκιμίων επαναλήφθηκαν τουλάχιστον τέσσερις φορές κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και για την επαλήθευση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

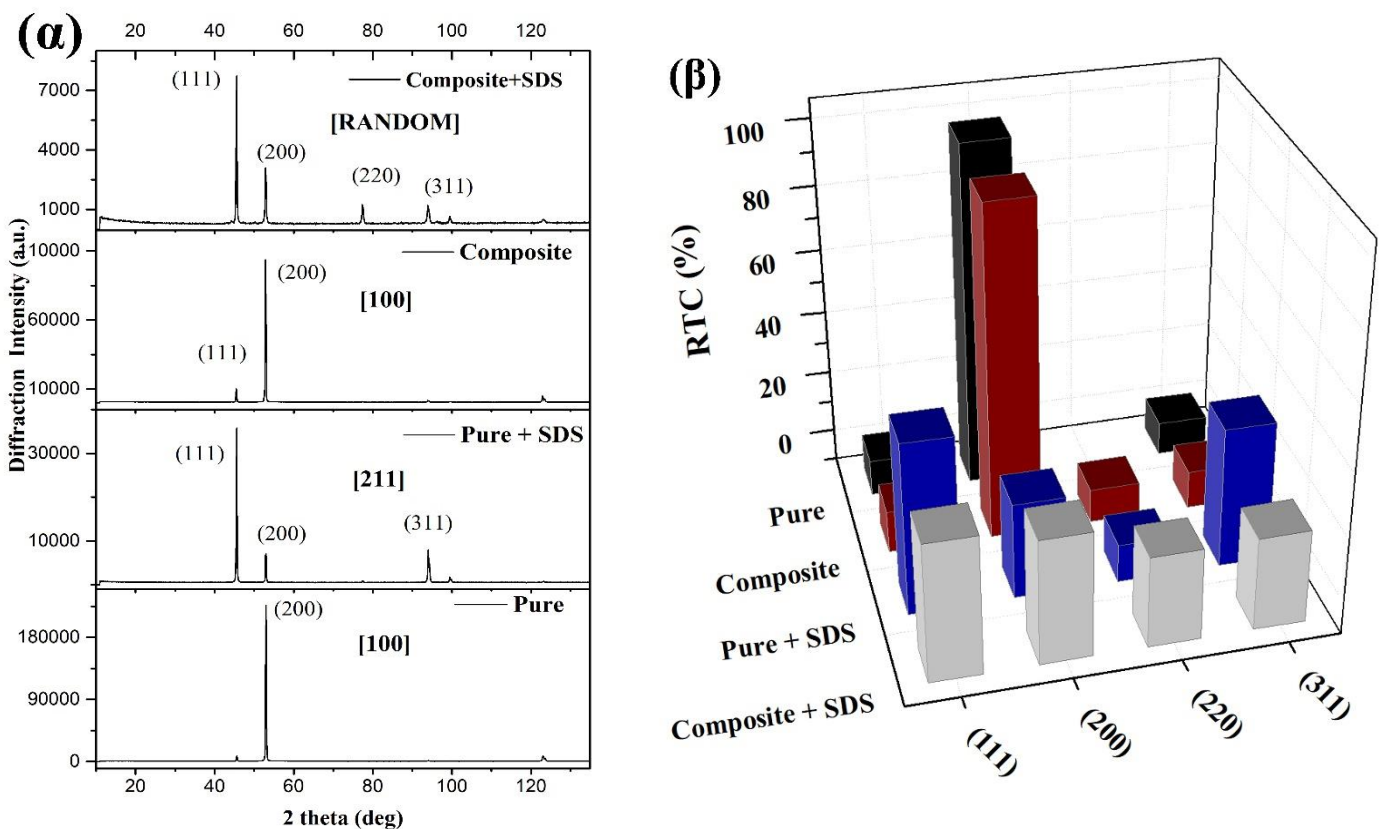


**Εικόνα 5. 3:** Εικόνες SEM της υβριδικής σκόνης MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

### 5.3 Επίδραση συνεχούς ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα

#### 5.3.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη

Τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες *συνεχούς ρεύματος* παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4 α. Στην περίπτωση των *απλών* αποθεμάτων νικελίου επικρατεί, όπως αναμενόταν για τις δεδομένες πειραματικές τιμές ταχύτητας περιστροφής της καθόδου (400 rpm), pH (3.5) και πυκνότητας ρεύματος ( $J=5 \text{ Adm}^{-2}$ ), ο [100] εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός. Η επικράτηση του προσανατολισμού [100] δεν συνδέεται με την επικράτηση κάποιου συγκεκριμένου παρεμποδιστικού χημικού είδους και ως εκ τούτου θεωρείται ως *ο πλέον ελεύθερος τρόπος*, «free mode growth», κρυσταλλικής ανάπτυξης [20].



**Σχήμα 5. 4:** (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X απλού νικελίου (*Pure*), απλού νικελίου παρουσία SDS (*Pure+SDS*), σύνθετου αποθέματος (*Composite*) και σύνθετου αποθέματος παρουσία SDS (*Composite+SDS*), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και (β) Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  των αποθεμάτων ως συνάρτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC).

Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δε φαίνεται να επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό και έτσι ο επικρατών εκλεκτικός προσανατολισμός είναι πάλι ο [100]. Παρ' όλα αυτά, ο [111] φαίνεται να ενισχύεται σε σύγκριση με το απλό απόθεμα νικελίου, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Η μεταβολή της ποιότητας των προσανατολισμών των απλών και σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν, παρουσία και απουσία πρόσθετου SDS με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC,  $J=5 \text{ A/dm}^2$ ,  $\text{pH}=3.5$ ), προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό των σχετικών συντελεστών εκλεκτικών προσανατολισμών  $\text{RTC}_{(111)}$ ,  $\text{RTC}_{(220)}$ ,  $\text{RTC}_{(200)}$  και  $\text{RTC}_{(311)}$  όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.4.1.1 και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4β.

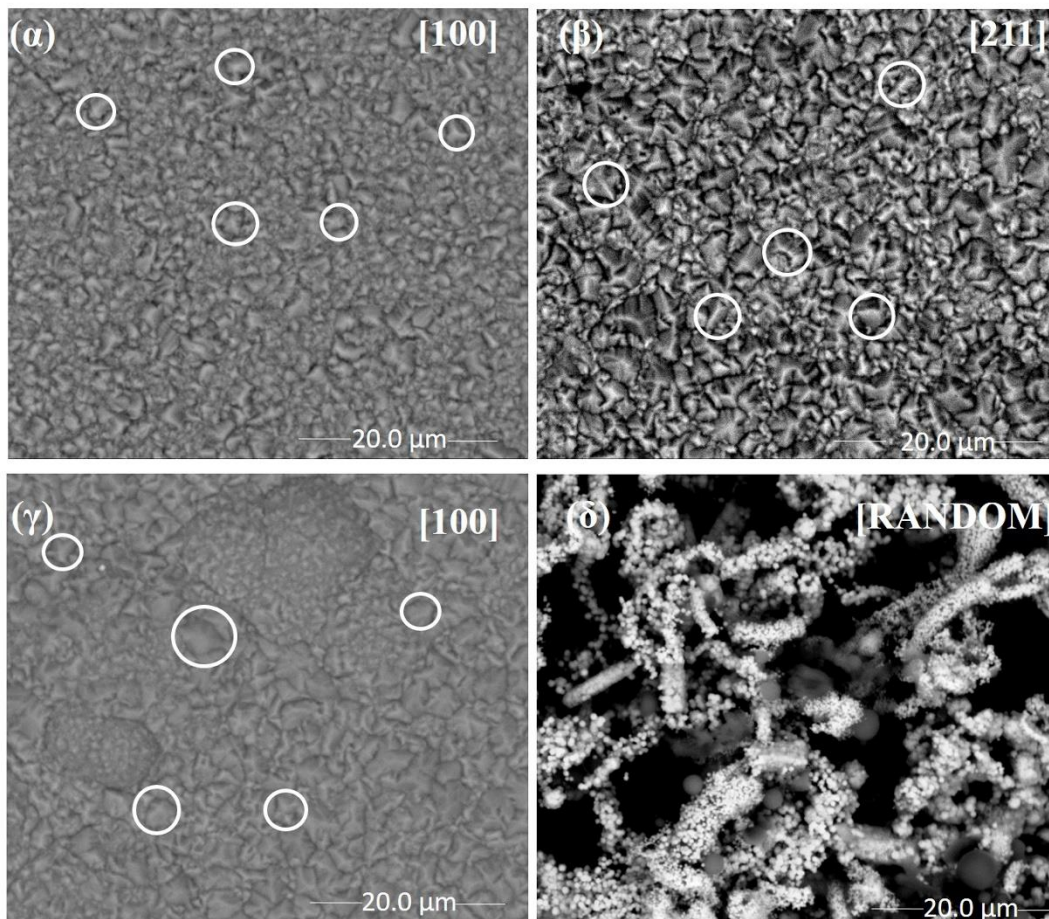
Ο εκλεκτικός προσανατολισμός [100], τόσο στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων όσο και στην περίπτωση των σύνθετων, επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα του εκλεκτικού προσανατολισμού (Σχ. 5.4 β) με ποσοστά ποιότητας 97.98% και 94.32%, αντίστοιχα.

Όμως, στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου παρουσία του πρόσθετου SDS, παρατηρήθηκε η επικράτηση του [211] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, αφού παρουσιάζονται ενισχυμένες οι γραμμές περίθλασης (111) με 43.88% και (311) με 34.15%, και ο οποίος αποδίδεται στον σχηματισμό υδροξειδίου του νικελίου ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) κολλοειδούς διασποράς στην περιοχή του καθολύτη, την προσρόφηση υδρογόνου και οξυγόνου και την ανάπτυξη μεγάλων εσωτερικών τάσεων [21], όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Παράγραφο 2.4.

Για τα σύνθετα αποθέματα παρουσία πρόσθετου, φαίνεται να επικρατεί ένας τυχαίος προσανατολισμός. Δηλαδή, η παρουσία του πρόσθετου SDS σε συνδυασμό με την παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την επιβολή συνεχούς ρεύματος, οδηγεί στην παρεμπόδιση της κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης του νικελίου, με αποτέλεσμα την επικράτηση ενός τυχαίου προσανατολισμού.

Από τις εικόνες SEM των επιφανειών απλών και σύνθετων αποθεμάτων, παρουσία ή απουσία πρόσθετου, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, διακρίνονται οι εκλεκτικοί προσανατολισμοί, όπως αυτοί αναμένονται από τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Έτσι, στην περίπτωση του απλού αποθέματος νικελίου (Εικ.5.4(α)) αλλά και στην περίπτωση του σύνθετου (Εικ.5.4(γ)), απουσία πρόσθετου, επικρατεί ο [100] εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, ο οποίος αποτελείται από μακριές ίνες που καταλήγουν στις τυπικές για αυτόν τον προσανατολισμό, τετραγωνικές πυραμίδες (βλ. επισήμανση κύκλων).





**Εικόνα 5. 4:** Εικόνες SEM επιφάνειας (α) απλού αποθέματος νικελίου (β) απλού αποθέματος νικελίου παρουσία SDS (γ) σύνθετου αποθέματος (δ) σύνθετου αποθέματος παρουσία SDS, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC.

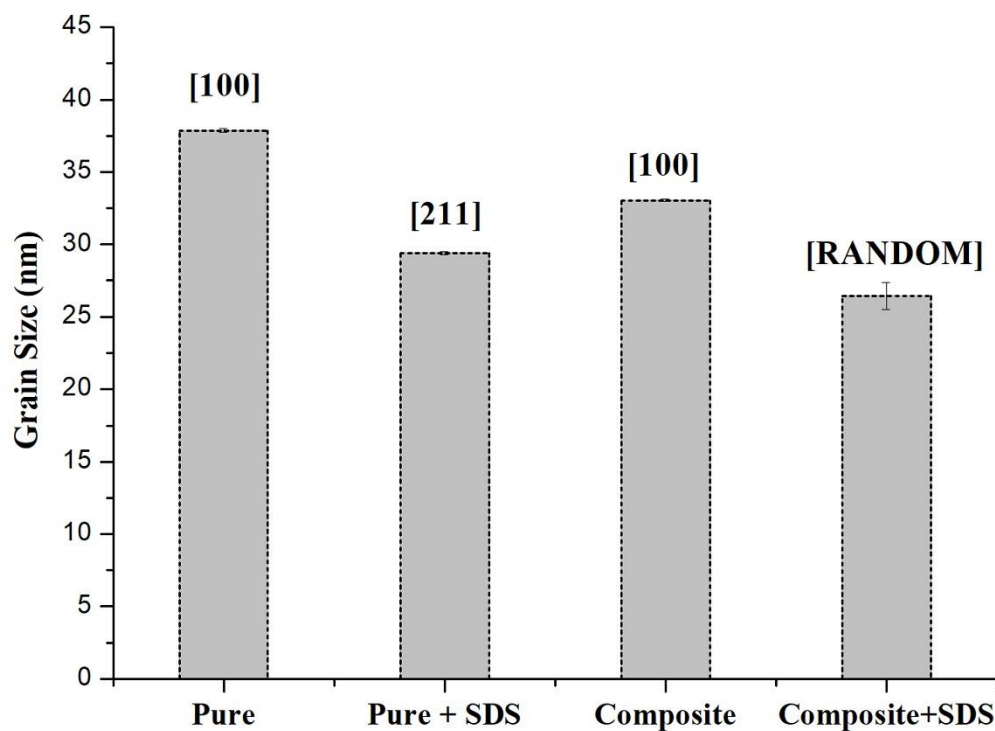
Στην περίπτωση όμως του απλού αποθέματος παρουσία πρόσθετου (Εικ.5.4(β)), επικρατεί ο [211] εκλεκτικός προσανατολισμός με τη χαρακτηριστική δυαδική συμμετρία που εμφανίζουν οι κρυσταλλίτες της επιφάνειας του αποθέματος (βλ. επισήμανση κύκλων).

Τέλος, η εικόνα SEM (Εικ.5.4(δ)) για την περίπτωση του σύνθετου αποθέματος παρουσία πρόσθετου, όπου τα αποτελέσματα XRD επιβεβαιώνουν την επικράτηση τυχαίου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, καταδεικνύει την ανάπτυξη σφαιροειδών κρυστάλλων νικελίου γύρω από τους σωλήνες MWCNTs συνοδευόμενη από μια ανοικτού τύπου δομή ανάπτυξης σύνθετου αποθέματος με σημαντικό μικροπορώδες.

### 5.3.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Η μελέτη του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων και απλών αποθεμάτων που παρήχθησαν παρουσία και απουσία πρόσθετου με την επιβολή συνεχούς ρεύματος,

πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Sherrer χρησιμοποιώντας την (200) κορυφή περίθλασης ακτίνων X [22] (Σχ. 5.5). Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων, η παρουσία του πρόσθετου μειώνει το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών από ~38nm σε ~29nm και αυτό αναμενόταν λόγω της μεταβολής του εκλεκτικού προσανατολισμού αυτών των αποθεμάτων, από τον πιο μεγαλοκρυσταλλικό [100] εκλεκτικό στον [211] αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία όπου προτείνεται μηχανισμός ανάπτυξης κρυστάλλων νικελίου παρουσία του πρόσθετου SDS, όπου τα μόρια του πρόσθετου προσροφώνται πλήρως στους νανοκρυστάλλους Ni, εμποδίζοντας έτσι την περαιτέρω ανάπτυξή τους, με αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μεγέθους τους [23].



**Σχήμα 5. 5:** Διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών νικελίου συγκριτικά με τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, για απλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου απουσία και παρουσία πρόσθετου.

Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων απουσία SDS, οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών (~33nm) και αυτό έρχεται σε συμφωνία με άλλες έρευνες που αφορούν στην ηλεκτροαπόθεση MWCNTs-Ni [10,13]. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός ότι και τα δύο είδη αποθεμάτων χαρακτηρίζονται από τον ίδιο εκλεκτικό προσανατολισμό [100], φαίνεται ότι τα υβριδικά σωματίδια παρεμποδίζουν την ανάπτυξη

των κρυσταλλιτών του νικελίου ή αποτελούν νέα σημεία πυρηνογένεσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου.

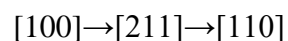
Η παρουσία των *υβριδικών σωματιδίων* σε συνδυασμό με την παρουσία του πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών στα ~26nm και αυτό συνάδει με τον «τυχαίο» προσανατολισμό του αποθέματος, ο οποίος είναι πιο μικροκρυσταλλικός σε σχέση με τον [100] και τον [211].

## 5.4 Επίδραση παλμικού ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα

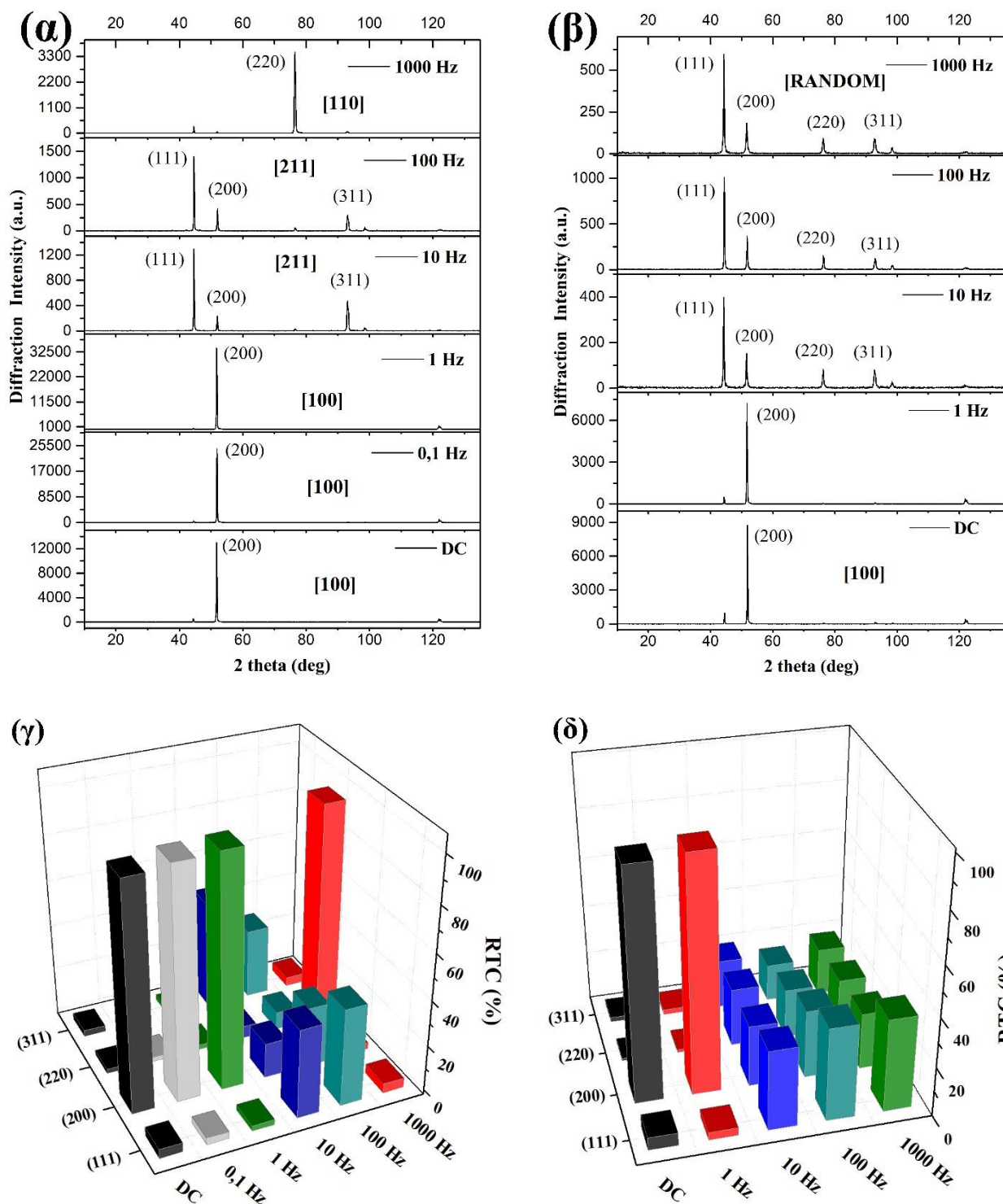
### 5.4.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης συχνοτήτων

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση σύνθετων αποθεμάτων νικελίου με ενίσχυση νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), προέκυψε ότι στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του συνεχούς ρεύματος [6-9,11-15,19], ενώ σε περιορισμένες εργασίες επιλέχθηκε η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, αλλά μόνο για μία συγκεκριμένη συχνότητα παλμών [16-18]. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση εύρους τιμών συχνοτήτων παλμών ρεύματος στη δομή, τη μορφολογία αλλά και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων.

Με την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current-PC), στην περίπτωση των *απλών αποθεμάτων νικελίου*, διαπιστώθηκε ότι ο αρχικός εκλεκτικός προσανατολισμός [100] του συνεχούς ρεύματος διατηρείται για τις χαμηλές συχνότητες 0.1 και 1 Hz, όμως με την επιβολή μεσαίων τιμών συχνοτήτων (10 Hz, 100 Hz) επικρατεί ο [211], ενώ για την υψηλή συχνότητα των 1000 Hz, επικρατεί ο [110] όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης του Σχ. 5.6α. Συνολικά, προκύπτει η παρακάτω ακολουθία προσανατολισμών του νικελίου με αύξηση της τιμής της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού σε σταθερό κύκλο d.c. για απλά αποθέματα Ni:



όπως επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη της μεταβολής της ποιότητας των προσανατολισμών των απλών αποθεμάτων που φαίνονται στο Σχ.5.6(γ). Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες ερευνητικές εργασίες του εργαστηρίου Γενικής Χημείας [24].



**Σχήμα 5. 6:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (α) απλών και (β) σύνθετων αποθεμάτων νικελίου ( $Ni/MWCNTs-Al_2O_3$ ) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  των (γ) απλών και (δ) σύνθετων αποθεμάτων ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών.

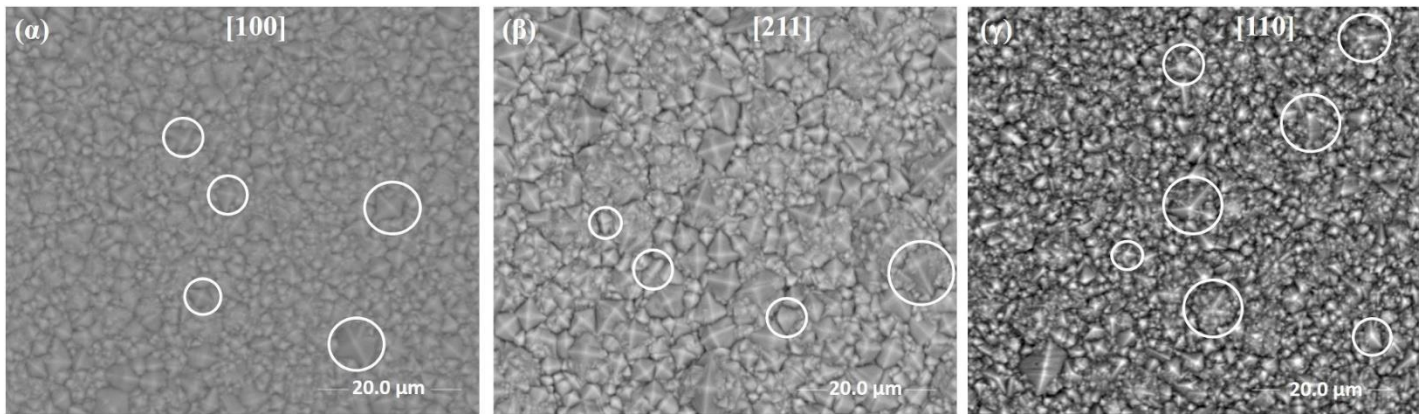
Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) δεν επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό, όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2.1. Όμως, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.6(β), η

ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος για συχνότητες μεγαλύτερες των 1 Hz, έχει ως αποτέλεσμα, έναν τυχαίο προσανατολισμό και τελικά η ακολουθία κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του νικελίου που προκύπτει για τα σύνθετα Ni/MWCNTs-μ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι:

$$[100] \rightarrow [\text{RANDOM}]$$

Φαίνεται ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος σε συνδυασμό με τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρεμποδίζουν σε τέτοιο βαθμό την κρυσταλλογραφική ανάπτυξη του νικελίου, με αποτέλεσμα ο προτιμητέος προσανατολισμός να είναι τυχαίος. Παρ' όλα αυτά, φαίνεται ότι η τιμή της συχνότητας των παλμών είναι καθοριστικός παράγοντας, ο οποίος επιβάλει τελικά την τυχαία κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου έναντι των φαινομένων ρόφησης/εκρόφησης που συμβαίνουν στην επιφάνεια των νανο-σωματιδίων στην περιοχή του καθολύτη. Έτσι, θεωρείται πιθανό ότι η συγκέντρωση των παρεμποδιστών στα σωματίδια στις χαμηλές τιμές T<sub>on</sub> και T<sub>off</sub> (από 5ms έως 0.05ms), μπορεί να μειώνεται μέσω δύο συνεργατικών δράσεων: **(α)** της ενισχυμένης αναγωγής των ιόντων που προκαλείται από την βραχεία και υψηλή υπέρταση κατά τη διάρκεια του χρόνου T<sub>on</sub>, και ταυτόχρονα **(β)** στον περιορισμό της ρόφησης των παρεμποδιστικών ειδών στον σύντομο χρόνο T<sub>off</sub>. Οι δράσεις αυτές με τη σειρά τους επηρεάζουν την κρυσταλλική ανάπτυξη των σύνθετων επικαλύψεων.

Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες SEM απλών αποθεμάτων νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος και για συχνότητες 1, 100 και 1000 Hz αντίστοιχα. Η επικράτηση των αντίστοιχων εκλεκτικών προσανατολισμών [100], [211] και [110] είναι ευδιάκριτη. Παρατηρούνται οι τυπικές τετραγωνικές πυραμίδες στις οποίες καταλήγουν οι μακριές ίνες του προσανατολισμού [100] (Εικ.5.5 (α)), η χαρακτηριστική δυαδική συμμετρία του [211] (Εικ.5.5 (β)) και η πενταγωνική ψευδοσυμμετρία του [110] (Εικ.5.5 (γ)), όπως επισημαίνονται με τους αντίστοιχους κύκλους.

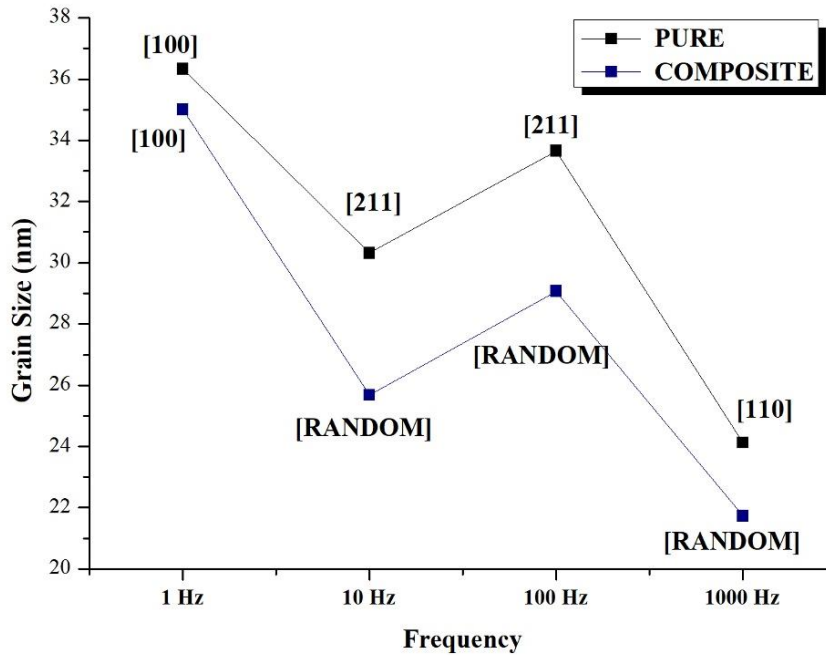


**Εικόνα 5. 5:** Εικόνες SEM απλών αποθεμάτων νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας (α) 1 Hz (β) 100 Hz και (γ) 1000 Hz.

#### 5.4.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Η μελέτη του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των *σύνθετων* και *απλών* αποθεμάτων που παρήχθησαν, *απουσία πρόσθετου*, με την επιβολή παλμικού ρεύματος, πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Sherrer χρησιμοποιώντας την (200) κορυφή περίθλασης ακτίνων X και την κορυφή (220) για την περίπτωση των 1000 Hz καθαρού νικελίου [22].

Από το Σχήμα 5.7, παρατηρείται ότι στην περίπτωση των *απλών* αποθεμάτων, η επιβολή συχνότητας μεγαλύτερης των 1 Hz οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου. Εξάλλου, αυτό αντικατοπτρίζεται και στον εκλεκτικό προσανατολισμό αυτών των αποθεμάτων, με τα απλά απόθεμα νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας 1Hz να έχουν εκλεκτικό προσανατολισμό [100] και αυτά που παρασκευάστηκαν με την επιβολή 10 και 100Hz να έχουν εκλεκτικό προσανατολισμό [211], ο οποίος είναι πιο μικρο-κρυσταλλικός από τον [100]. Επιπλέον, η παρατηρούμενη αύξηση του μέσου μεγέθους στην περίπτωση επιβολής συχνότητας παλμών 100 Hz συνδέεται με την αύξηση της ποιότητας του [100] ( $RTC_{(100)}=24.4\%$ ) σε σχέση με την συχνότητα  $\nu=10$  Hz ( $RTC_{(100)}=13.4\%$ ).



**Σχήμα 5. 7:** Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) απλών (μαύρη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλομένη συχνότητα, απουσία πρόσθετου SDS.

Η επιβολή βέβαια της υψηλότερης συχνότητας, 1000 Hz, οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη μείωση του μέσου μεγέθους στα ~24 nm., μιας και σε αυτή τη συχνότητα επικρατεί ο εκλεκτικός προσανατολισμός [110], ο οποίος συνδέεται με την παρουσία του ατομικού υδρογόνου  $H_{ads}$  και οδηγεί σε παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης (βλ. Ενότητα 2.1).

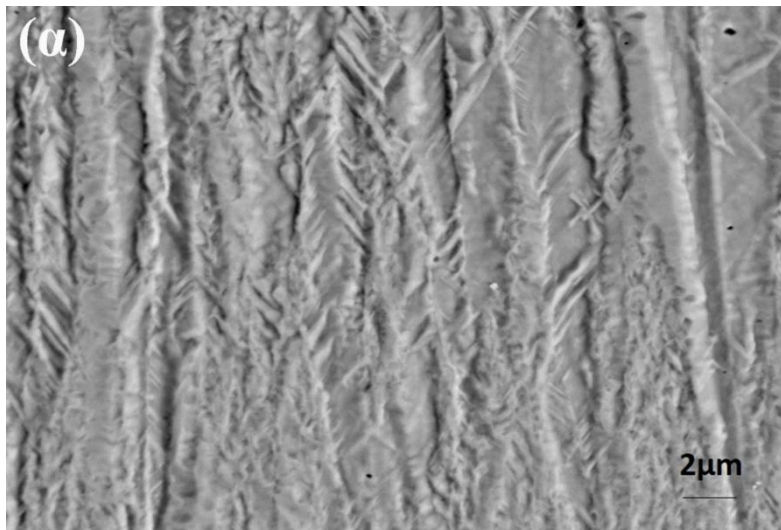
Η παρουσία βέβαια των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί συνολικά σε περαιτέρω μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών, μιας και φαίνεται να παρεμποδίζουν την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου, ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα. Βέβαια, ακόμα πιο έντονο γίνεται το φαινόμενο στην περίπτωση επιβολής της υψηλότερης συχνότητας των 1000 Hz, όπου το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών παίρνει τη μικρότερη τιμή ~21 nm. Η επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων έχει ως επακόλουθο τη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών, όπου τα αποθέματα με αυτόν τον τυχαίο προσανατολισμό συνδέονται με υψηλό βαθμό παρεμπόδισης της κρυσταλλικής ανάπτυξης, όπως αναλύθηκε στην ενότητα 5.4.1.

Στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζονται εικόνες SEM από τις κάθετες τομές αποθεμάτων καθαρού νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και

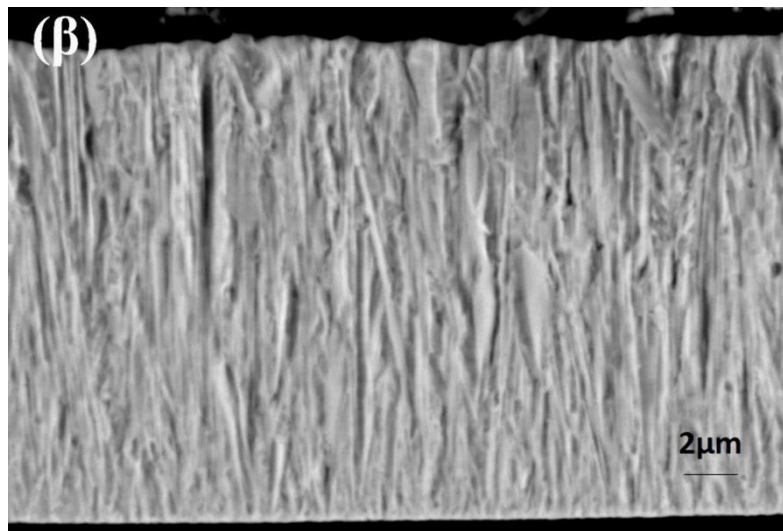
παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας (PC-1000 Hz), οι οποίες προηγουμένως είχαν υποστεί χημική προσβολή σε μείγμα 50% οξικό και 50% v/v νιτρικό οξύ. Η τεχνική της χημικής προσβολής επιτρέπει την παρατήρηση της κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος.

Είναι εξαιρετικά ενδιαφέροντα η ψευδο-κιονοειδής δομή που παρουσιάζουν τόσο το απόθεμα που παρασκευάστηκε με την επιβολή DC (Εικ.5.6 (α)) όσο και το απόθεμα που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC, υψηλής συχνότητας (1000 Hz) (Εικ.5.6 (β)), η οποία αποτελείται από «ίνες» που αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι του νικελίου και είναι προσανατολισμένες κατά μήκος του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Με την επιβολή όμως παλμικού ρεύματος, υψηλής συχνότητας η διακοπή του ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων πυρήνων, την αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης και ως εκ τούτου, παρατηρείται μια μείωση του πλάτους των «ινών», μια εκλέπτυνση της δομής, η οποία έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες ερευνητικές εργασίες [28,29] στις οποίες η παρατηρούμενη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου αναφέρεται και ως «εκλέπτυνση κρυστάλλων/ grain refinement».







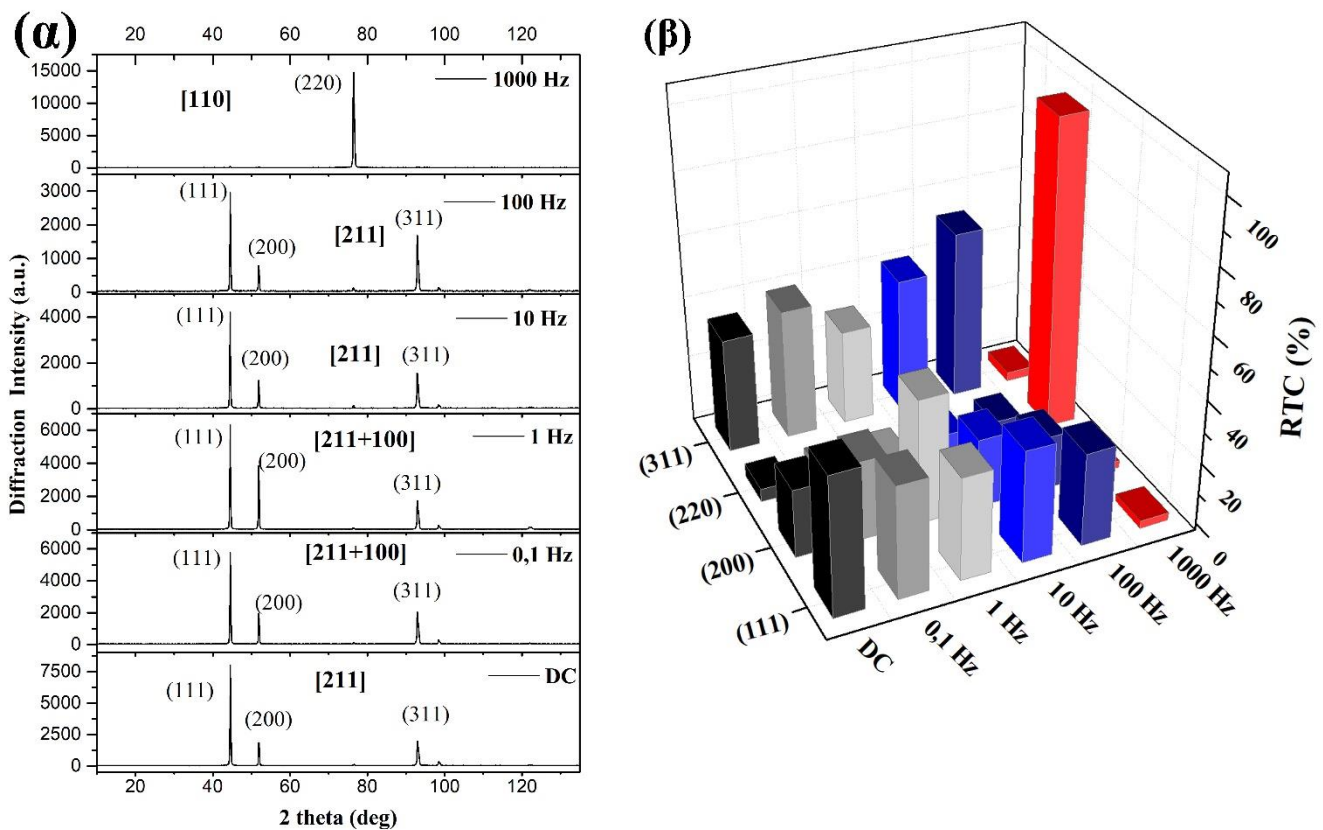
**Εικόνα 5. 6:** Εικόνες SEM κάθετων τομών μετά από χημική προσβολή αποθεμάτων απλού νικελίου που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC και (β) PC,  $\nu=1000$  Hz.

## 5.5 Επίδραση πρόσθετου SDS

### 5.5.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης πρόσθετου

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, γίνεται για πρώτη φορά μελέτη της επίδρασης της επιφανειοδραστικής ουσίας SDS στα απλά αποθέματα νικελίου. Από την ακτινοκρυσταλλογραφική μελέτη και με την επιβολή συνεχούς ρεύματος, φαίνεται ότι η παρουσία του προσθέτου παρεμποδίζει την ελεύθερη ανάπτυξη κρυσταλλιτών του νικελίου κατά τον άξονα [100], ενισχύει τις κρυσταλλογραφικές γραμμές (111) και (311) και επιβάλλει τον [211] (Σχ.5.8(α)). Φαίνεται ότι η παρουσία SDS στον καθολύτη συνοδεύεται πιθανόν με τοπική διαταραχή του pH σε βασικότερες τιμές που ενισχύει την παρουσία των παρεμποδιστικών ειδών  $\{Ni(OH)_2\}$  και συνδέεται με εκλεκτική προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου στην επιφάνεια του ανιονικού προσθέτου SDS είτε με προσρόφηση των μορίων του SDS στα κατιόντα του Ni.

Μια περαιτέρω διαταραχή στην κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου παρατηρείται με την επιβολή του παλμικού ρεύματος. Φαίνεται λοιπόν ότι, για τις χαμηλές συχνότητες 0.1 και 1 Hz ενισχύεται η γραμμή (200), με αποτέλεσμα την επικράτηση ενός μικτού προσανατολισμού [211+100]. Μια αύξηση της συχνότητας στα 10-100 Hz, οδηγεί στην ενίσχυση των γραμμών (111) και (311) υποδεικνύοντας και πάλι την επικράτηση του [211] προσανατολισμού που συνδέεται με την παρεμποδιστική δράση των  $\{Ni(OH)_2\}$  στον καθολύτη (Σχ.5.8(α)).



**Σχήμα 5. 8:** (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X απλών αποθεμάτων νικελίου που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$ .

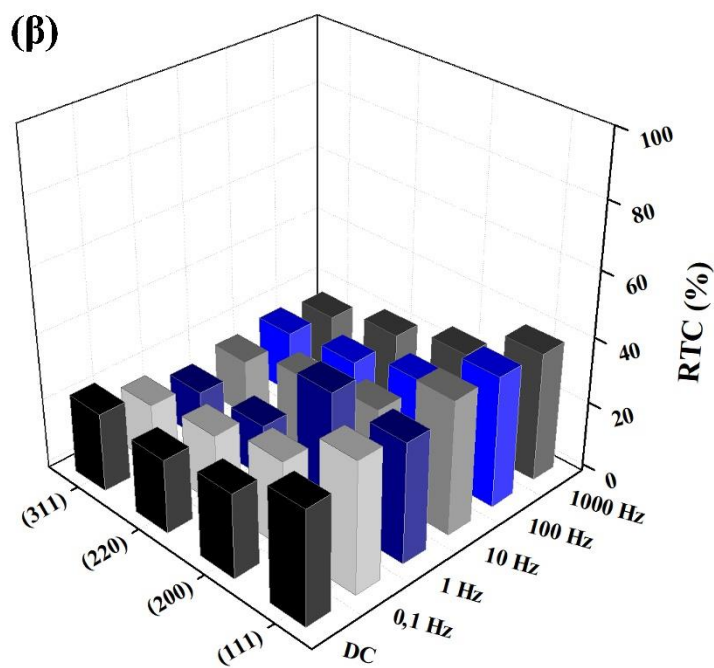
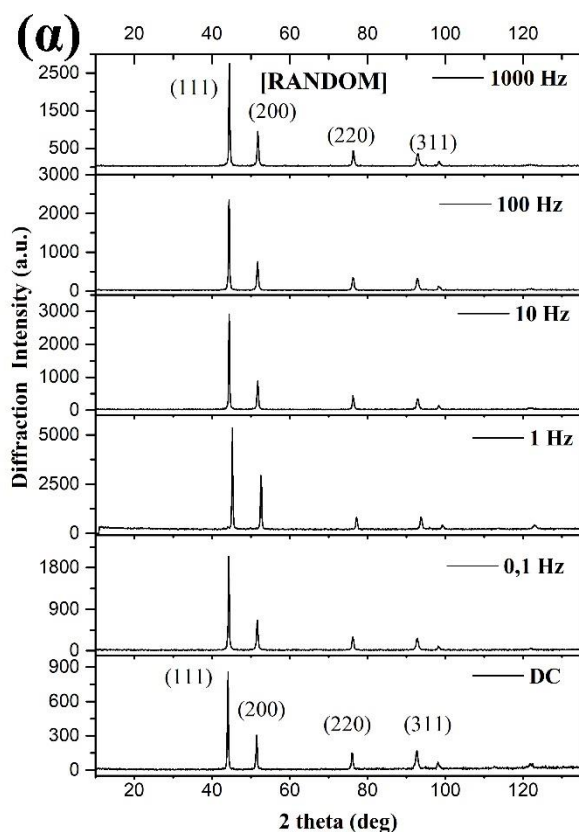
Η επιβολή όμως, της υψηλότερης συχνότητας ( $\nu = 1000\text{Hz}$ ), παρόλη την παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί στην επικράτηση του προσανατολισμού [110], όπως και στην περίπτωση του απλού νικελίου. Συνεπώς, για τη μέγιστη εξεταζόμενη συχνότητα παλμών, φαίνεται ότι η παρεμπόδιση που επιβάλλεται στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου λόγω της επιβολής παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας, «υπερτερεί» σε σχέση με την παρεμπόδιση που επιβάλλουν τα χημικά είδη, παρουσία πρόσθετου SDS ,στον καθολύτη, και τελικά επικρατεί ο ίδιος εκλεκτικός προσανατολισμός [110], όπως στην περίπτωση του απλού νικελίου (βλ. ενότητα 5.4.1). Φαίνεται ότι για πολύ μικρό χρόνο  $T_{on}$  (για υψηλές συχνότητες  $>1000\text{Hz}$ ), το υδρογόνο που συναποτίθεται στην κάθοδο δεν προλαβαίνει να βρεθεί σε μοριακή μορφή και προσροφάται σε ατομική μορφή (ως  $H_{ads}$ ) επιτρέποντας τελικά την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών κατά τον άξονα [110].

Τελικά, η αρχική ακολουθία που επικρατεί στην περίπτωση των αποθεμάτων απλού νικελίου  $[100] \rightarrow [211] \rightarrow [110]$ , φαίνεται ότι παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό γίνεται:



Η ταυτόχρονη παρουσία υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 gL<sup>-1</sup>) και πρόσθετου SDS (0.2 gL<sup>-1</sup>), οδηγεί στην επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού, ανεξαρτήτως του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος ή της τιμής της συχνότητας για την περίπτωση του παλμικού ρεύματος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.9 (α). Η μελέτη της μεταβολής του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού, επιβεβαιώνει την αρχική εκτίμηση, την επικράτηση δηλαδή τυχαίου προσανατολισμού για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Σχ.5.9 (β)).

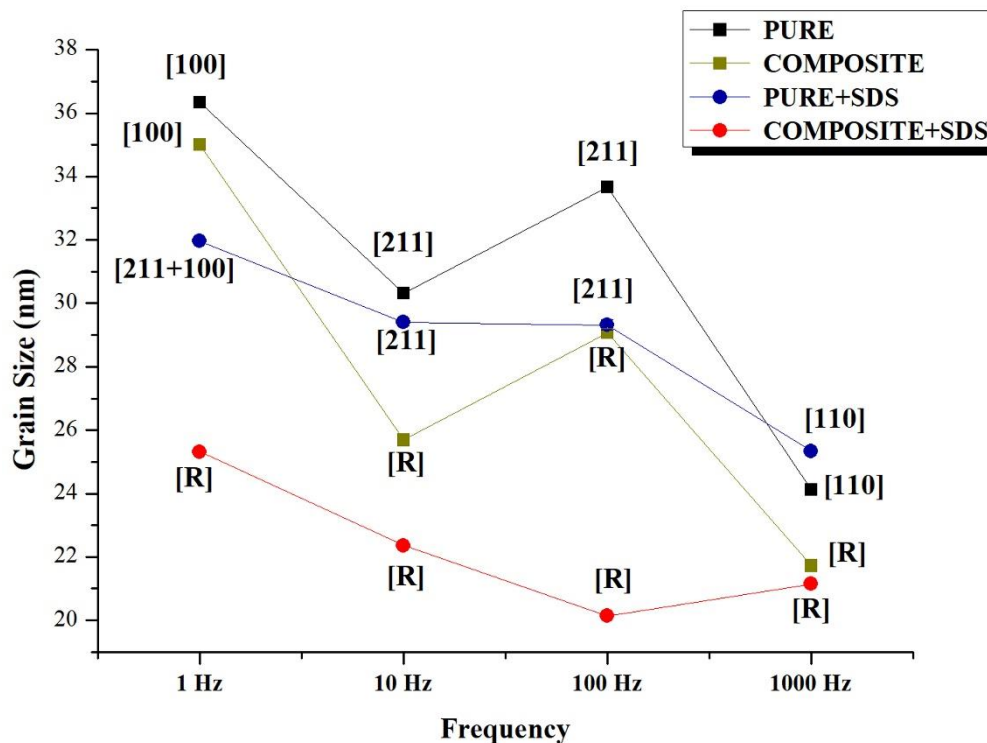
Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι, στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, η προσθήκη SDS με ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα να μην έναν τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του νικελίου, ο οποίος όμως φαίνεται να είναι πιο ομοιόμορφα δομημένος σε σύγκριση με τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου. Μια πρώτη ένδειξη για αυτόν τον ισχυρισμό είναι η υψηλότερη ένταση των κορυφών περίθλασης η οποία συνδέεται και με πιο ομοιόμορφες επιφάνειες αποθέσεων.



**Σχήμα 5. 9:** (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$ .

### 5.5.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Από τη μελέτη του συνολικού, συγκριτικού διαγράμματος του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών του νικελίου, είναι εμφανές ότι η ταυτόχρονη παρουσία υβριδικών σωματιδίων και πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με την επιβολή παλμικού ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την έντονη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Η παρεμπόδιση της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών που προκύπτει από την παρουσία των σωματιδίων, του πρόσθετου και της επιβολής παλμικού ρεύματος οδηγεί στην επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού ανεξάρτητα από την τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας και ως εκ τούτου στη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών (Σχ.5.10). Τα ευρήματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με άλλες ερευνητικές εργασίες που αφορούν σε σύνθετες επικαλύψεις νικελίου, με ενίσχυση διαφόρων νανοσωματιδίων, παρουσία SDS [10,13,14,18,25].



**Σχήμα 5. 10:** Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) απλών (μαύρη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (γκρι γραμμή) απουσία πρόσθετου SDS και απλών (κίτρινη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (κόκκινη γραμμή) παρουσία πρόσθετου SDS, σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα. Σε κάθε επικάλυψη σημειώνεται και ο παρατηρούμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του νικελίου.

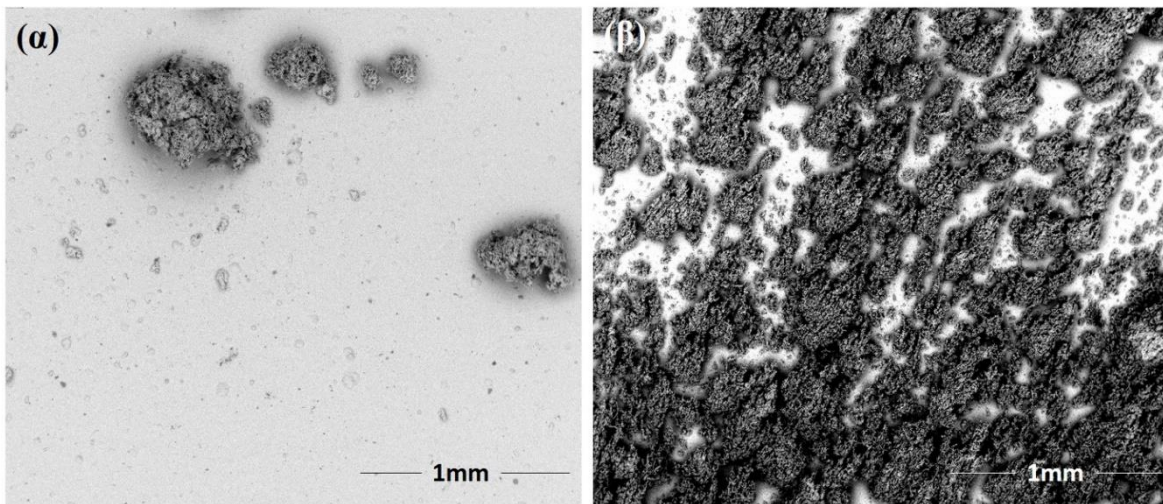
Επομένως, για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται από 25 nm, εφαρμόζοντας χαμηλή συχνότητα 1Hz έως 21nm για την υψηλή συχνότητα των 1000 Hz, ενώ, απουσία πρόσθετου, για τις αντίστοιχες τιμές συχνοτήτων, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών παίρνει τις τιμές 35 nm και 21 nm, αντίστοιχα.

Επιπλέον, θα πρέπει να επισημανθεί ότι ακόμα και στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου, *παρουσία SDS*, παρατηρείται μια μείωση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου σε σύγκριση με τα αποθέματα νικελίου που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου. Ειδικότερα, εξετάζοντας τη χαμηλή συχνότητα 1 Hz παρατηρείται η εντονότερη μείωση, από 36 nm στα 31 nm, γεγονός το οποίο αναμένεται μιας και ο μικτός προσανατολισμός [211+100] θεωρείται πιο μικροκρυσταλλικός σε σύγκριση με τον επικρατών εκλεκτικό προσανατολισμό [100]. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στην περίπτωση υδροθερμικής σύνθεσης νανοσωματιδίων Ni, με χρήση SDS όπου προτείνεται ότι τα μόρια του SDS προσροφώνται με τα νανοσωματίδια Ni, εμποδίζοντας έτσι την περαιτέρω ανάπτυξή τους, με αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου [23].

### **5.6 Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων νικελίου**

Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων εξετάστηκε τόσο ως προς τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (DC ή PC) και την τιμή της συχνότητας στην περίπτωση επιβολής PC ( $\nu = 1, 10, 100, 1000$  Hz), όσο και ως προς την απουσία ή την παρουσία πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

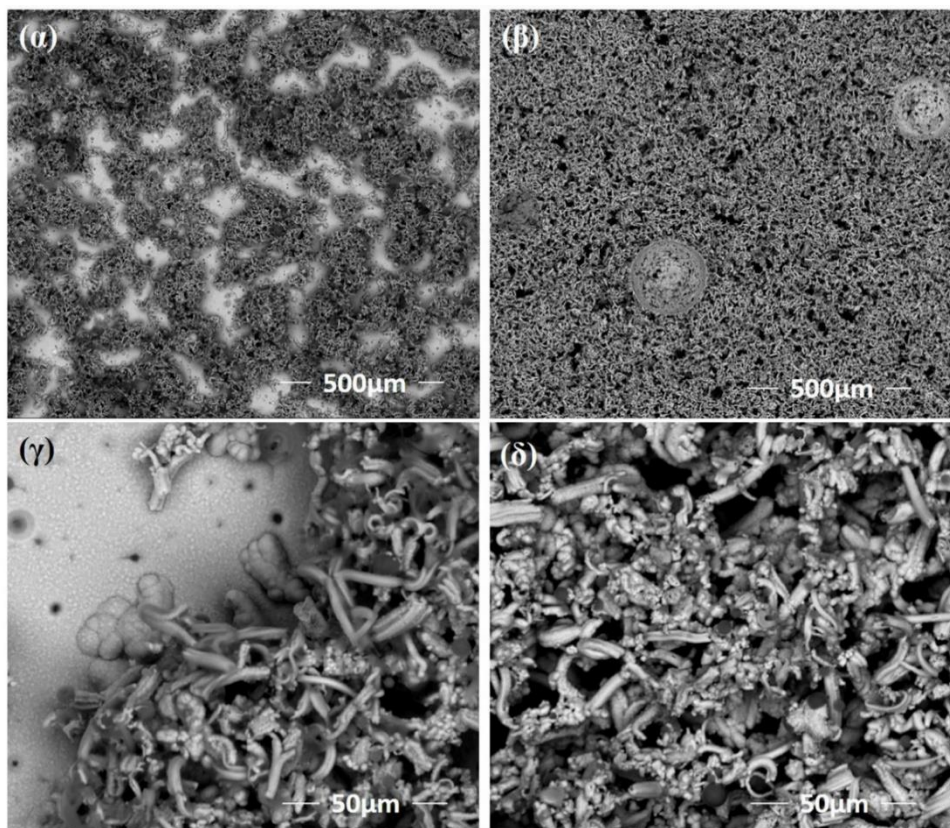
Εξετάζοντας τη μορφολογία της επιφάνειας, σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία (Εικ.5.7 (α)) και παρουσία SDS (Εικ.5.7(β)), με την επιβολή DC, είναι εμφανές ότι η παρουσία SDS έχει ως αποτέλεσμα την αποφυγή συσσωμάτωσης των υβριδικών σωματιδίων και την πιο ομοιόμορφη διασπορά αυτών στην επιφάνεια του αποθέματος.



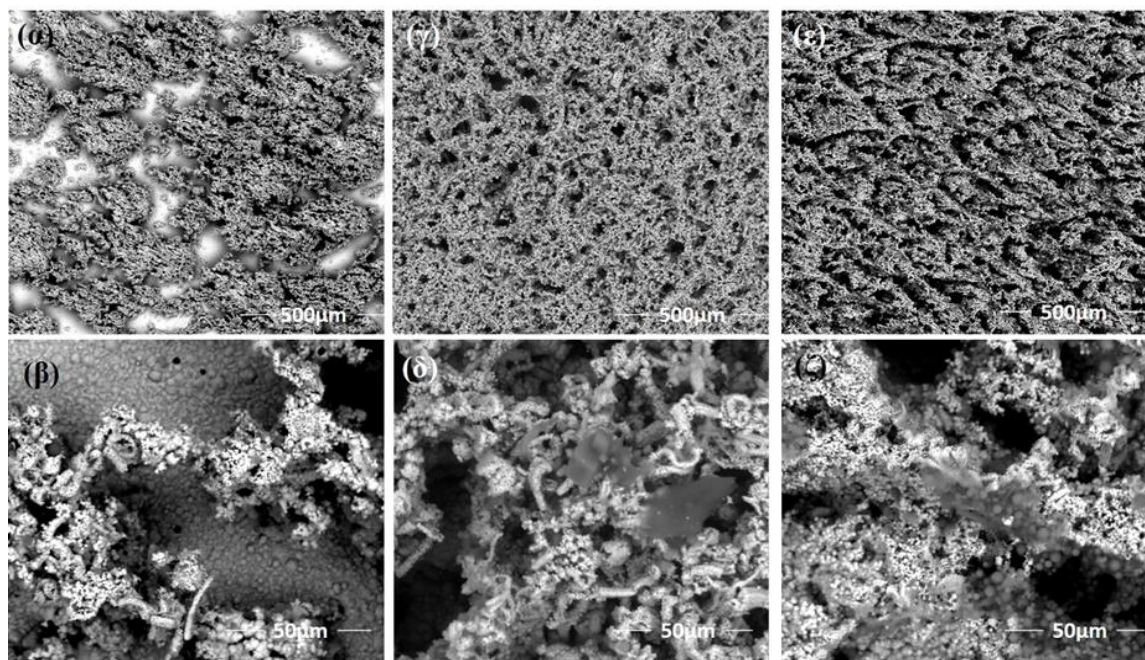
**Εικόνα 5. 7:** Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρήχθησαν με την επιβολή DC (α) απουσία SDS και (β) παρουσία SDS.

Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία SDS, με την επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής (1Hz) (Εικ.5.8 (α)) και υψηλής συχνότητας (1000Hz) (Εικ.5.8 (β)), οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι, με την επιβολή υψηλής συχνότητας επιτυγχάνεται μια αρκετά ομοιόμορφη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος. Επιπλέον, η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων χαρακτηρίζεται από μία ανοικτή, πορώδη δομή (Εικ.5.8 (γ),(δ)).

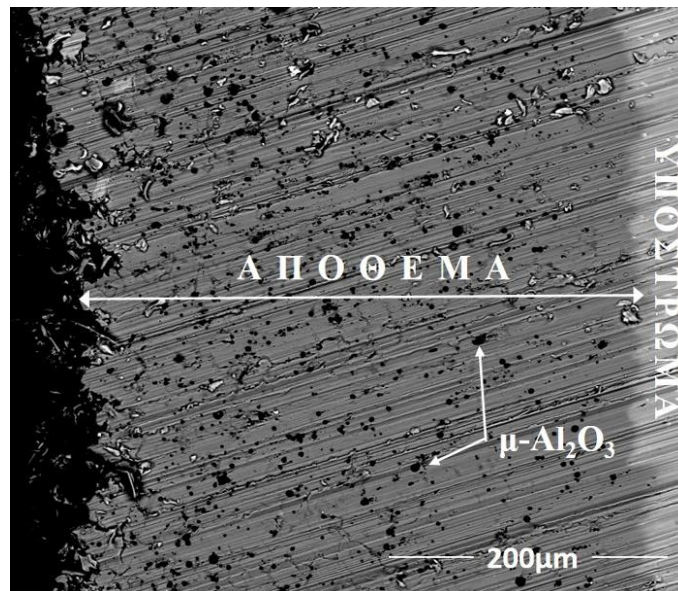
Βέβαια, παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος, οδηγούμαστε σε πιο ομοιόμορφη κατανομή των υβριδικών σωματιδίων ακόμα και με την επιβολή μεσαίων τιμών συχνοτήτων, ενώ για άλλη μια φορά παρατηρείται η ανοικτού τύπου, πορώδης δομή ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος ή την τιμή της συχνότητας (Εικ.5.9).



**Εικόνα 5. 8:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν *απουσία* SDS με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας (α),(γ) 1Hz και (β),(δ) 1000 Hz.



**Εικόνα 5. 9:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν *παρουσία* SDS υπό (α),(β) DC, (γ),(δ) PC,  $\nu=10$  Hz και (ε),(ζ) PC,  $\nu=1000$  Hz.



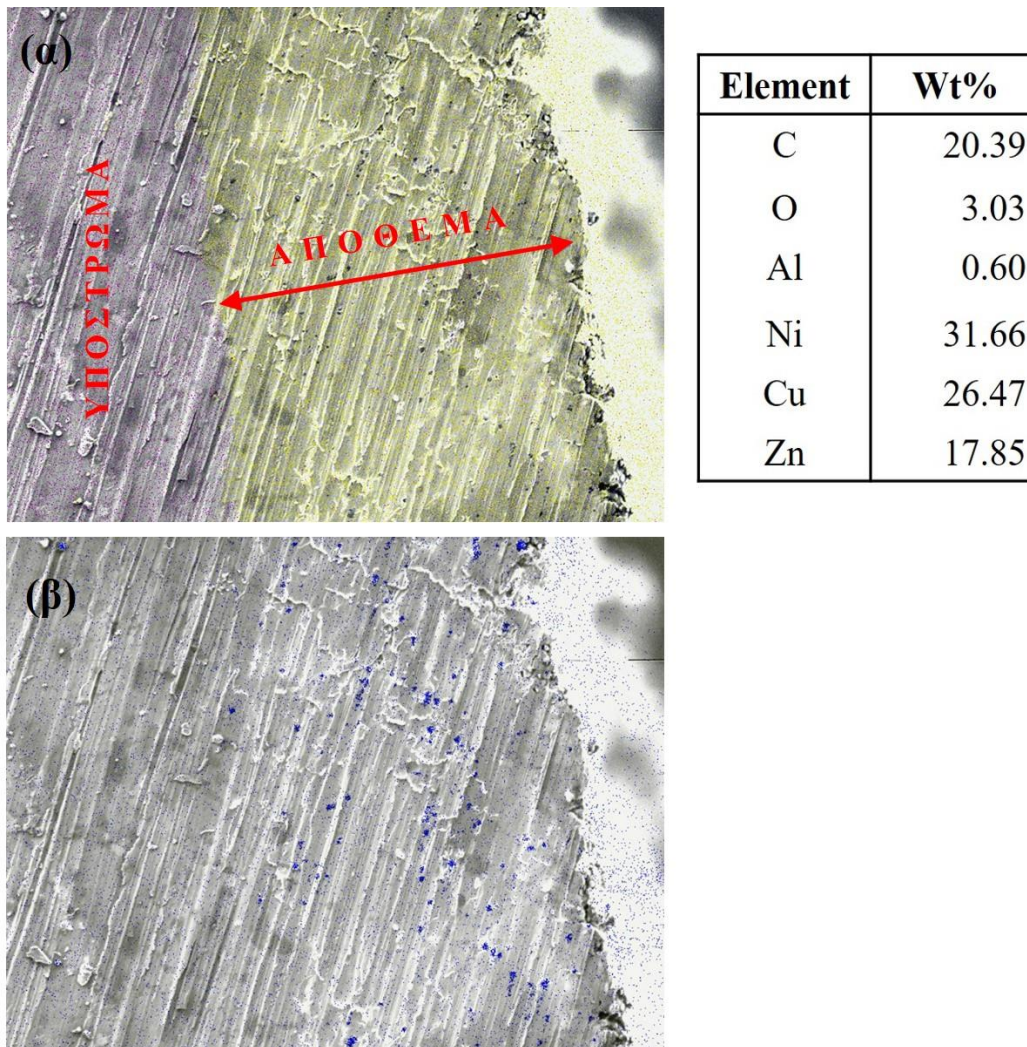
**Εικόνα 5. 10:** Εικόνα SEM κάθετης τομής, σύνθετου επιστρώματος, υπό συνθήκες PC ( $\nu = 100$  Hz), απουσία SDS.

Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν την αρχική ένδειξη που προέκυψε από τη συγκριτική μελέτη των διαγραμμάτων ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων απουσία και παρουσία SDS, όπου παρατηρήθηκε υψηλότερη ένταση των κορυφών περίθλασης για την περίπτωση παρουσίας SDS και η οποία συνδέεται με πιο ομοιόμορφες επιφάνειες αποθέσεων.

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα σύνθετα αποθέματα, ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εμφανίζονται σχετικά συμπαγή στην κάθετη τομή τους, με καλή διασπορά των υβριδικών σωματιδίων κατά μήκος της κάθετης τομής (Εικ.5.10).

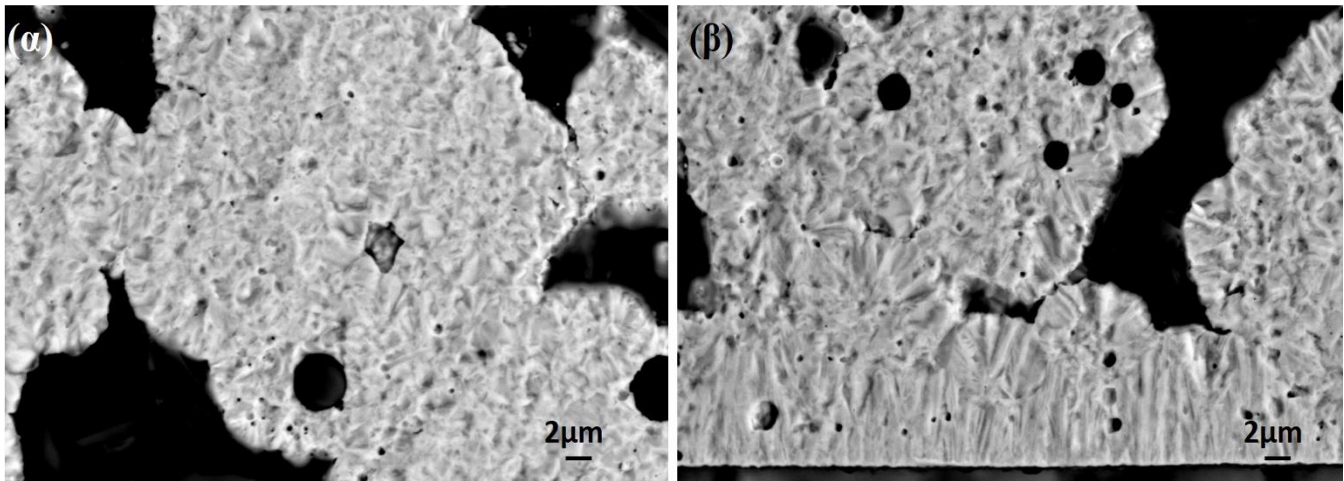
Η καλή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα νικελίου, επιβεβαιώνεται και από την εικόνα SEM κάθετης τομής, για την οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος «full mapping» (Εικ.5.11). Τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τα οποία σημειώνονται με κόκκινο χρώμα για τον άνθρακα (C) και μπλε χρώμα για το αλουμίνιο (Al), φαίνεται να έχουν διασπαρθεί ομοιόμορφα κατά μήκος της κάθετης τομής (κίτρινο χρώμα για το νικέλιο (Ni)), ενώ φαίνεται και το υπόστρωμα του ορείχαλκου (ροζ για τον χαλκό (Cu) και ελαφρύ μπλε για τον ψευδάργυρο (Zn)).





**Εικόνα 5. 11:** Εικόνα SEM και EDS ανάλυση κάθετης τομής σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε παρουσία SDS, με την επιβολή παλμικού ρεύματος ( $\nu = 100$  Hz) όπου είναι εντονότερα (α) το Ni (κίτρινο χρώμα), το Cu (ροζ χρώμα) και (β) το Al (μπλε χρώμα).

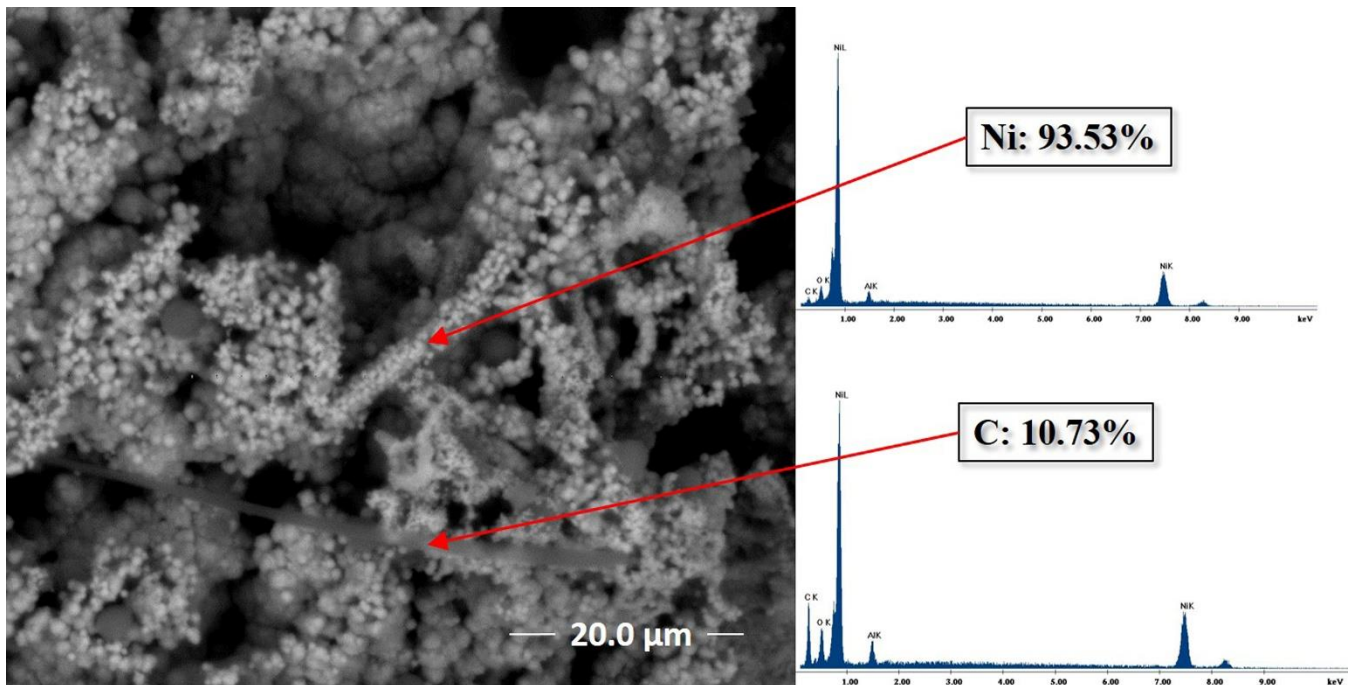
Στην εικόνα 5.12 παρουσιάζονται εικόνες SEM κάθετων τομών, αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC ( $\nu=1000$  Hz), παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα αποθέματα μετά την κοπή, εγκιβωτίστηκαν, λειάνθηκαν και υποβλήθηκαν σε χημική απόξεση. Παρατηρείται ότι, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος, υπάρχει έντονη παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου από τα υβριδικά σωματίδια που έχουν εναποτεθεί στη μεταλλική μήτρα και η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον τυχαίο προσανατολισμό που παρατηρήθηκε κατά την ακτινοκρυσταλλογραφική μελέτη ακτίνων X (βλ. ενότητες 5.4.1 και 5.5.1). Φαίνεται δηλαδή ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου διακόπτεται από τα υβριδικά σωματίδια και η ανάπτυξη γύρω από αυτά οδηγεί στην επικράτηση τελικά του τυχαίου προσανατολισμού.



**Εικόνα 5. 12:** Εικόνες SEM κάθετων τομών μετά από χημική προσβολή σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή (α) DC και (β) PC,  $\nu=1000$  Hz. Οι σφαίρες υποδηλώνουν το τμήμα αλούμινας των υβριδικών σωματιδίων.

Εξετάζοντας σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων (Εικ.5.13) και λαμβάνοντας υπόψιν τη μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων (Εικ.5.3) και των κάθετων τομών (Εικ.5.12), «αποκαλύπτεται» και ο μηχανισμός της συναπόθεσης Ni/MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Έτσι, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, δημιουργείται αρχικά ένα στρώμα νικελίου ενώ στη συνέχεια τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  φαίνεται ότι καλύπτονται από κρυστάλλους Ni και έπειτα ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου. Αυτός ο προτεινόμενος μηχανισμός έρχεται σε συμφωνία με την ερευνητική εργασία των F.Giannopoulos et al. [25] αλλά και με την εργασία των S.Arai et al., στην οποία παρουσιάζεται ένας παρόμοιος μηχανισμός ανάπτυξης για το σύστημα Ni/MWCNTs, με την επιβολή DC, και ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα μια πολύπλοκη δομή τύπου «skewed dumpling» [30]. Αντίστοιχος μηχανισμός τύπου «necklace» προτάθηκε από τους Kartal et al. [18], για αποθέματα που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία MWCNTs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Είναι λοιπόν, πιθανόν οι κρύσταλλοι νικελίου να ηλεκτροαποτίθενται στην επιφάνεια των MWCNTs και κατά προτίμηση στις θέσεις ατελειών- «defect sites» της επιφάνειάς τους και τελικά να καλύπτουν όλο το μήκος των νανοσωλήνων άνθρακα [30].

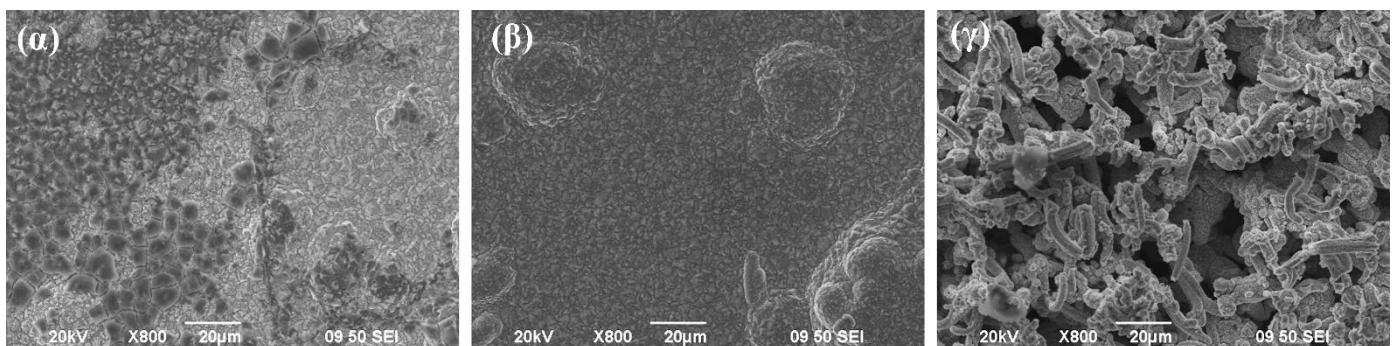
Τελικά, φαίνεται πως η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε ενίσχυση της άμεσης έκλυσης πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο, ενώ το μεταλλικό νικέλιο παράγεται κυρίως μέσω της αυτό-καταλυτικής διαδρομής που ευνοεί με τη σειρά του την παραγωγή προσροφημένων πρωτονίων.



**Εικόνα 5. 13:** Εικόνα SEM και ανάλυση EDX σύνθετου αποθέματος σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC), παρουσία SDS.

### 5.6.1 Ποσοστά ενσωμάτωσης υβριδικών σωματιδίων

Από τη συγκριτική μελέτη, με εφαρμογή της τεχνικής φασματοσκοπίας mapping -EDX στις επιφάνειες σύνθετων αποθεμάτων, που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος (PC) χαμηλής ( $\nu=1$  Hz) αλλά και υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz) (Εικ.5.14), παρατηρείται μια αύξηση στο επί τις εκατό κατά βάρος ποσοστό του C.



**Εικόνα 5. 14:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=1$  Hz και (γ) PC,  $\nu=1000$  Hz.

Πιο συγκεκριμένα, η επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας ( $\nu=1$ Hz), οδηγεί σε μια μικρή αύξηση του ποσοστού του άνθρακα. Η επιβολή όμως παλμικού ρεύματος

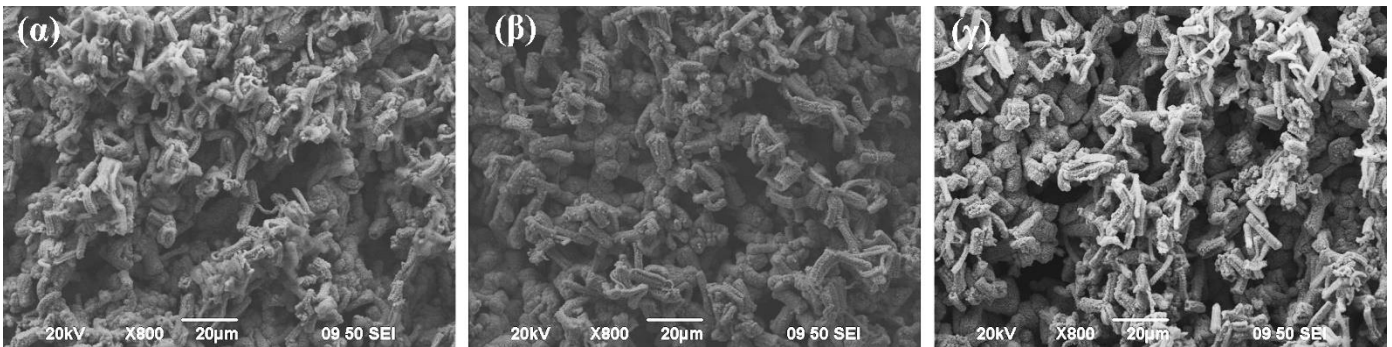
υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000\text{Hz}$ ) οδηγεί σε μια αξιοσημείωτη αύξηση, όπως φαίνεται και από τα στοιχεία του Πίνακα 5.2. Το γεγονός ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης σε σύγκριση με την επιβολή συνεχούς ρεύματος αλλά και το γεγονός ότι η επιβολή υψηλότερης συχνότητας ( $\nu=1000\text{ Hz}$ ) οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση, έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες ερευνητικές εργασίες ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων οξειδίων σε μήτρα νικελίου [20,31]. Η επιβαλλόμενη υπέρταση στις υψηλές συχνότητες  $>100\text{Hz}$  [20] λαμβάνει τέτοιες τιμές ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η αναγωγή και άλλων προσροφημένων ιόντων, με αποτέλεσμα ο ρυθμός με τον οποίο τα υβριδικά σωματίδια εγκλείονται στη μήτρα του νικελίου φαίνεται να είναι γενικά μεγαλύτερος. Αντίθετα, σε χαμηλές και μεσαίες συχνότητες παλμών παρατηρείται ότι η μεταβολή της συχνότητας επιφέρει μικρή βελτίωση στο ποσοστό εγκλεισμού των σωματιδίων στην μήτρα.

**Πίνακας 5. 2:** Ποσοστά C για διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης, σύνθετων αποθεμάτων απουσία και παρουσία SDS.

| Συνθήκες παρασκευής      | Απουσία SDS | Παρουσία SDS |
|--------------------------|-------------|--------------|
|                          | C (Wt%)     | C (Wt%)      |
| DC                       | 2.41        | 2.18         |
| PC, $\nu=1\text{ Hz}$    | 3.05        | 2.15         |
| PC, $\nu=1000\text{ Hz}$ | 7.59        | 4.38         |

Για τη μελέτη των ποσοστών ενσωμάτωσης των υβριδικών σωματιδίων για τις αντίστοιχες επιφάνειες σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, παρουσία όμως πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, χρησιμοποιήθηκε η ίδια τεχνική (Εικ.5.15). Συγκρίνοντας τα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων, απουσία και παρουσία πρόσθετου, είναι εμφανές ότι η παρουσία του SDS μειώνει εν γένει τα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων (Πίν.5.2). Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες ερευνητικές μελέτες που αφορούν στην ηλεκτροαπόθεση νικελίου-νανοσωματιδίων παρουσία SDS [14,32,33]. Μάλιστα, οι C. Guo et al., αποδίδουν αυτή τη μείωση του ποσοστού ενσωμάτωσης των CNTs στο γεγονός ότι οι ανιονικές ομάδες του SDS

προσροφώνται στην επιφάνεια των CNTs, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η ενσωμάτωσή τους στη μεταλλική μήτρα [14]. Ωστόσο, η ομοιόμορφη διασπορά και κατανομή των



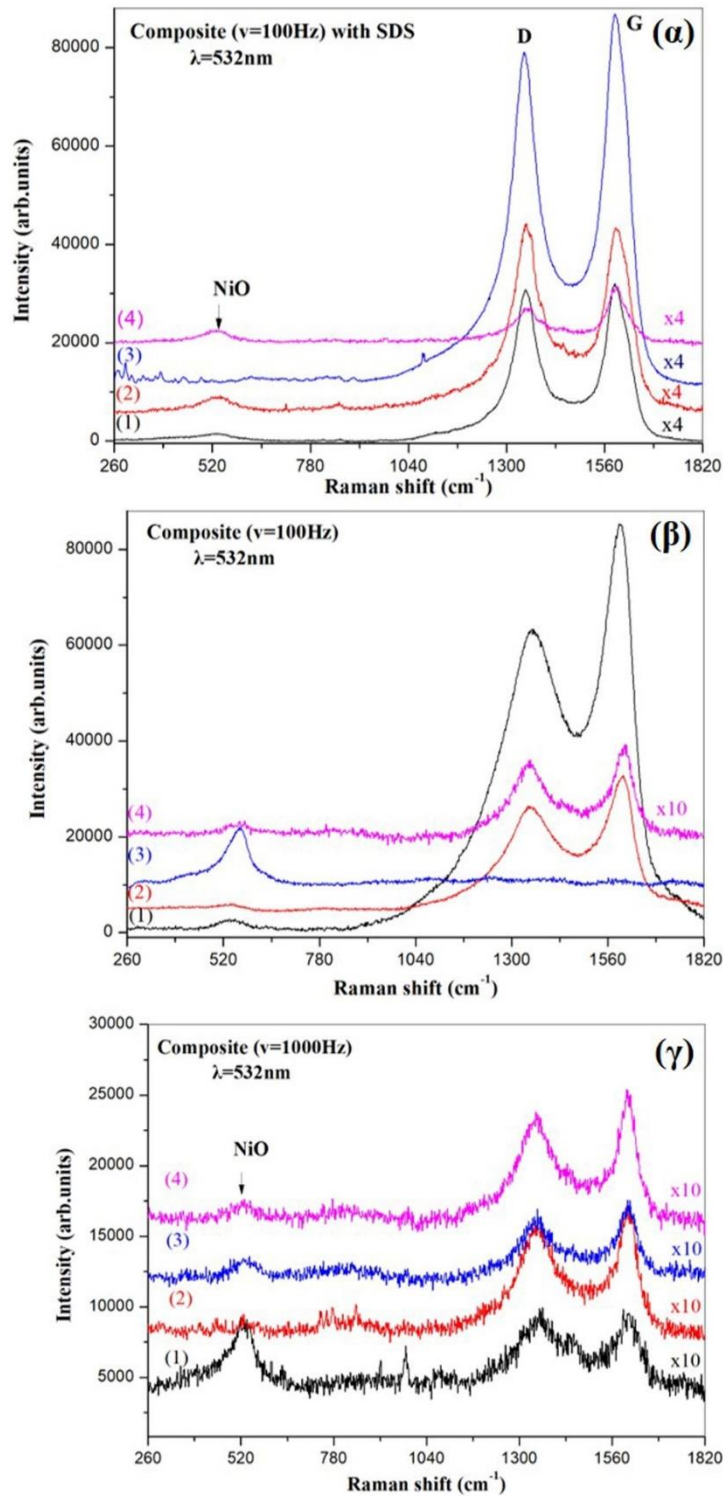
**Εικόνα 5. 15:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=1$  Hz και (γ) PC,  $\nu=1000$  Hz.

υβριδικών σωματιδίων είναι αδιαμφισβήτητη, υποδεικνύοντας μια αποτελεσματικότερη διασπορά τους στο λουτρό και στην επικάλυψη.

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας παρουσία SDS, οδηγεί και πάλι στην αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των υβριδικών σωματιδίων.

### 5.7 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία Raman

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί και να διαλευκανθεί η διασπορά των σωματιδίων τόσο στην επιφάνεια όσο και στην κάθετη τομή των σύνθετων αποθεμάτων. Κάθε δείγμα χαρτογραφήθηκε λαμβάνοντας μετρήσεις από τέσσερα διαφορετικά σημεία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11 (α) η παρουσία του προσθέτου SDS, οδηγεί σε καλή διασπορά των σωματιδίων MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , δεδομένου ότι σε όλα τα φάσματα παρουσιάζονται εκείνες οι δονήσεις που σχετίζονται με τα άτομα του άνθρακα,



**Σχήμα 5. 11:** Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (α)  $\nu = 100 \text{ Hz}$  παρουσία SDS (β)  $\nu = 100 \text{ Hz}$  απουσία SDS και (γ)  $\nu = 1000 \text{ Hz}$  απουσία SDS, για διάφορα σημεία στην επιφάνεια των δειγμάτων.

δηλαδή η κορυφή G περίπου στους  $1600\text{ cm}^{-1}$  και η D στους  $1350\text{ cm}^{-1}$ [34-37]. Απουσία όμως πρόσθετου, επιβεβαιώνεται η παρουσία των σωματιδίων, χωρίς ωστόσο να υπάρχει καλή διασπορά αυτών σε όλη την επιφάνεια του αποθέματος (Σχ.5.11 (β)). Με την επιβολή της υψηλότερης συχνότητας (1000 Hz), απουσία SDS, το απόθεμα παρουσιάζει καλή διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια, όμως με αρκετά χαμηλότερη ένταση σήματος σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες χαμηλότερης συχνότητας (Σχ.5.11 (γ)). Τα ευρήματα αυτά μπορούν να συσχετιστούν με τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDX καθώς και με την αύξηση της απόδοσης της συναπόθεσης παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [25].

Πέρα όμως από τις κορυφές των MWCNTs που καταγράφονται, σε όλα τα διαγράμματα Raman των σύνθετων αποθεμάτων που μελετήθηκαν, παρουσιάζεται μια κορυφή στους  $\sim 562\text{ cm}^{-1}$ , η οποία είναι χαρακτηριστική για το NiO [16,38,39]. Επιπλέον εμφανίζεται μια πληθώρα κορυφών σε χαμηλές συχνότητες έως τους  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι ίδιες με αυτές που αφορούν στα υβριδικά σωματίδια και πιο συγκεκριμένα στην αλούμινα, όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 5.1.

Η φασματική αποσυνέλιξη των κορυφών Raman πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων σε ένα μείγμα γραμμικών μορφών Lorentzian και Guassian, προκειμένου να ανιχνευθεί εάν υπάρχει κάποια απόκλιση μεταξύ των διαφόρων εξεταζόμενων σημείων, στην ενέργεια, το πλάτος και στον λόγο των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I_D/I_G$ , η οποία χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό της διαταραχής των ενισχυτικών μέσων με βάση τον άνθρακα [32,40]. Η ενέργεια τόσο της D όσο και της G δεν φαίνεται να αλλάζει για κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα, ωστόσο το πλάτος τους παρουσιάζει μικρές μεταβολές από σημείο σε σημείο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρές μεταβολές και στον λόγο των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I_D/I_G$ . Η μέση τιμή για το σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία SDS και με την επιβολή PC ( $\nu=100\text{ Hz}$ ) είναι  $0.96\pm 0.07$ , απουσία πρόσθετου  $1.55\pm 0.14$ , ενώ το σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε απουσία SDS, με την επιβολή της υψηλής συχνότητας των 1000 Hz, παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη μέση τιμή του λόγου  $I_D/I_G$  ( $1.58 \pm 0.14$ ). Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία SDS, χαρακτηρίζονται από μεγάλο βαθμό διαταραχής των συναποτιθέμενων υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα ο οποίος φαίνεται να οφείλεται στο μεγάλο βαθμό συσσωμάτωσης των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , συγκριτικά με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS.

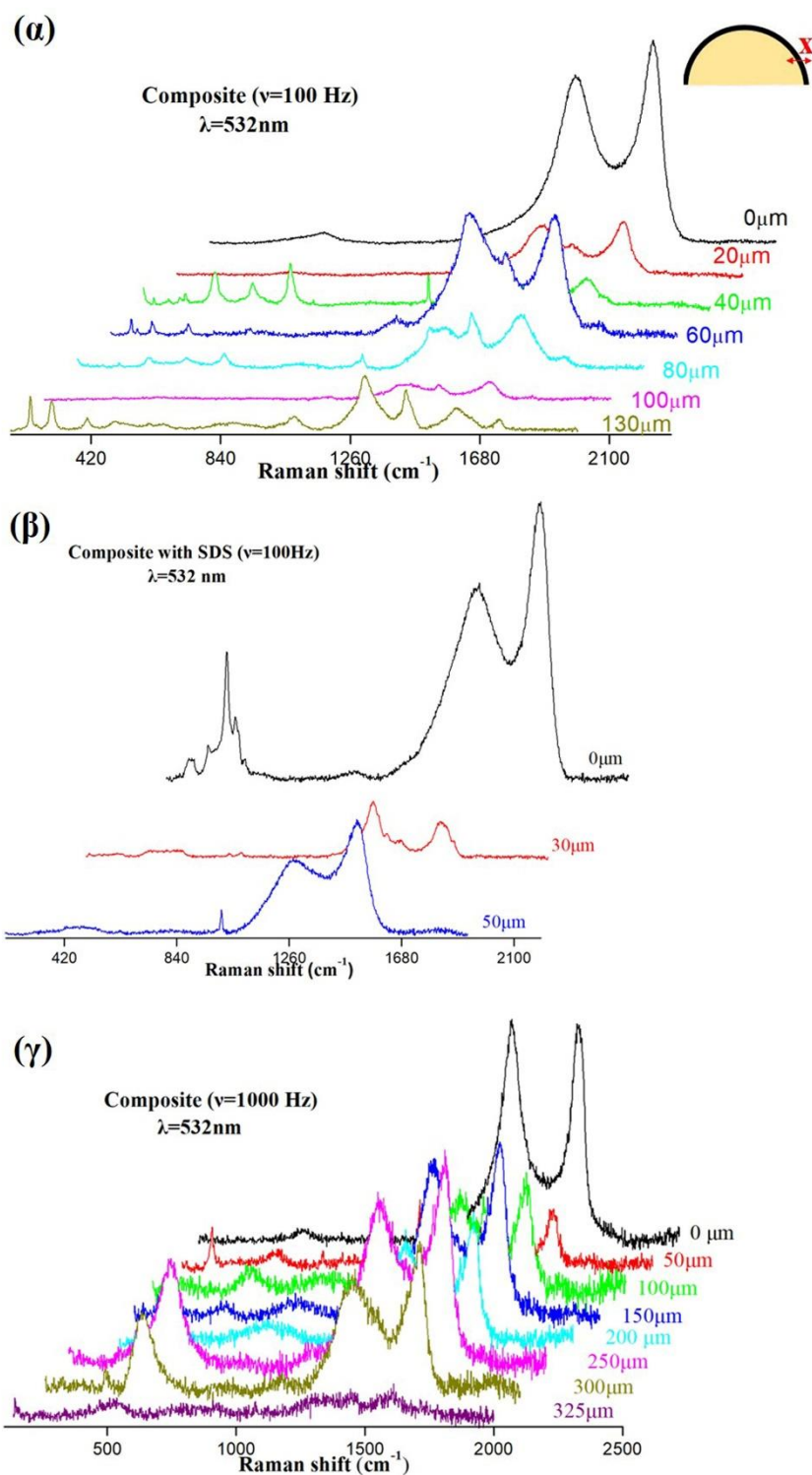
Για τη μελέτη της διασποράς των υβριδικών σωματιδίων κατά μήκος του πάχους των αποθεμάτων, εφαρμόστηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman σε κάθετη τομή.

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Raman για τις κάθετες τομές σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS (Σχ. 5.12 (β)) ή απουσία για συχνότητες 100 (Σχ. 5.12 (α)) και 1000 Hz (Σχ. 5.12 (γ)). Είναι εμφανές ότι τα υβριδικά σωματίδια είναι παρόντα σε όλο το πάχος της κάθετης τομής, όλων των υπό εξέταση δειγμάτων, τα οποία κυμαίνονται από 50μm έως 300μm, από την επιφάνεια έως τα πρώτα μικρά της ανάπτυξης του αποθέματος στην αρχή του υποστρώματος.

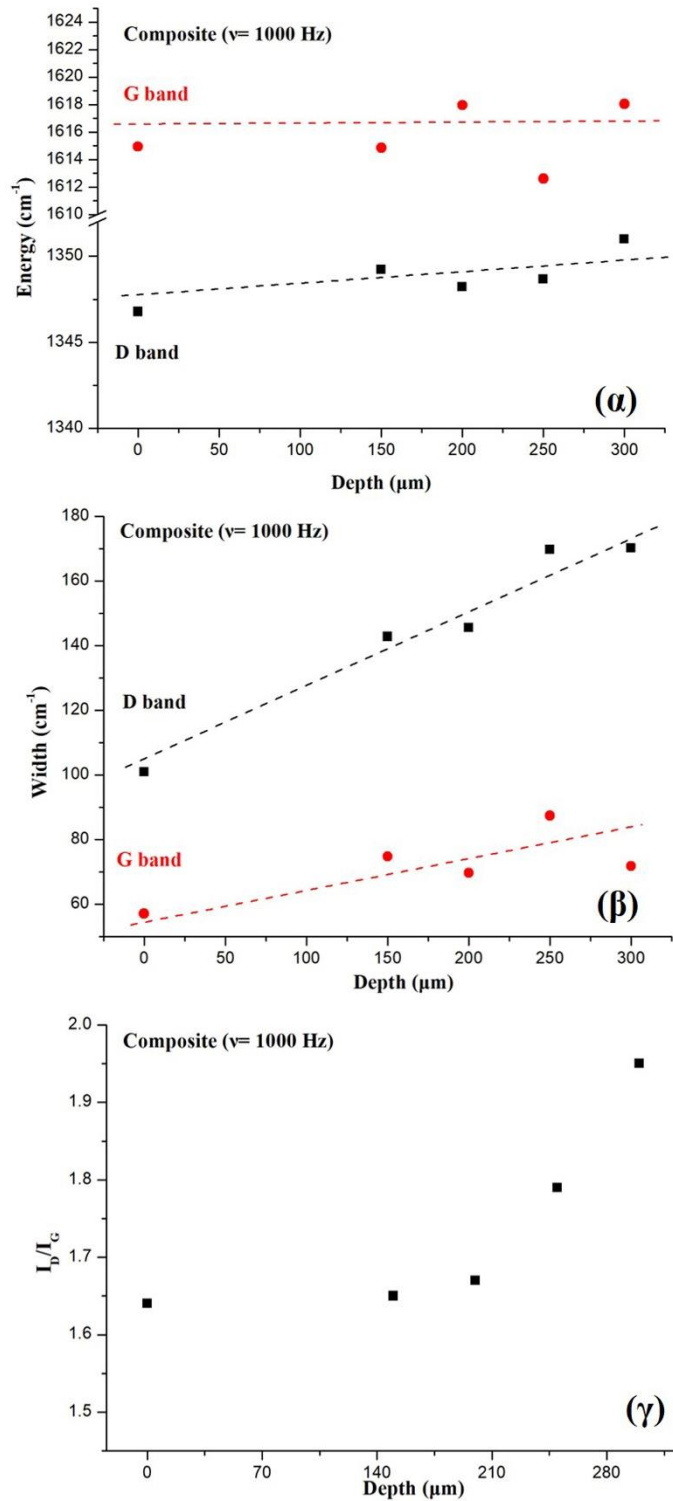
Επιπλέον, από την ανάλυση των φασμάτων Raman προκύπτει η εξάρτηση της ενέργειας, του πλάτους και του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων από το πάχος του αποθέματος ( $x$ ) (Σχ.5.13). Σε όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα αποθέματα παρατηρήθηκε ότι η ενέργεια των D και G κορυφών παραμένει σχεδόν σταθερή κατά μήκος του πάχους του αποθέματος (Σχ.5.13 (α)), ενώ το πλάτος αυξάνεται με την αύξηση του  $x$ , με το ρυθμό αύξησης να είναι μεγαλύτερος για την D σε σύγκριση με τον αντίστοιχο για την G (Σχ.5.13(β)). Ακόμα, η τιμή του λόγου  $I_D/I_G$  δεν παρουσιάζει κάποια μεταβολή παρά μόνο για μεγάλες τιμές του  $x$  (π.χ.  $x=200$  μm), όπου και παρατηρείται μια σημαντική αύξηση και η οποία μπορεί να ερμηνευτεί ως αύξηση της διαταραχής της δομής των υβριδικών σωματιδίων που έχουν συναποτεθεί στη μεταλλική μήτρα.

Η αύξηση του λόγου  $I_D/I_G$  με την αύξηση του πάχους του σύνθετου αποθέματος, αποδεικνύει ότι η απόθεση των κρυστάλλων του νικελίου στα MWCNTs και η επιτυχής απόθεση αυτών στη μεταλλική μήτρα συσχετίζεται με έναν αυξημένο αριθμό δομικών αταξιών, που εντοπίζονται στον  $sp^3$  στα πλαίσια του  $sp^2$ , την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και την μείωση των  $sp^2$ των σύνθετων αποθεμάτων, όπως φαίνεται και από την πρόσφατη βιβλιογραφική έρευνα που αφορά σε MWCNTs μέσα στα οποία επιτεύχθηκε ανάπτυξη νανοσωλήνων Ni-Co [41].





Σχήμα 5. 12: Φάσματα Raman σε κάθετες τομές για σύνθετα αποθέματα με την επιβολή PC (α)  $\nu=100$  Hz, απουσία SDS, (β)  $\nu=100$  Hz, παρουσία SDS και (γ)  $\nu=1000$  Hz, απουσία SDS.

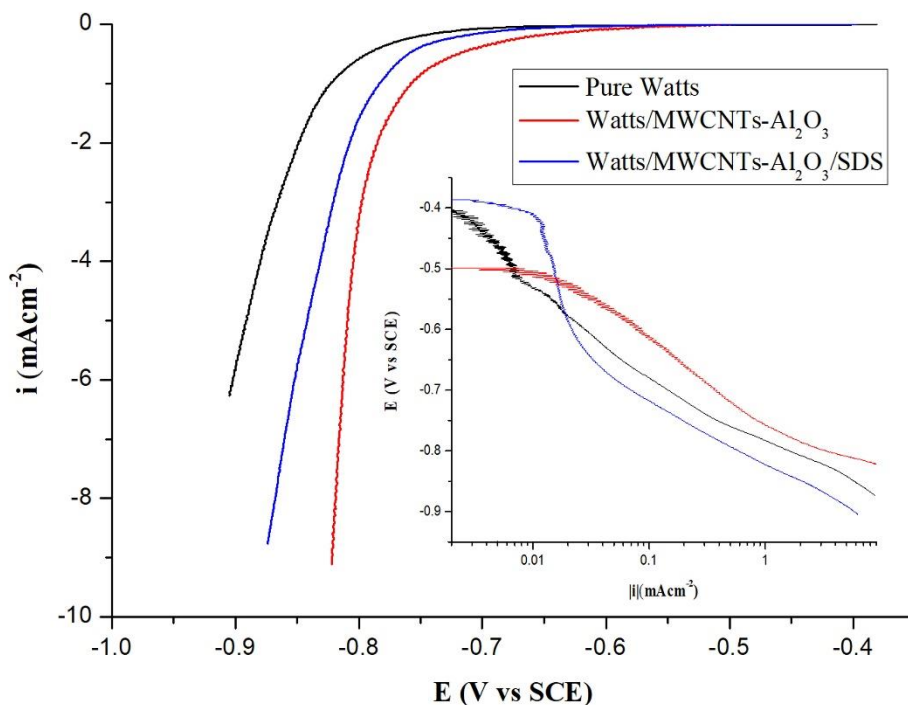


**Σχήμα 5. 13:** Εξάρτηση πάχους ( $x$ ) (**α**) της ενέργειας (**β**) του πλάτους (**γ**) του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I_D/I_G$  των κορυφών D,G κατά μήκος της κάθετης τομής σύνθετου αποθέματος απουσία SDS ( $\nu=1000$  Hz).

### 5.8 Προσέγγιση μηχανισμού απόθεσης και μελέτη κινητικής

Ο μηχανισμός συναπόθεσης των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μήτρα νικελίου, μελετήθηκε με την τεχνική καθοδικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry -LSV) σε συνδυασμό με την τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) και μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία (Quartz Crystal Microbalance –QCM) [25].

Από την εφαρμογή της τεχνικής LSV για τα τρία είδη ηλεκτρολυτικών λουτρών (Watts, Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SDS), προέκυψε μια αύξηση του ρεύματος στην περίπτωση του λουτρού Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της ενεργούς επιφάνειας, η οποία είναι επιπλέον «διαθέσιμη» για καθοδικές αντιδράσεις (Σχ.5.14). Βέβαια, κατά την καθοδική σάρωση είναι γνωστό ότι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του νικελίου παράλληλα με την αναγωγή των πρωτονίων.



**Σχήμα 5. 14:** Διάγραμμα καθοδικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV) για τα τρία διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά και τα αντίστοιχα διαγράμματα Tafel (ρυθμός σάρωσης 5mV/s).

Έτσι, προκειμένου να διαπιστωθεί η συνεισφορά της αναγωγής νικελίου και των πρωτονίων στη συνολική καθοδική πυκνότητα ρεύματος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις QCM και μελετήθηκε η απόδοση ρεύματος ( $n_{mass} = \frac{m_{Experimental}}{m_{Faraday}}$ ). Διαπιστώθηκε ότι, παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό η απόδοση ρεύματος ήταν

μικρότερη σε σχέση με το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts παρόλη την αύξηση πυκνότητας ρεύματος, και αυτό αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην έκλυση υδρογόνου και όχι στην αναγωγή του νικελίου.

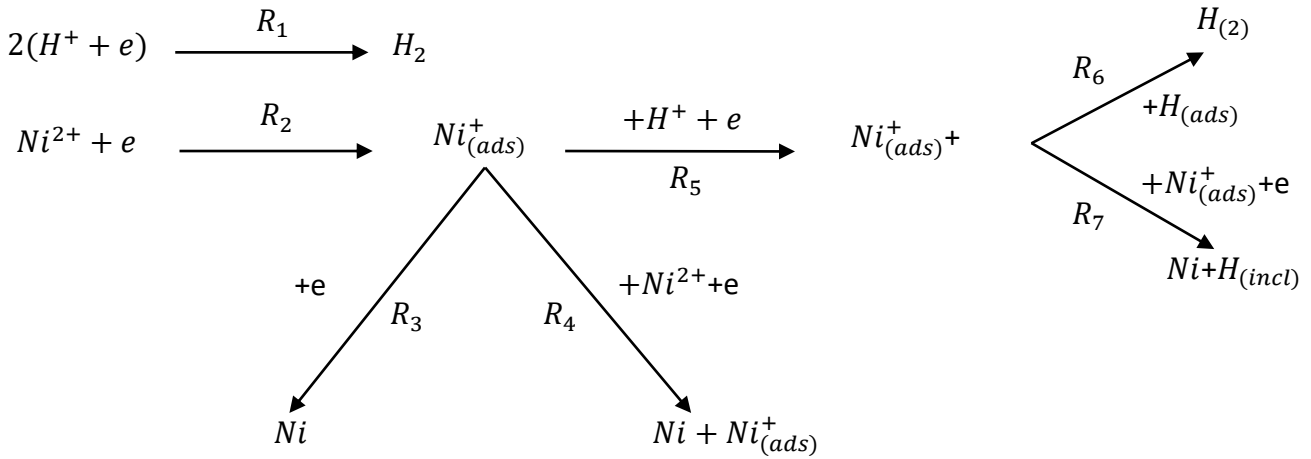
Αντίθετα, η ταυτόχρονη παρουσία υβριδικών σωματιδίων και πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα τη μέγιστη απόδοση ρεύματος, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή των ιόντων του νικελίου [25].

Επομένως, παρόλο που η αύξηση των καθοδικών ρευμάτων θα μπορούσε να αποδοθεί στην αύξηση της ενεργούς επιφάνειας λόγω παρουσίας των MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, εντούτοις η αύξηση αυτή φαίνεται να οφείλεται στην ενίσχυση της *έκλυσης υδρογόνου*, η οποία όμως, παρουσία πρόσθετου, καταστέλλεται με αποτέλεσμα να ενισχύεται η συναπόθεση Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Τέλος, με την τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, υπολογίστηκε η αντίσταση μεταφοράς φορτίου σε κάθε διάλυμα, με σκοπό την επιβεβαίωση της μείωσης του ρυθμού αναγωγής των υδρογονοκατιόντων, παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Από τα πειραματικά αποτελέσματα, επιβεβαιώθηκε ότι η προσθήκη των υβριδικών σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αναγωγής των πρωτονίων, σε αντίθεση με την ταυτόχρονη παρουσία πρόσθετου.

Μέσα από τη μελέτη αυτή [25], προτείνεται ένας πιθανός μηχανισμός: Φαίνεται ότι αυξάνεται ο ρυθμός αναγωγής των πρωτονίων στην επιφάνεια των MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, λόγω της μεγάλης ενεργούς επιφάνειας αλλά και της χαμηλής υπέρτασης της αναγωγής υδρογόνου στην επιφάνεια αυτή. Αντίθετα, εάν το SDS προσροφάται στην επιφάνεια των MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, «καλύπτεται» αποτελεσματικά η επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου, αφού μειώνονται και τα πιθανά σημεία που θα μπορούσε να λάβει χώρα.

Κρίνεται λοιπόν αναγκαία η περαιτέρω μελέτη της κινητικής του συστήματος. Έτσι, ανάμεσα σε αρκετά μοντέλα κινητικής για την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου [26,27] το μοντέλο των Epelboin et al. είναι αρκετά απλό αλλά ολοκληρωμένο [26], και αποτελείται από δύο ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες δρουν παράλληλα: την αναγωγή πρωτονίων και την αναγωγή νικελίου. Επιπλέον, λαμβάνονται υπόψιν τα χημικά είδη Ni<sub>ads</sub><sup>+</sup> και H<sub>ads</sub>, με το τελευταίο να θεωρείται ως αναστολέας της έκλυσης υδρογόνου (Σχ.5.15). Αναλυτικά ο μηχανισμός αυτός έχει περιγραφεί στην ενότητα 2.1.



**Σχήμα 5. 15:** Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων της ηλεκτροαπόθεσης σύμφωνα με τους Ebelroin et al.[24].

Το συνολικό ρεύμα αποτελείται από το ρεύμα που οφείλεται στην άμεση αναγωγή πρωτονίων από την αντίδραση  $R_1$  και την αναγωγή του νικελίου από τις αντιδράσεις  $R_2$ ,  $R_3$  και  $R_4$  (βλ.Σχ.5.15). Οπότε η εξίσωση 5.1 δίνει το ολικό αναγωγικό ρεύμα:

$$i_F = 2F(1 - \vartheta_2)k_1(E) + F(1 - \vartheta_1)k_2(E) + Fk_3(E)\vartheta_1 + 2Fk_4(E)\vartheta_1 \quad \text{Εξ.}(5.1)$$

όπου:

$\vartheta_1$  η καλυπτικότητα του ηλεκτροδίου από τα προσροφημένα ιόντα νικελίου ( $Ni_{ads}^+$ ),

$\vartheta_2$  η αντίστοιχη η καλυπτικότητα από τα  $H_{ads}$  και

$k_i$  οι σταθερές των αντίστοιχων αντιδράσεων.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι με τον όρο *καλυπτικότητα* ή *κλάσμα κάλυψης* περιγράφεται ο λόγος των θέσεων όπου προσροφώνται συνολικά τα χημικά είδη προς τις θεωρητικά προσφερόμενες θέσεις στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου.

Οι καλυπτικότητες δίνονται από τις εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας:

$$S_{max} \frac{d\vartheta_1}{dt} = k_2(E)(1 - \vartheta_1) - k_3(E)\vartheta_1 = f(E, \vartheta_1, \vartheta_2) \quad \text{Εξ.}(5.2)$$

$$S_{max} \frac{d\vartheta_2}{dt} = k_5(E)(\vartheta_1) - k_6\vartheta_2^2 - k_7(E)\vartheta_1\vartheta_2 = g(E, \vartheta_1, \vartheta_2) \quad \text{Εξ.}(5.3)$$

όπου  $S_{max}$  η μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών ενώ οι πιθανές εξαρτώμενες κινητικές σταθερές έχουν τη μορφή:

$$k_i = \bar{k}_i e^{\beta_i E} \quad \text{Εξ.}(5.4)$$

Η φαρανταϊκή εμπέδηση  $Z_F$ , μπορεί να αξιολογηθεί από την επίλυση του ακόλουθου γραμμικού συστήματος:

$$\begin{pmatrix} 1 - \frac{\partial i_F}{\partial \vartheta_1} - \frac{\partial i_F}{\partial \vartheta_2} \\ 0 - \frac{\partial f}{\partial \vartheta_1} + j\omega - \frac{\partial f}{\partial \vartheta_2} \\ 0 - \frac{\partial g}{\partial \vartheta_1} - \frac{\partial g}{\partial \vartheta_2} + j\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z_F^{-1} \\ \frac{\mathcal{L}(\Delta\theta_1)}{\mathcal{L}(\Delta E)} \\ \frac{\mathcal{L}(\Delta\theta_2)}{\mathcal{L}(\Delta E)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial i_F}{\partial E} \\ \frac{\partial f}{\partial E} \\ \frac{\partial g}{\partial E} \end{pmatrix} \quad \text{Εξ.(5.5)}$$

όπου όλες οι μερικές παράγωγοι υπολογίζονται σε μόνιμη κατάσταση που ορίζεται από την τιμή του δυναμικού E, ενώ το σύμβολο  $\mathcal{L}(\ )$  αφορά στον μετασχηματισμό Laplace. Αφού υπολογιστεί η φαρανταϊκή εμπέδηση, η ολική εμπέδηση δίνεται από τον τύπο:

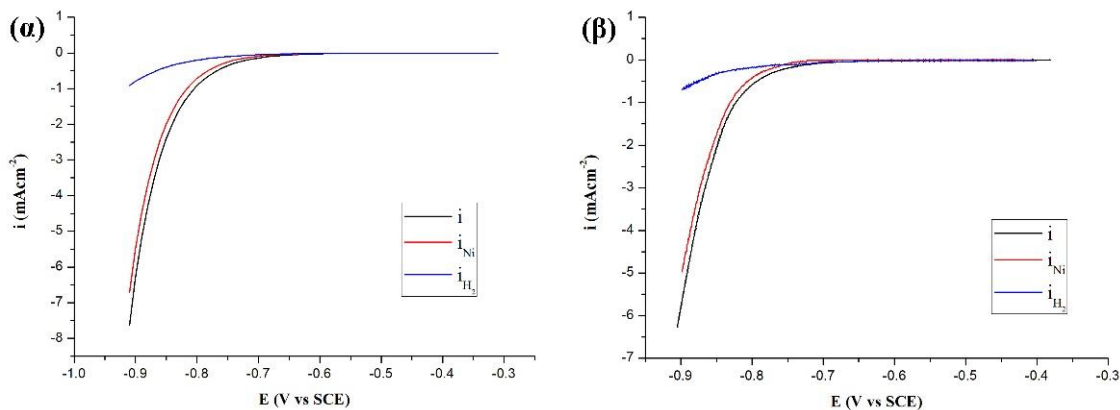
$$Z = R_S + \frac{Z_F Z_C}{Z_C + Z_F} \quad \text{Εξ.(5.6)}$$

όπου:

$R_S$ : η αντίσταση του διαλύματος και

$Z_C = (jC_{dl}\omega)^{-1}$ : η εμπέδηση διπλοστοιβάδας  $C_{dl}$ .

Ένα τυπικό θεωρητικό διάγραμμα των καθοδικών ρευμάτων για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts σε σύγκριση με το αντίστοιχο πειραματικό διάγραμμα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16. Οι τιμές των σταθερών παραμέτρων της κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη των θεωρητικών καθοδικών καμπυλών, δίνονται στον Πίνακα 5.3.



**Σχήμα 5. 16:** (α) Θεωρητικό και (β) πειραματικό διάγραμμα καθοδικών ρευμάτων ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts.

Είναι εμφανές πως για αυτές τις τιμές των παραμέτρων, τόσο το συνολικό ρεύμα αναγωγής όσο και τα επιμέρους ρεύματα που οφείλονται στην παραγωγή μεταλλικού νικελίου και στην έκλυση υδρογόνου (Σχ.5.16(α)), αναπαράγουν ημι-ποσοτικά τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχ.5.16(β)).

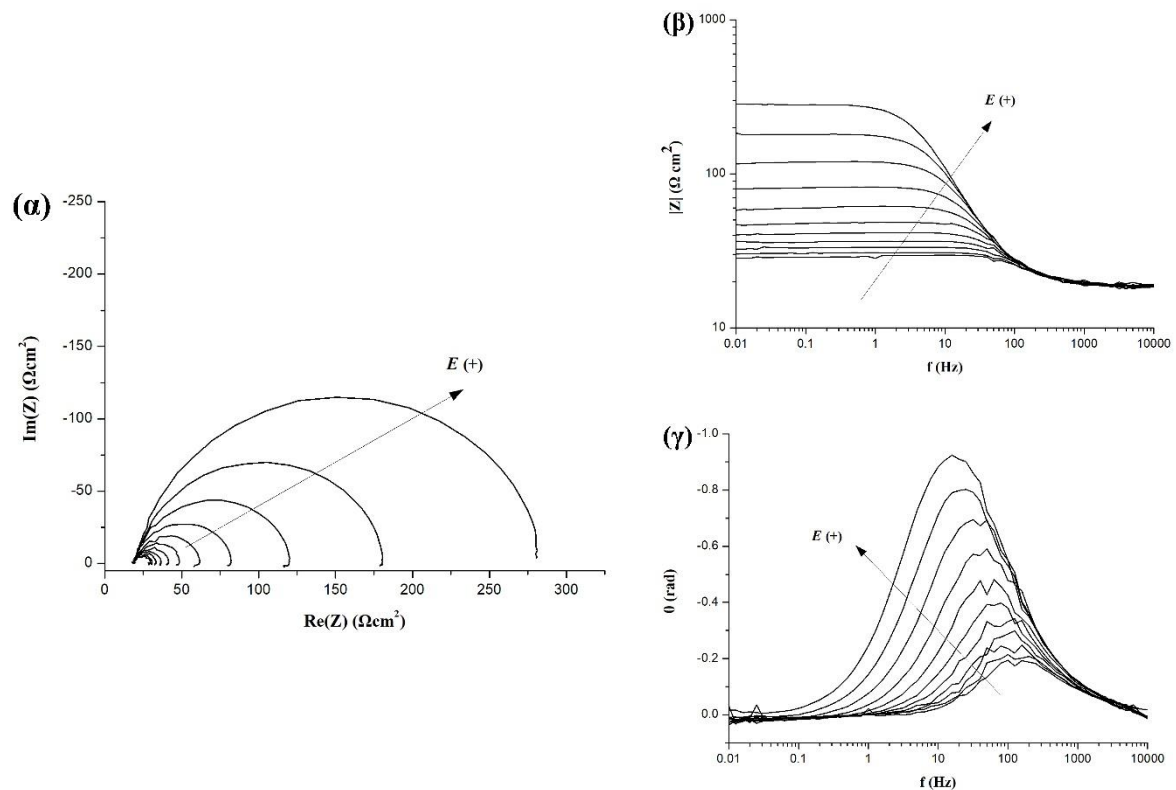
**Πίνακας 5. 3:** Τιμές σταθερών παραμέτρων κινητικής για ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts [25].

| Τιμές σταθερών κινητικής για λουτρό Watts [25] |   |  |
|--|---|--|
| $\beta_1 = 13,82 V^{-1}$                       | $\bar{k}_1 = 1,7 \times 10^{-14} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$  |  |
| $\beta_2 = 21 V^{-1}$                          | $\bar{k}_2 = 0,2 \times 10^{-15} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$  |  |
| $\beta_3 = \beta_4 = 14 V^{-1}$                | $\bar{k}_3 = 8 \times 10^{-13} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$    | $S_{max} = 3 \times 10^{-9} mol \cdot cm^{-2}$ |
| $\beta_5 = \beta_7 = 13 V^{-1}$                | $\bar{k}_4 = 1 \times 10^{-16} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$    |  |
| $\beta_6 = 0 V^{-1}$                           | $\bar{k}_5 = 1,08 \times 10^{-18} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ |  |
|  | $\bar{k}_6 = 2 \times 10^{-12} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$    |  |
|  | $\bar{k}_7 = 2,56 \times 10^{-17} mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ |  |

Οι αντίστοιχες καλυπτικότητα είναι σχετικά μικρές και κυμαίνονται από 0 έως 0.15 για  $Ni_{ads}^+$  και από 0 έως 0.03 για το  $H_{ads}$ . Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το συνολικό ρεύμα αναγωγής συνδέεται με την έκλυση του υδρογόνου (μπλε γραμμή) και την αναγωγή του νικελίου (κόκκινη γραμμή), όμως τα ρεύματα που αντιστοιχούν στην έκλυση υδρογόνου είναι πολύ μικρά σε σύγκριση με αυτά που αντιστοιχούν στην αναγωγή του νικελίου και επομένως, το νικέλιο αποτίθεται με υψηλή απόδοση.

Συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα (Σχ.5.17) με τις θεωρητικές εμπεδήσεις του απλού ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts για διάφορες τιμές δυναμικού (Σχ.5.18) (Διαγράμματα Nyquist), για τον υπολογισμό των οποίων χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες κινητικές παράμετροι και θεωρήθηκε  $C_{dl} = 80 \times 10^{-6} F \cdot cm^{-2}$ , παρατηρείται ένας μεγάλος βρόγχος χωρητικότητας στις μεσαίες και υψηλές συχνότητες, ενώ για χαμηλές συχνότητες παρατηρείται ένας επαγωγικός βρόγχος.

Ο μεγάλος βρόγχος χωρητικότητας οφείλεται στη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας  $C_{dl}$  σε συνδυασμό με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, ενώ ο επαγωγικός βρόγχος οφείλεται στην ψευδοεπαγωγή λόγω των προσροφημένων ειδών. Σε χαμηλά δυναμικά (π.χ. -0.7V) ο επαγωγικός βρόγχος σχεδόν εξαφανίζεται, ενώ κάνει την επανεμφάνισή του σε αρνητικότερα δυναμικά.



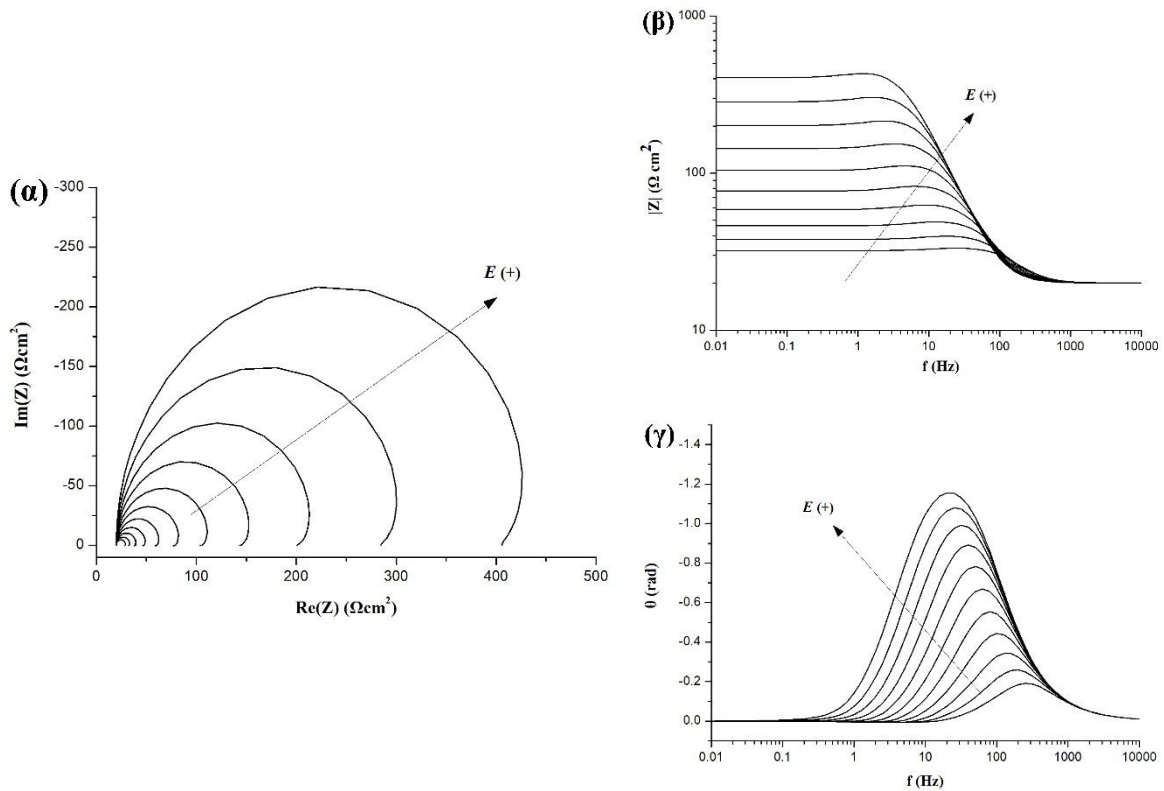
**Σχήμα 5. 17:** (α) Διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από  $-0.7$  έως  $-0.9V$  με βήμα  $0.02V$ .

Η αντίσταση στην μεταφορά φορτίου λόγω των καθοδικών αντιδράσεων μειώνεται όσο το δυναμικό προσεγγίζει αρνητικότερες τιμές και αυτό γίνεται εμφανές από τα θεωρητικά διαγράμματα Bode (Σχ.5.18(α)). Τέλος, για χαμηλές συχνότητες, η διαδικασία της προσρόφησης φαίνεται να παίρνει θετικότερες τιμές (Σχ.5.18 (β),(γ)).

Για τη μελέτη του ηλεκτρολυτικού λουτρού παρουσία των υβριδικών σωματιδίων, οι τιμές σταθερών κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4. Για αυτές τις σταθερές, τόσο το ολικό καθοδικό ρεύμα όσο και τα επιμέρους ρεύματα που οφείλονται στο νικέλιο και στην έκλυση υδρογόνου αναπαράγουν ημι-ποσοτικά τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχ.5.19).

Σύμφωνα με το μοντέλο, η καλυπτικότητα των προσροφημένων ιόντων νικελίου  $Ni_{ads}^+$  παραμένει κοντά στο 0.01, ενώ η καλυπτικότητα λόγω των  $H_{ads}$  προσεγγίζει το 0.8 για τις υψηλές καθοδικές τιμές του εφαρμοζόμενου δυναμικού.

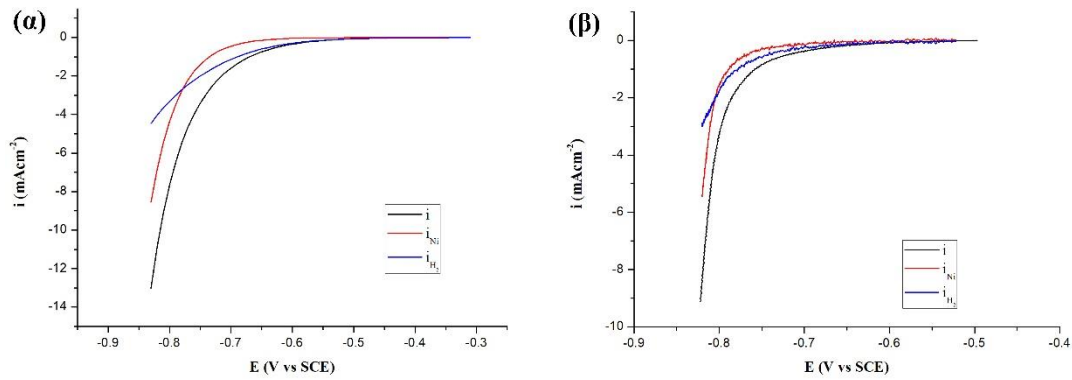




**Σχήμα 5. 18:** (α) Θεωρητικά διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.

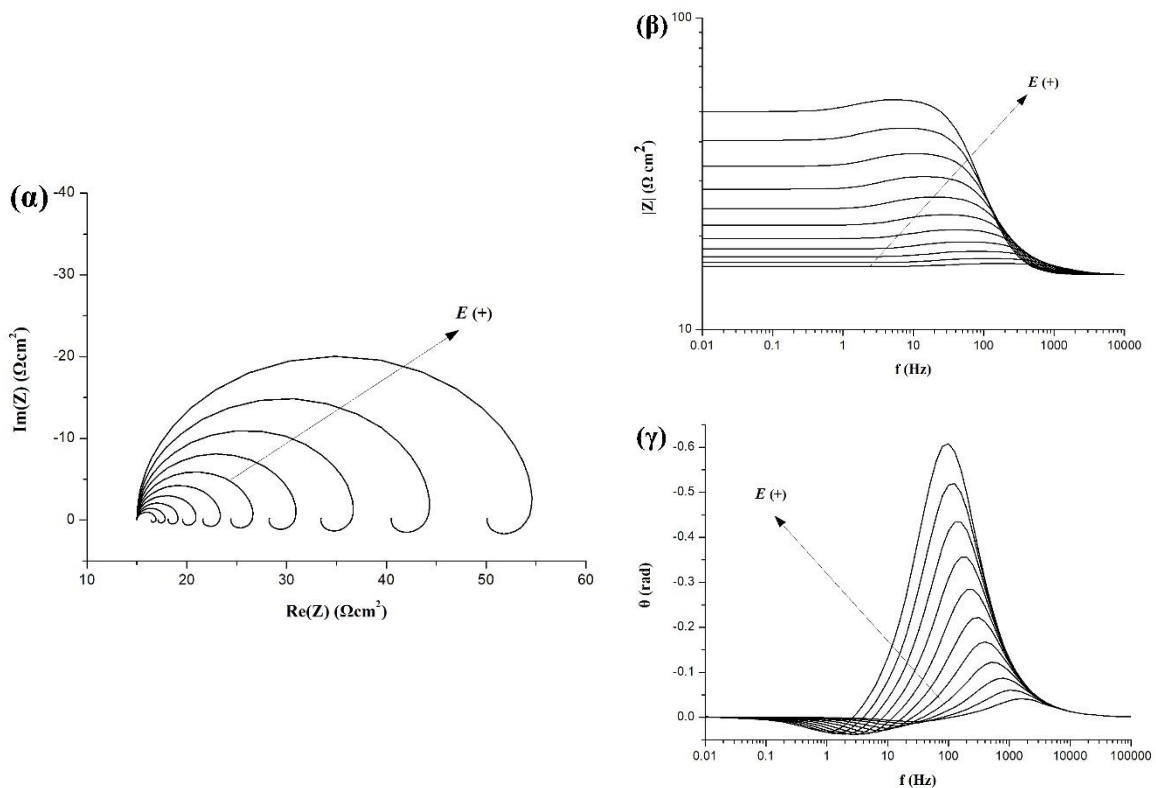
**Πίνακας 5. 4:** Τιμές σταθερών παραμέτρων κινητικής για ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/ MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25].

| Τιμές σταθερών κινητικής για λουτρό Watts/MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ [25] |  |   |
|--|--|---|
| $\beta_1 = 16 \text{ V}^{-1}$  | $\bar{k}_1 = 1,2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   |   |
| $\beta_2 = 23 \text{ V}^{-1}$  | $\bar{k}_2 = 0,05 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  |   |
| $\beta_3 = \beta_4 = 14 \text{ V}^{-1}$  | $\bar{k}_3 = 13 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$    | $S_{max} = 3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
| $\beta_5 = \beta_7 = 13 \text{ V}^{-1}$  | $\bar{k}_4 = 5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$     |   |
| $\beta_6 = 0 \text{ V}^{-1}$   | $\bar{k}_5 = 20,08 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |   |
|  | $\bar{k}_6 = 2 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$     |   |
|  | $\bar{k}_7 = 2,56 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  |   |



**Σχήμα 5. 19:** (α) Θεωρητικό και (β) πειραματικό διάγραμμα καθοδικών ρευμάτων ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

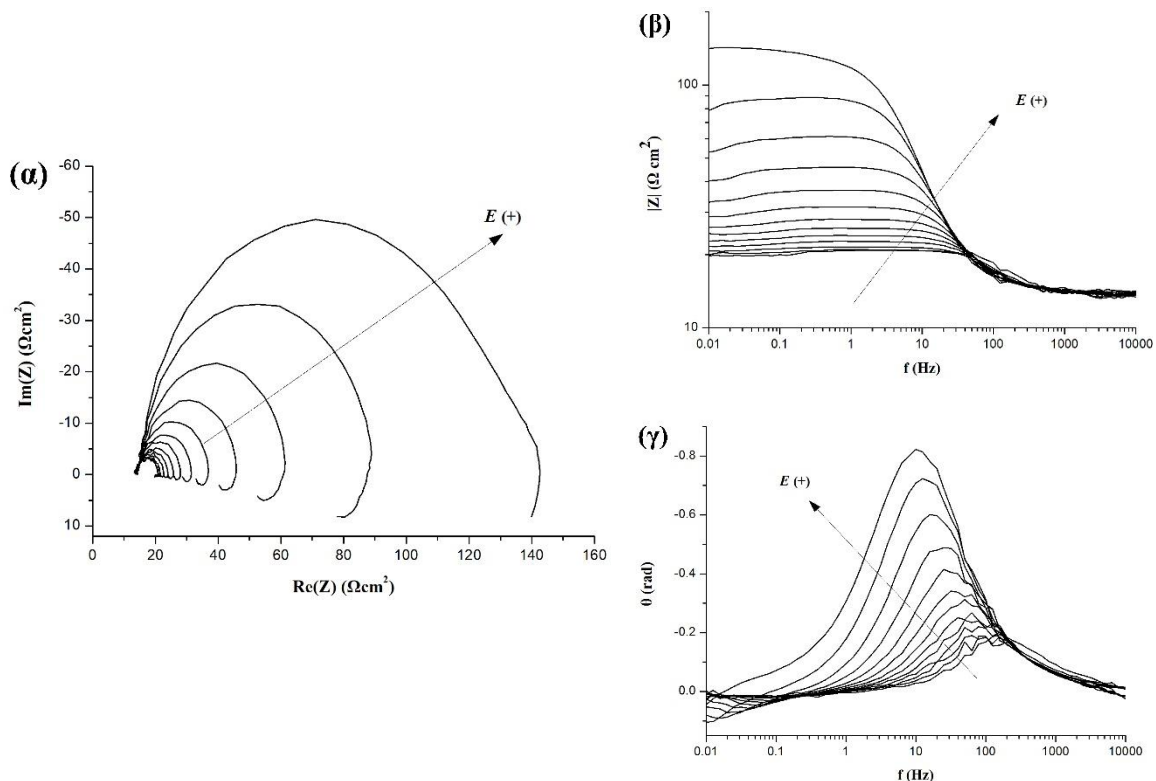
Οι θεωρητικές εμπεδήσεις για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, υπολογίστηκαν θεωρώντας τη χωρητικότητα ίση με  $C_{dl} = 80 \times 10^{-6} F \cdot cm^{-2}$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.20 και συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 5.21).



**Σχήμα 5. 20:** (α) Θεωρητικά διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/ MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.

Είναι εμφανές ότι τα διαγράμματα Nyquist αποτελούνται πάλι από έναν μεγάλο βρόγχο χωρητικότητας στις μεσαίες και υψηλές συχνότητες, ενώ για χαμηλές συχνότητες

παρατηρείται ένας επαγωγικός βρόγχος. Ο μεγάλος βρόγχος χωρητικότητας οφείλεται στην χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας  $C_{dl}$ , ενώ ο επαγωγικός βρόγχος στην ψευδοεπαγωγή λόγω των προσροφημένων ειδών.



**Σχήμα 5. 21:** Διαγράμματα Nyquist για το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/MWCNTs- $Al_2O_3$ , και (β),(γ) Διαγράμματα Bode για καθοδικά δυναμικά από -0.7 έως -0.9V με βήμα 0.02V.

Από τη μελέτη του ημι-ποσοτικού μοντέλου προκύπτει ότι, για την περίπτωση της απόθεσης νικελίου από ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts, λαμβάνουν χώρα δύο διεργασίες η αναγωγή των πρωτονίων και η αναγωγή των κατιόντων του νικελίου. Η αναγωγή των κατιόντων του νικελίου σε μεταλλικό νικέλιο γίνεται από δύο διαδρομές,  $R_2$ ,  $R_3$  και  $R_4$ , που έχουν και οι δύο ως αποτέλεσμα τα προσροφημένα κατιόντα νικελίου ως ενδιάμεσο προϊόν. Η διαφορά μεταξύ των αντιδράσεων  $R_3$  και  $R_4$  είναι ότι η αντίδραση  $R_4$  είναι αυτοκαταλυτική και αναπαράγει προσροφημένα κατιόντα νικελίου.

Με βάση λοιπόν τις τιμές των σταθερών της κινητικής που επιλέχθηκαν γι' αυτήν την περίπτωση, η παραγωγή του νικελίου κυριαρχείται από την αντίδραση  $R_3$ , και επομένως η καλυπτικότητα από προσροφημένα κατιόντα νικελίου είναι αρκετά μικρή, γεγονός που συνεπάγεται ότι και η ποσότητα προσροφημένου υδρογόνου είναι αρκετά μικρή, μιας και η αντίδραση  $R_5$  εξαρτάται από την καλυπτικότητα των  $Ni_{ads}^+$ .

Από την άλλη, στην περίπτωση απόθεσης νικελίου από ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, λαμβάνουν χώρα οι ίδιες αντιδράσεις με τη διαφορά ότι η αντίδραση R<sub>1</sub>, που αντιπροσωπεύει την έκλυση υδρογόνου, ενισχύεται από την παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο απόθεμα. Επιπλέον, η τιμή της κινητικής σταθεράς για την αντίδραση R<sub>4</sub> είναι αρκετά υψηλή και ως εκ τούτου φαίνεται ότι η παραγωγή μεταλλικού νικελίου προκύπτει από αυτή. Αυτή η αντίδραση αναγεννά προσροφημένα κατιόντα νικελίου, τα οποία με τη σειρά τους αντιδρούν με τα πρωτόνια με αποτέλεσμα την παραγωγή προσροφημένου υδρογόνου και την αύξηση της καλυπτικότητας από  $Ni_{ads}$  (βλ. Σχ. 5.15).

Συγκρίνοντας τις κλίσεις των διαγραμμάτων Tafel, τόσο του απλού ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts (Σχ.5.16) όσο και του Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχ.5.19), προκύπτει ότι ο μηχανισμός αναγωγής, τουλάχιστον για τις ενδιάμεσες τιμές δυναμικού, παραμένει ο ίδιος.

Τα υψηλά καθοδικά ρεύματα και η μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην περίπτωση του Watts/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην αποτελεσματική αύξηση του ρυθμού συγκεκριμένων σταδίων αντίδρασης και όχι τόσο στην αύξηση της ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου, παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Βέβαια αυτό το σενάριο δεν μπορεί να αποκλειστεί με βεβαιότητα.

## 5.9 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, διαπιστώνεται ότι με την επιβολή *συνεχούς ρεύματος*, *απουσία SDS*, η παρουσία των *υβριδικών σωματιδίων* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυστάλλων του νικελίου [100], ενώ η ταυτόχρονη παρουσία υβριδικών σωματιδίων και SDS, οδηγεί σε *τυχαίο προσανατολισμό*. Με την επιβολή *παλμικού ρεύματος*, επικρατεί *τυχαίος προσανατολισμός*, ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία SDS ή από την τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας. Επιπλέον, το *μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών* του νικελίου μειώνεται στα *~20 nm*. Επιπρόσθετα, για την περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου, η παρουσία του SDS με ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση της ακτινοκρυσταλλογραφικής ακολουθίας [211]→[211+100]→[211]→[110] και μια μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία *ανοικτού τύπου, πορώδη δομή* ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (DC ή PC) ή την παρουσία ή απουσία SDS. Ωστόσο, τα αποθέματα εμφανίζονται *συμπαγή στην κάθετη τομή τους*, με καλή διασπορά των υβριδικών

σωματιδίων κατά μήκος της, ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία SDS, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις Raman. Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι νικελίου *ηλεκτρο-αποτίθενται στα «defect sites» της επιφάνειας των MWCNTs*. Η επιβολή *παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας* ( $\nu=1000\text{Hz}$ ), *απουσία SDS*, οδηγεί σε μια αξιοσημείωτη *αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του C* στη μεταλλική μήτρα νικελίου. Η *παρουσία* όμως του *SDS μειώνει* εν γένει *τα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων*, ωστόσο οδηγεί σε μια πιο ομοιόμορφη διασπορά και κατανομή των υβριδικών σωματιδίων.

Από τις μετρήσεις Raman προκύπτει ότι τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν *απουσία SDS*, χαρακτηρίζονται από *μεγάλο βαθμό δομικής διαταραχής των συναποτιθέμενων υβριδικών σωματιδίων* στη μεταλλική μήτρα, ο οποίος φαίνεται να *οφείλεται στον μεγάλο βαθμό συσσωμάτωσης* των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , συγκριτικά με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS.

*Παρουσία των υβριδικών σωματιδίων* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η *απόδοση ρεύματος* ήταν *μικρότερη* σε σχέση με το ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και αυτό αποδίδεται κατά κύριο λόγο *στην έκλυση υδρογόνου*. Όμως η ταυτόχρονη *παρουσία πρόσθετου* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα τη *μέγιστη απόδοση ρεύματος*, η οποία αποδίδεται *στην αναγωγή των ιόντων του νικελίου*.

Τέλος, προτείνεται ένας πιθανός *μηχανισμός* για τον τρόπο ηλεκτροαπόθεσης των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου:

*Λόγω της μεγάλης ενεργούς επιφάνειας αλλά και της χαμηλής υπέρτασης της αναγωγής υδρογόνου στην επιφάνεια των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αυξάνεται ο ρυθμός αναγωγής των πρωτονίων. Ωστόσο, ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου μειώνεται μιας και το SDS προσροφάται στην επιφάνεια των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , «καλύπτοντας» αποτελεσματικά την επιφάνειά τους και μειώνοντας έτσι και τα πιθανά σημεία που θα μπορούσε να λάβει χώρα η έκλυση του υδρογόνου.*

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

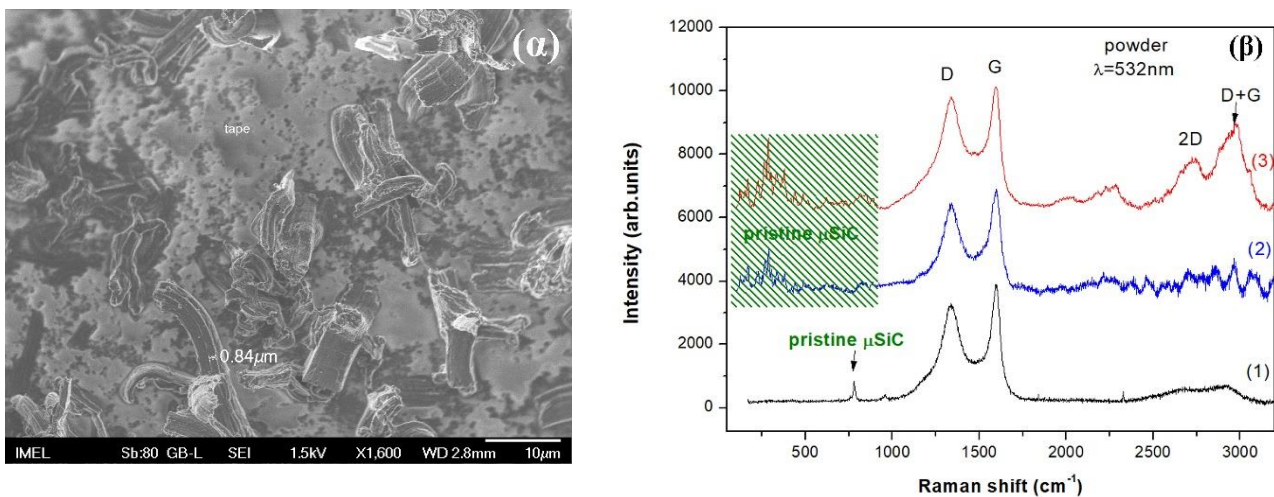
1. A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
2. M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem.*, 9 (2007) 1276–1291.
3. I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids* 227–230 (1998), 1083–1086.
4. L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 329–340.
5. A. Dichiara, J. Bai, *Diam. Relat. Mater.*, 29 (2012) 52–58.
6. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, D.P. Weston, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 4832–4837.
7. B.-G. An, L.-X. Li, H.-X. Li, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 481–485.
8. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5059–5063.
9. S. Khabazian, S. Sanjabi, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5850–5856.
10. Farhad Daneshvar-Fatah, Farzad Nasirpour, *Surf. Coat. Technol.* 248 (2014) 63–73.
11. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Wear* 271 (2011).
12. X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 351–356.
13. P.-Q. Dai, W.-C. Xu, Q.-Y. Huang, *Mater. Sci. Eng. A* 483–484 (2008) 172–174.
14. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3385–3390.
15. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3246–3250.
16. G. Hatipoglu, M. Kartal, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, *Tribol. Int.* 98 (2016) 59–73.
17. T. Borkar, S. Harimkar, *Surf. Eng.* 27 (2011) 524–530.
18. M. Kartal, M. Uysal, H. Gül, A. Alp, H. Akbulut, *Surf. Eng.* 31 (2015) 659–665.
19. S.-K. Kim, T.-S. Oh, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 21 (2011) 68–72.
20. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
21. S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2547–2555.
22. E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4571.
23. R. Akbarzadeh, H. Dehghani, *Bull. Mater. Sci.* 40 (2017) 1361–1369.
24. S. Spanou, E. Pavlatou, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1325–1336.
25. F. Giannopoulos, N. Chronopoulou, J. Bai, H. Zhao, D.I. Pantelis, E.A. Pavlatou, A. Karantonis, *Electrochim. Acta* 207 (2016) 76–86.
26. I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 61–71.
27. E. Chassaing, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 157 (1983) 75–88.
28. F. Fontenay, L.B. Andersen, P. Moller, *Galvanotechnik* 92 (2001) 928–939.
29. Patrick Ioan Nemes, Maria Lekka, Lorenzo Fedrizzi, Liana Maria Muresan, *Surf. Coat. Technol.* 252 (2014) 102–107.
30. S. Arai, M. Endo, N. Kaneko, *Carbon*, 42 (2004), 641–644.
31. L. Chen b, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 599–605.
32. C.F. Malfatti, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodriguês, J.-P. Bonino, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 6318–6324.
33. M. Sabri, A. A. Sarabi, S. M. N. Kondelo, *Mater. Chem. Phys.*, 136 (2012) 566–569.
34. A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
35. M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem.* 9 (2007) 1276–1291.
36. I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids* 227–230 (1998) 1083–1086.
37. L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 329–340.
38. J.H. Ouyang, X.-S. Liang, J. Wen, Z.-G. Liu, Z.-L. Yang, *Wear* 271 (2011) 2037–2045.
39. S. Spanou, A.I. Kontos, A. Siokou, A.G. Kontos, N. Vaenas, P. Falaras, E.A. Pavlatou, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 324–332.
40. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107.
41. K. Ramachandran, T. Raj Kumar, K. Justice Babu, G. Gnana Kumar, *Sci. Rep.* 6 (2016) 36583.



Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων  
Ni / MWCNTs-SiC

### 6.1 Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου MWCNTs-SiC

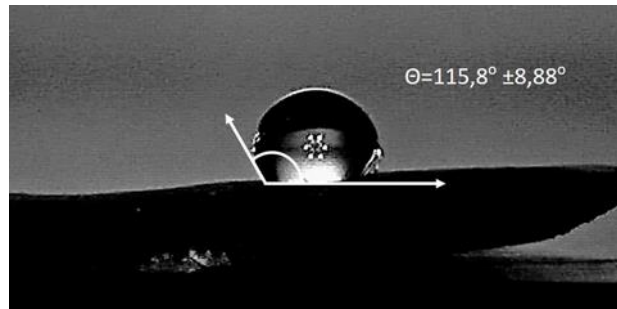
Από τη μελέτη των φασμάτων Raman που πραγματοποιήθηκε στην υβριδική σκόνη MWCNTs-SiC (Εικ. 6.1 (α)), διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των MWCNTs όπως η D και G στους  $\sim 1337$  και  $\sim 1594$   $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα, αλλά και οι αναμενόμενες 2D στους  $2730\text{cm}^{-1}$  και D+G στους  $\sim 2790$   $\text{cm}^{-1}$ , σε συμφωνία με αυτά που παρατηρήθηκαν για την υβριδική σκόνη MWCNTs/ $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$  (βλ. ενότητα 5.1). Η πληθώρα των κορυφών που παρατηρούνται στα φάσματα 2 και 3 (Εικ.6.1 (β)) στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων στους  $\sim 122, 168, 228, 267, 286, 334$  και  $379$   $\text{cm}^{-1}$ , αντιστοιχούν στο αρχικό σωματίδιο SiC [1,2]. Επιπλέον, εντοπίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του SiC στα  $780\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται σε εγκάρσιου τύπου δόνηση φωνονίων με συμμετρία  $E_2$ , όπως φαίνεται και στο φάσμα 1 της Εικόνας 6.1β [3]. Η σχετική αναλογία εντάσεων των διαφόρων κορυφών είναι διαφορετική από σημείο σε σημείο, υποδεικνύοντας τη διαφοροποίηση της ανάπτυξης των MWCNTs επάνω στα μικρο-σωματίδια SiC.



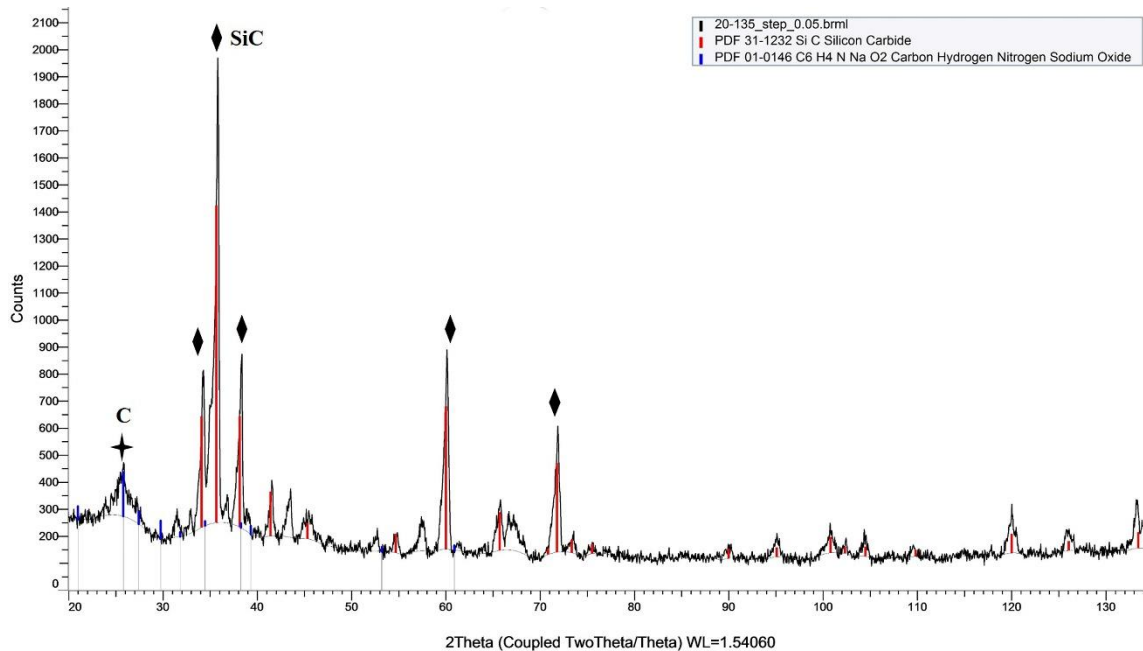
**Εικόνα 6. 1:** (α) Εικόνα Fe-SEM υβριδικής σκόνης MWCNTs- $\mu$ -SiC και (β) φάσματα Raman σε διαφορετικά σημεία της σκόνης.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X της υβριδικής σκόνης, ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του καρβιδίου του πυριτίου/SiC (Σχ.6.1- κόκκινες γραμμές) και παράλληλα επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη των MWCNTs (Σχ.6.1-μπλε γραμμές). Τέλος, από τη μελέτη της υδροφιλικότητας/ υδροφοβικότητας, προέκυψε ότι τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs/ $\mu$ -SiC παρουσιάζουν έντονη υδροφοβικότητα με γωνία διαβροχής  $\theta=115,8^\circ \pm 8,88^\circ$  ( $\theta > 90^\circ$ ) (Εικ.6.2).





**Εικόνα 6. 2:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από την υδρόφοβη επιφάνεια MWCNTs-SiC.



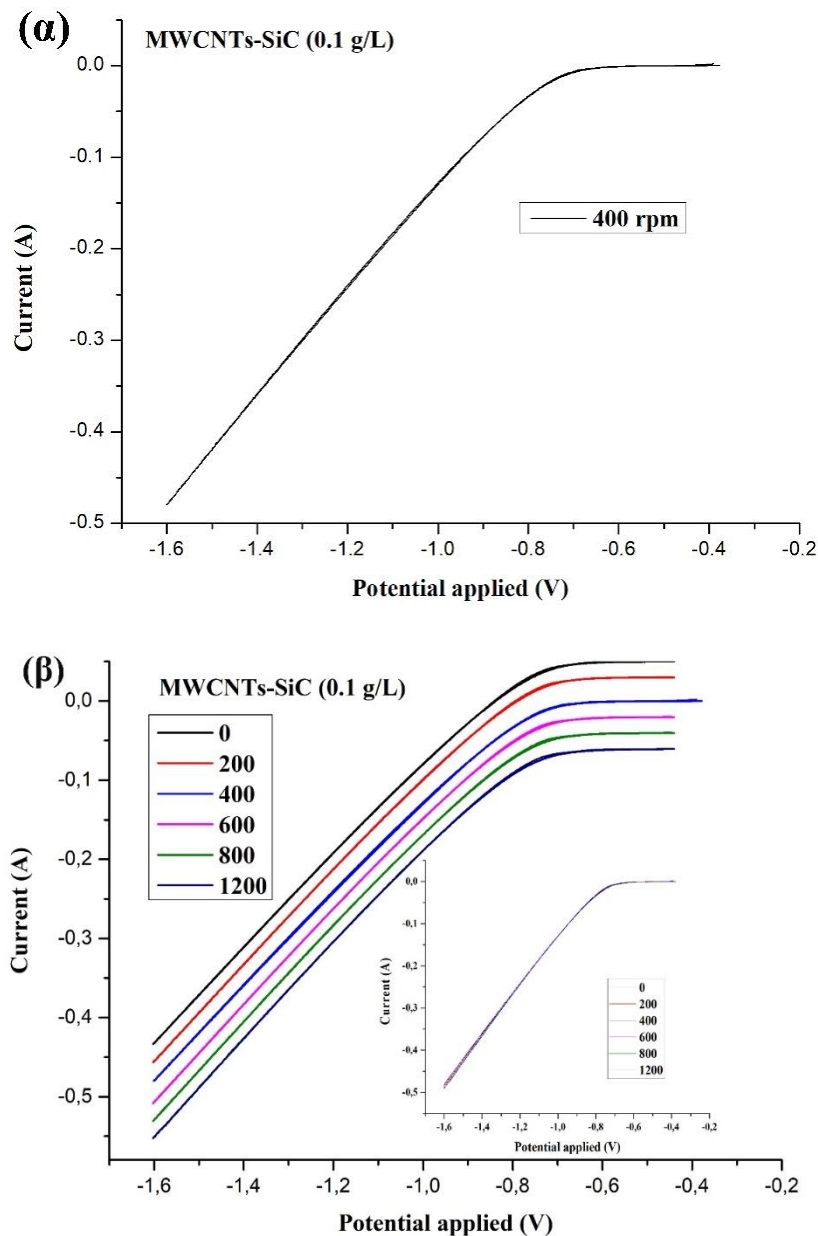
**Σχήμα 6. 1:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X-XRD υβριδικής σκόνης MWCNTs-SiC.

## 6.2 Συνοπτική πειραματική διαδικασία

Προκειμένου να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης Ni-MWCNTs/SiC 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 δυναμικού  $-1,26V$ .vs SCE 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 6.2 (α), παρουσιάζεται η καθοδική σάρωση, με ρυθμό σάρωσης ίσο με  $0.01V/s$  για λουτρό Watts, παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC, συγκέντρωσης  $0.1 g/L$  και απουσία SDS, και γωνιακή ταχύτητα καθόδου  $400rpm$ . Όπως παρατηρείται, μπορεί

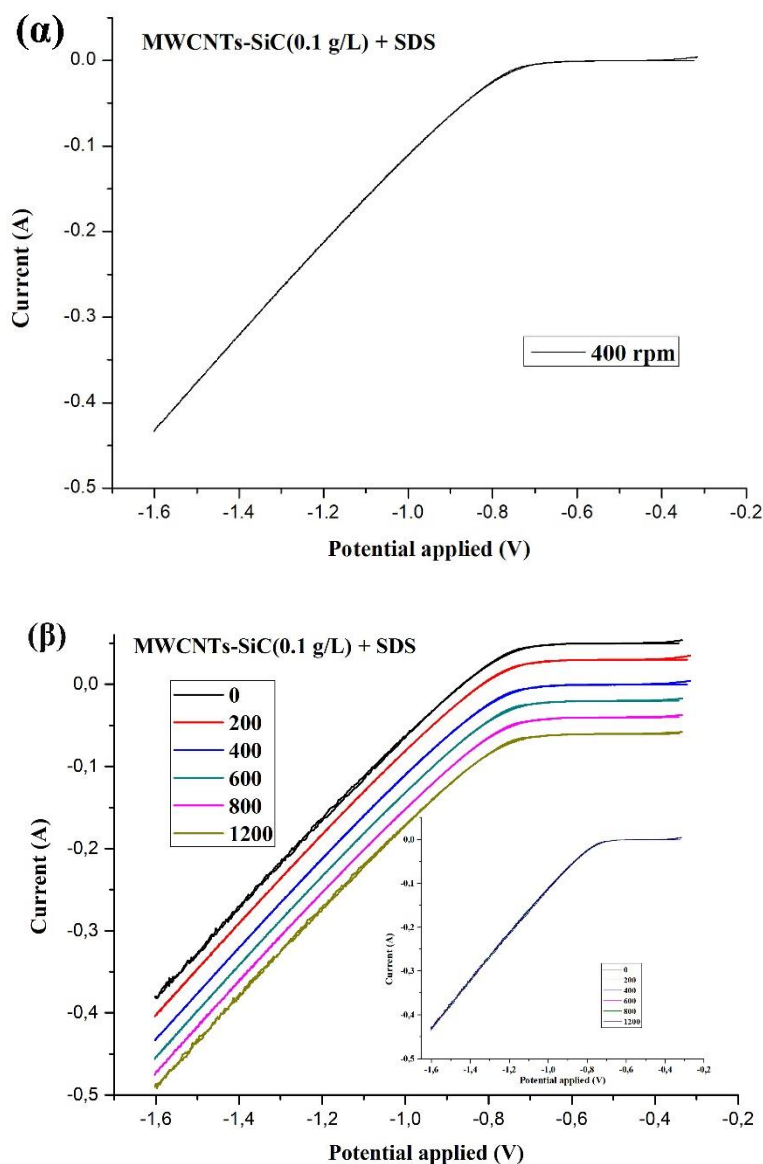
να εφαρμοσθεί δυναμικό χαμηλότερο των  $-0.8\text{V}$  έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή των ιόντων νικελίου. Έτσι, στην παρούσα έρευνα εφαρμόστηκε τάση ίση με  $-1.26\text{V vs. SCE}$ .



**Σχήμα 6. 2:** Καθοδικές καμπύλες πόλωσης σε λουτρό Watts/MWCNTs-SiC (0.1 g/L) για τιμές γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με (α) 400 rpm και (β) με 0, 200, 400, 600, 800 και 1200 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 6.2 (β), αλλά έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.

Επιπλέον, με την ίδια μέθοδο μελετήθηκε και η επίδραση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής της καθόδου (0, 200, 400, 600, 800, 1000 και 1200 rpm) στο φαινόμενο της ηλεκτροαπόθεσης, για τον ίδιο τύπο λουτρού (Σχ.6.2 (β)). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης για τις διάφορες τιμές γωνιακών

ταχυτήτων στην πραγματικότητα ταυτίζονται, όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 6.2 (β) με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα καθοδικής σάρωσης ως προς την επιβαλλόμενη τιμή της γωνιακής ταχύτητας, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές, υποδηλώνοντας ότι οι αντιδράσεις αναγωγής που λαμβάνουν χώρα ελέγχονται από την κινητική και όχι από τα φαινόμενα μεταφοράς.



**Σχήμα 6. 3:** Καθοδικές καμπύλες πόλωσης σε λουτρό Watts/MWCNTs-SiC (0.1 g/L), παρουσία SDS, για τιμές γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με (α) 400 rpm και (β) με 0, 200, 400, 600, 800 και 1200 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 6.3 (β), άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.

Με την ίδια μεθοδολογία, μελετήθηκε και η επίδραση της παρουσίας του πρόσθετου SDS στις αναγωγικές δράσεις, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.3. Και πάλι δεν παρατηρούνται

ιδιαίτερες διαφορές με εξαίρεση τις περιπτώσεις επιβολής γωνιακών ταχυτήτων ίσων με 0 και 1200 rpm (Σχ.6.3 (β)).

Οι διακυμάνσεις που εμφανίζουν οι καθοδικές καμπύλες πόλωσης, στα 0 και 1200 rpm υποδεικνύουν ότι παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ενισχύεται η αναγωγή του υδρογόνου με αποτέλεσμα τη δημιουργία φυσαλίδων που καλύπτουν την καθοδική επιφάνεια. Σε αυτές τις ρευστο-μηχανικές συνθήκες οι φυσαλίδες δεν προλαβαίνουν να απομακρυνθούν από τη διεπιφάνεια της καθόδου ενώ σε ενδιάμεσες τιμές γωνιακής ταχύτητας η περιστροφή της καθόδου είναι τέτοια που απελευθερώνει άμεσα τις φυσαλίδες από την κάθοδο. Στην παρούσα έρευνα, επιλέχθηκε γωνιακή ταχύτητα περιστρεφόμενης καθόδου  $\omega=400\text{rpm}$ .

Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη μελέτη των απλών και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες επαναλήφθηκαν τουλάχιστον τέσσερις φορές κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και για την επαλήθευση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

**Πίνακας 6. 1:** Σύσταση ηλεκτρολύτη και πειραματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

| <b>Σύσταση Ηλεκτρολύτη</b>                    |   |
|---|---|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O          | 330 g/L                                   |
| NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O          | 35 g/L                                    |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                | 40 g/L                                    |
| SDS   | 0, 0.2 g/L                                |
| MWCNTs-SiC                                    | 0, 0.1 g/L                                |
| <b>Συνθήκες ηλεκτρόλυσης</b>                  |   |
| pH  | 3.5                                       |
| Θερμοκρασία                                   | 51± 1°C                                   |
| Υπόστρωμα                                     | Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm     |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου ( $\omega$ )     | 400 rpm                                   |
| Ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης ( $\omega$ )    | 200 rpm                                   |
| Πυκνότητα ρεύματος ( $J_p$ )                  | 5 A/dm <sup>2</sup>                       |
| Τύπος ρεύματος                                | Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC) |
| Duty cycle (d.c = $T_{on}/(T_{on}+T_{off})$ ) | 50%                                       |
| Συχνότητα παλμών ( $\nu$ )                    | 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz                  |

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σκόνη των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC που χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό μέσο, δεν υπέστη καμία χημική προκατεργασία και δεν εφαρμόστηκαν υπέρηχοι ούτε πριν ούτε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, με σκοπό τη διατήρηση της ιδιαίτερης γεωμετρίας που παρουσιάζουν τα σωματίδια (Εικ.6.1). Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκε τόσο η επίδραση επιβολής συνεχούς ρεύματος (DC) όσο και η επίδραση παλμικού ρεύματος (PC) για μεγάλο εύρος συχνοτήτων ( $\nu=0.1, 1, 10, 100, 1000$  Hz), καθώς και η επίδραση του πρόσθετου SDS στις ιδιότητες των σύνθετων επακλύψεων.

### 6.3 Επίδραση συνεχούς ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC

#### 6.3.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη

Στο Σχήμα 6.4 (α) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης των αποθεμάτων Ni-MWCNTs/SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου επικρατεί ο πλέον ελεύθερος τρόπος, «free mode growth» [4], ο [100] εκλεκτικός προσανατολισμός, ενώ παρουσία του πρόσθετου SDS, επικρατεί ο [211] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός.

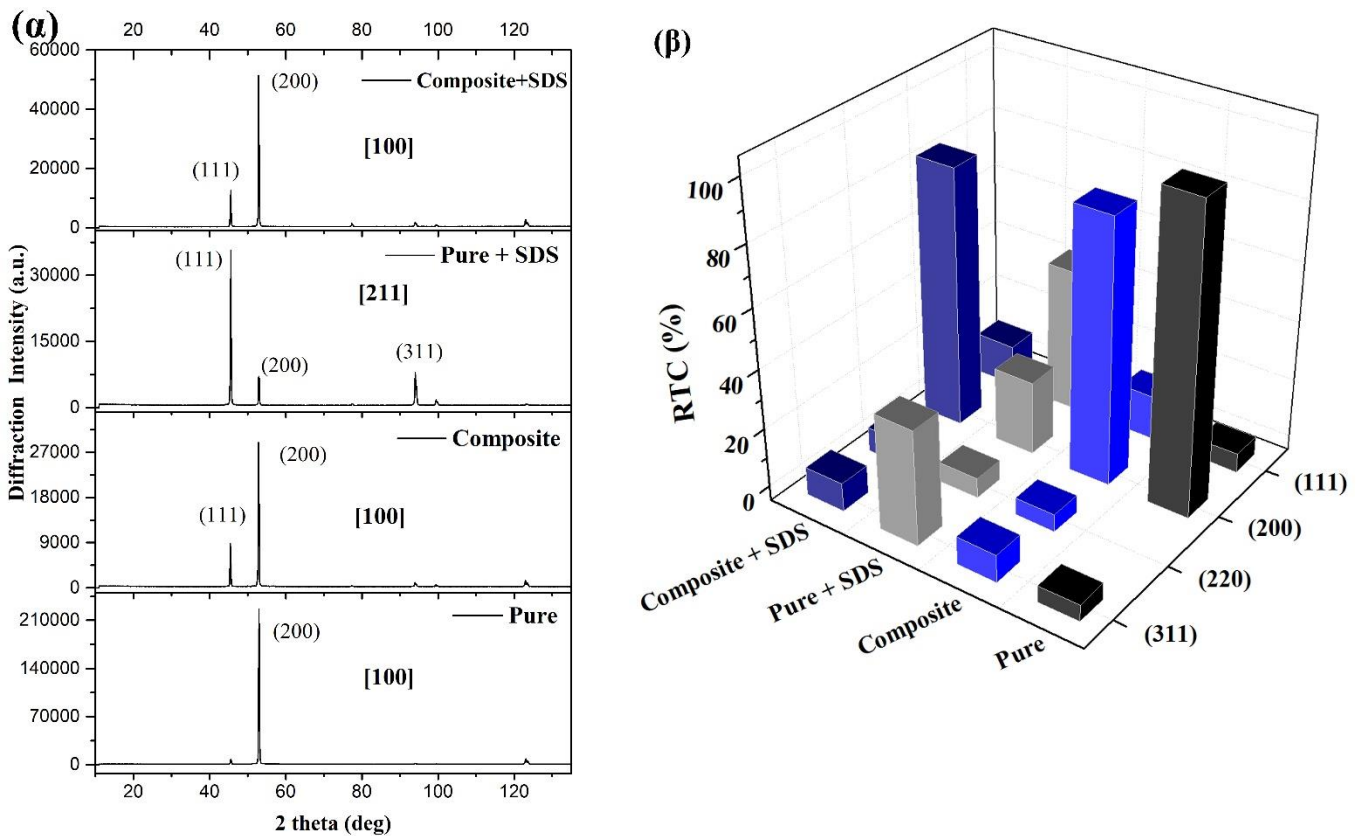
Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρουσία ή απουσία SDS, δε φαίνεται να επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό [100].

Η μεταβολή της ποιότητας των προσανατολισμών των απλών και των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν, παρουσία και απουσία πρόσθετου SDS, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC,  $J=5$  A/dm<sup>2</sup>, pH=3.5), προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό των σχετικών συντελεστών εκλεκτικών προσανατολισμών  $RTC_{(111)}$ ,  $RTC_{(220)}$ ,  $RTC_{(200)}$  και  $RTC_{(311)}$  (Σχ. 6.4 (β)). Από τα διαγράμματα του εκλεκτικού προσανατολισμού και για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, επιβεβαιώνεται η επικράτηση του [100] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού με σχετικά υψηλά ποσοστά 84.44%, απουσία SDS και 83.19%, παρουσία SDS (Σχ. 6.4 (β)).

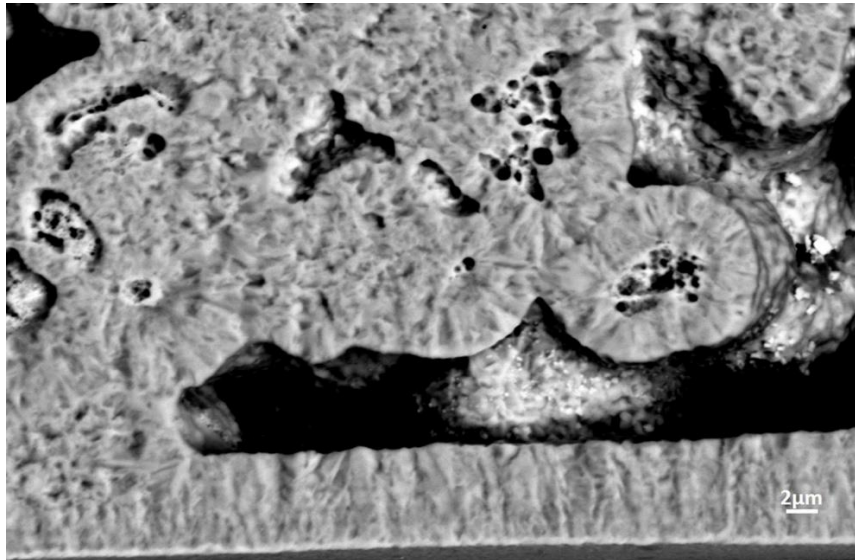
Η μικρή ενίσχυση που παρουσιάζει η γραμμή περίθλασης (111) στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων απουσία SDS ( $RTC_{(111)}=10.18\%$ ) και παρουσία SDS ( $RTC_{(111)}=8.86\%$ ), έναντι των απλών αποθεμάτων νικελίου ( $RTC_{(111)}=1.37\%$ ), μπορεί να αποδοθεί στην παρεμποδιστική δράση των υβριδικών σωματιδίων στην ηλεκτροαπόθεση νικελίου.

Παρά το γεγονός ότι δεν παρατηρείται μεταβολή στον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό για τα σύνθετα αποθέματα, είτε παρουσία είτε απουσία του SDS, ωστόσο επιβεβαιώνεται η ύπαρξη των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, όπως φαίνεται και στην εικόνα SEM της εγκάρσιας τομής σύνθετου αποθέματος Ni-MWCNTs/SiC, απουσία SDS, το οποίο προηγουμένως είχε υποστεί χημική προσβολή (Εικ.6.3).

Επιπλέον, φαίνεται ότι αρχικά δημιουργείται ένα «στρώμα» νικελίου με πάχος περίπου 6μm, πριν ξεκινήσει η απόθεση των υβριδικών MWCNTs-SiC, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση της συναπόθεσης νικελίου με υβριδικά MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (βλ. παρ. 5.6) [5].



**Σχήμα 6. 4:** (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X απλού νικελίου (Pure), απλού νικελίου παρουσία SDS (Pure+SDS), σύνθετου αποθέματος (Composite) Ni-MWCNTs/SiC και σύνθετου αποθέματος παρουσία SDS (Composite+SDS), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και (β) Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  των αποθεμάτων ως συνάρτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC).



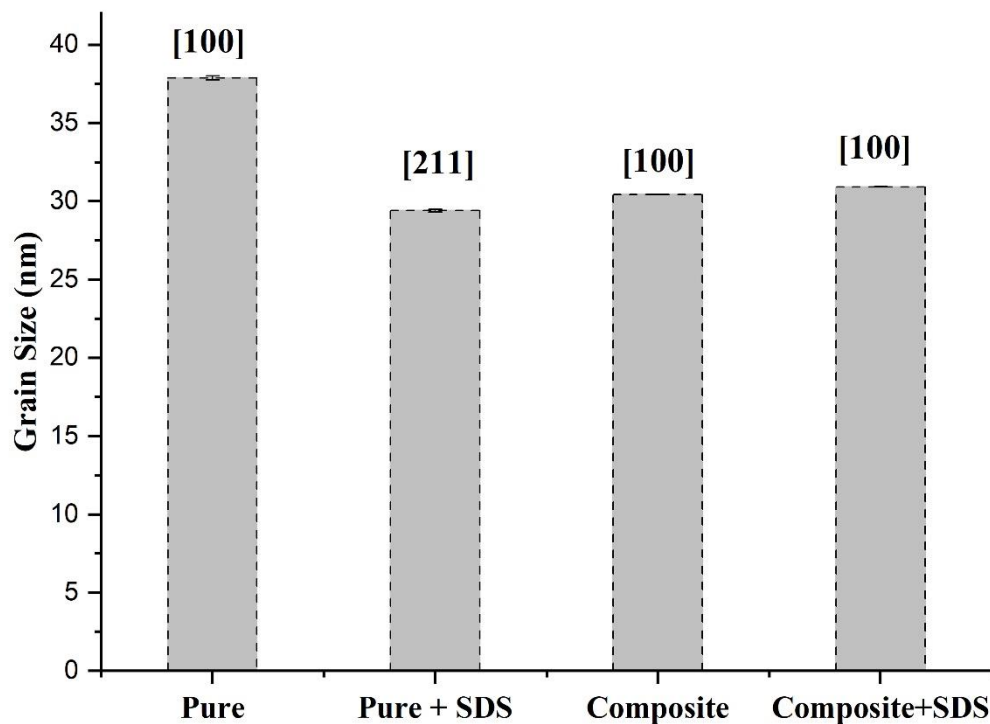
**Εικόνα 6. 3:** Εικόνα SEM εγκάρσιας τομής απόθεσης Ni-MWCNTs/SiC μετά από χημική προσβολή, απουσία SDS σε συνθήκες DC.

### 6.3.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer και χρησιμοποιώντας την (200) κορυφή περίθλασης ακτίνων X πραγματοποιήθηκε η μελέτη του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων και απλών αποθεμάτων που παρήχθησαν παρουσία και απουσία πρόσθετου με την επιβολή συνεχούς ρεύματος [6] (Σχ.6.5).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 5.3.2, η παρουσία του πρόσθετου SDS στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων, μειώνει το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών από τα ~38nm στα ~29nm, όπως ήταν αναμενόμενο μιας και ο [211] εκλεκτικός προσανατολισμός θεωρείται πιο μικροκρυσταλλικός συγκριτικά με τον [100].

Παρά το γεγονός ότι ο εκλεκτικός προσανατολισμός για τα σύνθετα αποθέματα δεν μεταβάλλεται, φαίνεται ότι τα υβριδικά σωματίδια παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου ή αποτελούν νέα σημεία πυρηνογένεσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου. Έτσι, η παρουσία των MWCNTs-SiC στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε μικρή μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών (~30 nm) και αυτό έρχεται σε συμφωνία με άλλες έρευνες που αφορούν στην ηλεκτροαπόθεση MWCNTs-Ni [5,7-10]. Επιπλέον η παρουσία του SDS στις σύνθετες επικαλύψεις δεν συνοδεύεται από σημαντική μεταβολή στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του νικελίου, γεγονός που αναμένεται λόγω της μη διαφοροποίησης της ποιότητας του εκλεκτικού προσανατολισμού κατά τον άξονα [100] (Σχ.6.4(β)) με τιμή 83-84%.



**Σχήμα 6. 5:** Διάγραμμα μέσων μεγέθους κρυσταλλιτών συγκριτικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό, για απλά και σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-SiC απουσία και παρουσία πρόσθετου σε συνθήκες DC.

#### 6.4 Επίδραση παλμικού ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC

##### 6.4.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης συχνοτήτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current-PC) και για την περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου με αυξανόμενη συχνότητα παλμών επικρατεί η ακολουθία:

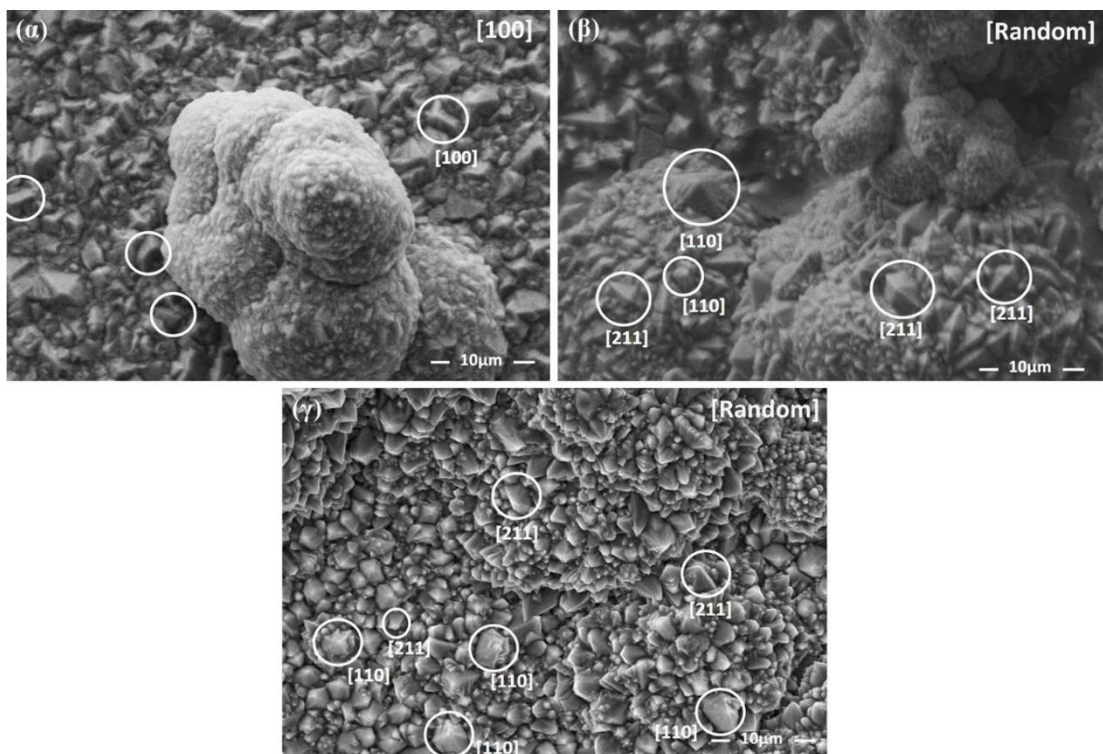
$$[100] \rightarrow [211] \rightarrow [110]$$

Παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και με την επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας ( $\nu = 0.1, 1 \text{ Hz}$ ), επικρατεί και πάλι ο [100] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.6 (α). Ωστόσο, με την επιβολή μεσαίων και υψηλών τιμών συχνοτήτων ( $\nu = 10, 100, 1000 \text{ Hz}$ ), επικρατεί ένας τυχαίος προσανατολισμός, ο οποίος επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα μεταβολής

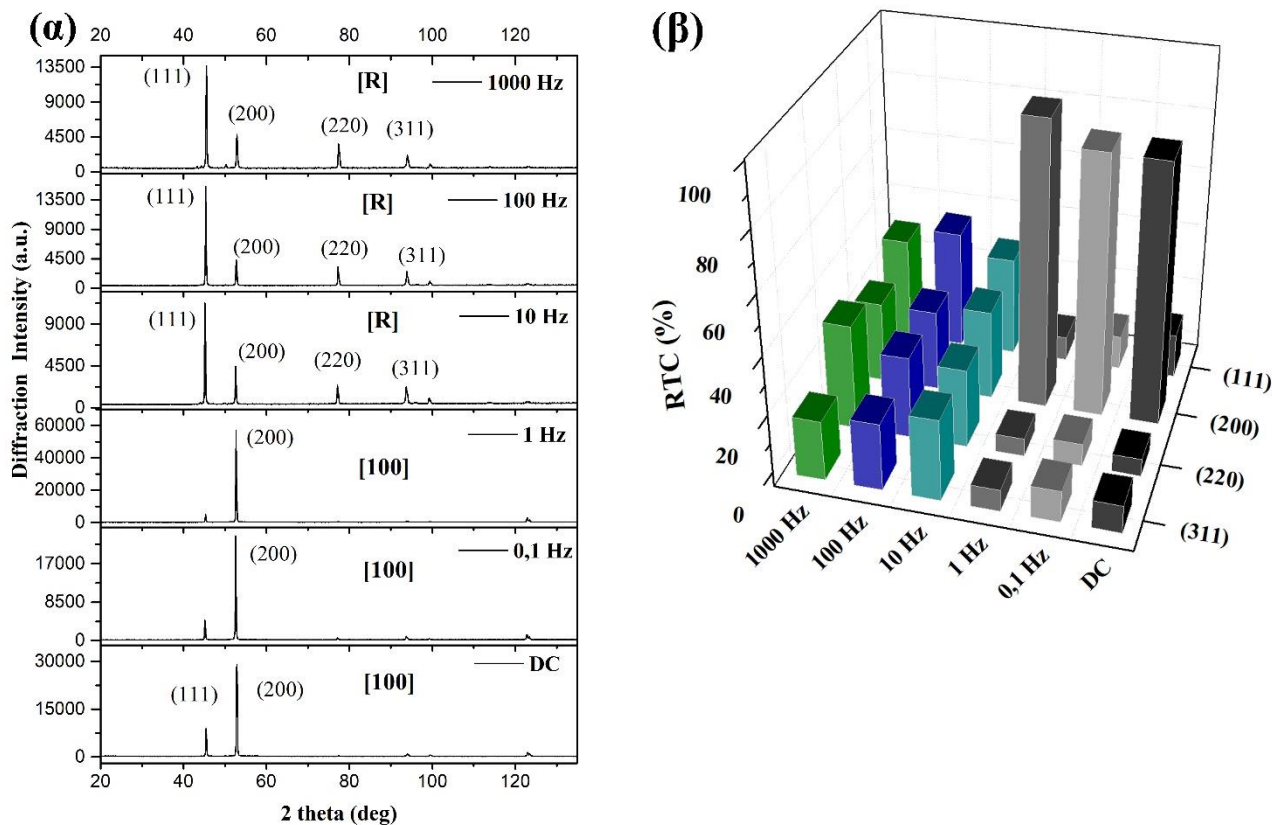


του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού (Σχ.6.6(β)), αφού για την περίπτωση επιβολής συχνότητας 10 Hz οι ποιότητες των προσανατολισμών είναι  $RTC_{(111)}= 29\%$  και  $RTC_{(100)}= 26\%$ . Επιπλέον, παρατηρείται μια σημαντική ενίσχυση της (311) κρυσταλλογραφικής γραμμής φτάνοντας στην τιμή  $RTC_{(311)}= 23\%$ . Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνονται και από τις εικόνες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC (Εικ.6.4 (α)), αλλά και με την επιβολή PC χαμηλής και υψηλής συχνότητας (Εικ.6.4 (β), (γ)) (βλ. επισήμανση κύκλων). Η ενίσχυση των κρυσταλλογραφικών γραμμών (111) και (311) με ταυτόχρονη μείωση της (100) έχει αναφερθεί σε μια πληθώρα ερευνητικών δημοσιεύσεων [11-16]. Τα σωματίδια SiC φαίνεται να παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου, αυξάνοντας τον αριθμό των σημείων πυρηνογένεσης [16] και παρεμβαίνουν μεταβάλλοντας τη σύνθεση του καθολύτη με εκλεκτική προσρόφηση κατιόντων  $H^+$  στην επιφάνειά τους [17], με αποτέλεσμα την τοπική αλκαλοποίηση της διεπιφάνειας καθόδου / ηλεκτρολύτη και την επαγόμενη επικράτηση του [211] τρόπου ανάπτυξης των κρυστάλλων νικελίου [20]. Φαίνεται λοιπόν ότι, η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος παρεμποδίζει την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυστάλλων του νικελίου και τελικά με αύξηση της συχνότητας των παλμών επικρατεί η ακολουθία:

[100]→[Random]



**Εικόνα 6. 4:** Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=10$  Hz και (γ) PC,  $\nu=1000$  Hz, απουσία SDS.



**Σχήμα 6. 6:** (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, απουσία πρόσθετου και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.

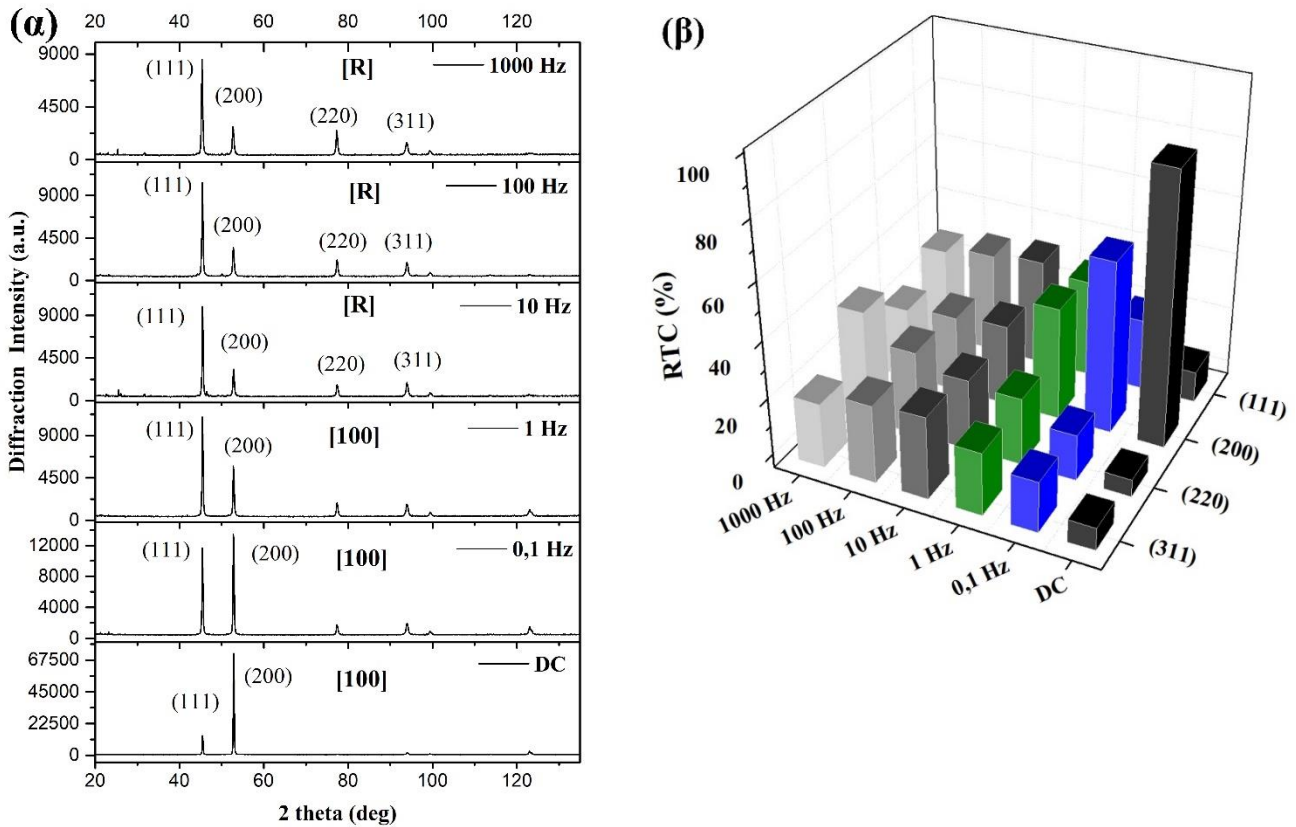
#### 6.4.2 Κρυσταλλογραφική μελέτη επίδρασης πρόσθετου

Παρουσία πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και με ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας ( $\nu = 0.1, 1$  Hz), επικρατεί ο [100] εκλεκτικός προσανατολισμός για τα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC, ακριβώς όπως και στην περίπτωση απουσίας του πρόσθετου (Σχ.6.7 (α)). Επιβάλλοντας μεγαλύτερες τιμές συχνοτήτων ( $\nu = 10, 100, 1000$  Hz), επικρατεί και πάλι ένας τυχαίος προσανατολισμός, ο οποίος επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  (Σχ.6.7 (β)).

Επομένως, η παρουσία πρόσθετου και υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος μεσαίων και υψηλών τιμών συχνότητας, παρεμποδίζουν σε τέτοιο βαθμό την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου που τελικά επικρατεί ένας τυχαίος προσανατολισμός. Άρα, για την περίπτωση όλων των σύνθετων αποθεμάτων Ni-MWCNTs/SiC που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου στο

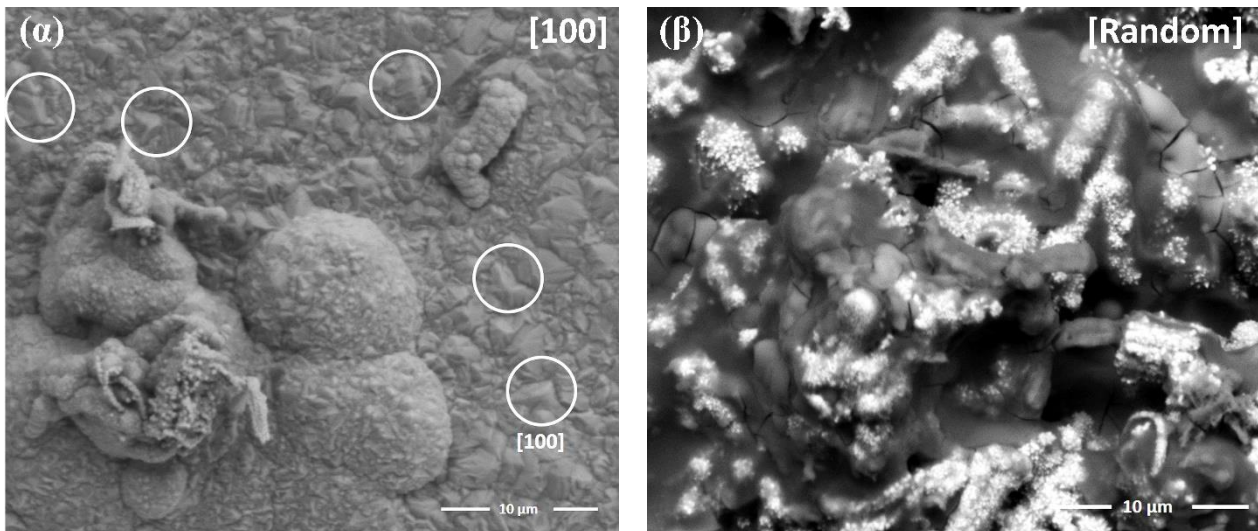
ηλεκτρολυτικό λουτρό, με αύξηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών επικρατεί η ακολουθία :

[100]→[Random]



**Σχήμα 6. 7:** (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου Ni/ MWCNTs-SiC που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία πρόσθετου και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.

Τα συμπεράσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής μελέτης επιβεβαιώνονται και από την παρατήρηση των εικόνων SEM των επιφανειών των σύνθετων αποθεμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Εικ.6.5). Έτσι, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (Εικ.6.5(α)) (βλ. επισήμανση κύκλων). παρατηρούνται οι κρύσταλλοι νικελίου με προσανατολισμό [100], ενώ με την επιβολή παλμικού ρεύματος, υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz) παρατηρούνται σφαιροειδείς σχηματισμοί (Εικ.6.5(β)).

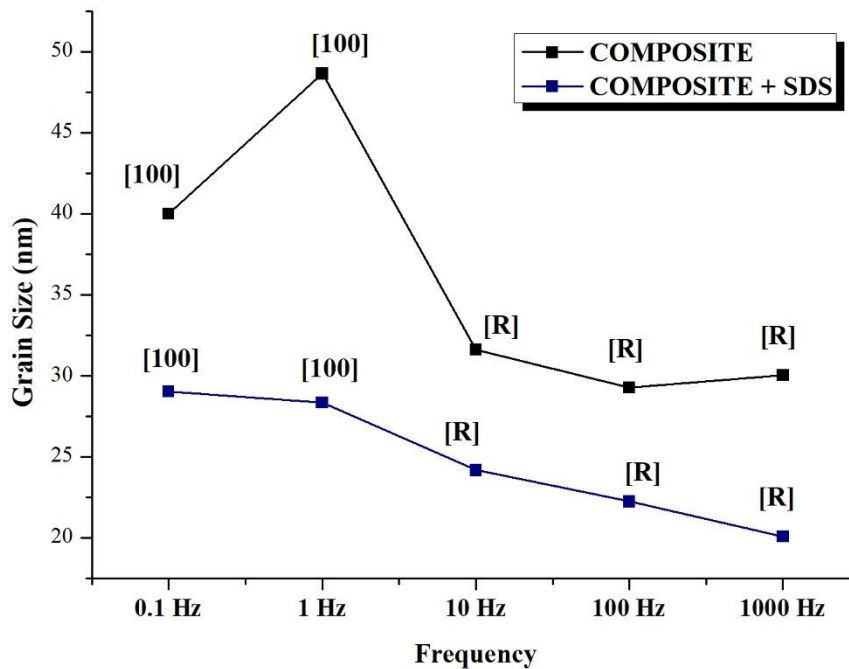


**Εικόνα 6. 5:** Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC και (β) PC,  $\nu=1000$  Hz, παρουσία SDS.

#### 6.4.3 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Η μελέτη του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων και απλών αποθεμάτων που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου, με την επιβολή παλμικού ρεύματος, και σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer χρησιμοποιώντας την (200) κορυφή περίθλασης ακτίνων X και την κορυφή (220) για την περίπτωση των 1000 Hz.

Από το Σχήμα 6.8, παρατηρείται ότι στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni-MWCNTs/SiC η επιβολή συχνότητας μεγαλύτερης των 1 Hz οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου από τα ~40 nm στα ~30 nm. Εξάλλου, αυτό αντικατοπτρίζεται και στον εκλεκτικό προσανατολισμό αυτών των αποθεμάτων, με τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας  $\nu=0.1$  και  $\nu=1$ Hz να έχουν εκλεκτικό προσανατολισμό [100], ενώ αυτές που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συχνότητας ίσης και μεγαλύτερης των 10Hz να έχουν τυχαίο εκλεκτικό προσανατολισμό [R], ο οποίος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι πιο μικροκρυσταλλικός από τον [100].



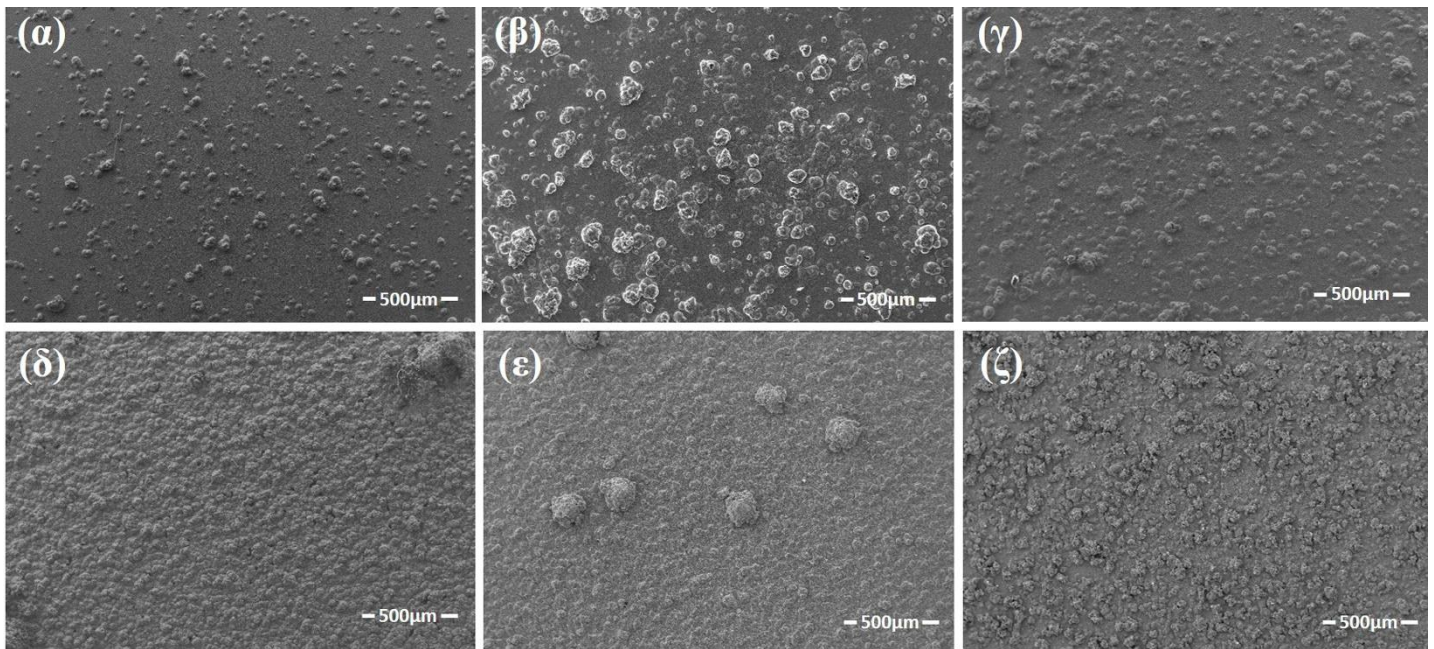
**Σχήμα 6. 8:** Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC *απουσία* (μαύρη γραμμή) και *παρουσία* πρόσθετου SDS (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα.

Βέβαια, η ταυτόχρονη παρουσία υβριδικών σωματιδίων και πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με την επιβολή παλμικού ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα ακόμα πιο έντονη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών, όπως ήταν αναμενόμενο, μιας και η ενισχυμένη παρεμπόδιση της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών νικελίου οδηγεί στην επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού για τιμές συχνοτήτων μεγαλύτερες του  $\nu=1$  Hz (Σχ.6.8). Έτσι, για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται από 29 nm, εφαρμόζοντας χαμηλή συχνότητα  $\nu=0.1$ Hz έως 20nm για την υψηλή συχνότητα των  $\nu=1000$  Hz, ενώ απουσία πρόσθετου, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών παίρνει τις τιμές 40 nm και 30 nm για τις αντίστοιχες τιμές συχνοτήτων.

### 6.5 Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων νικελίου

Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων εξετάστηκε ως προς τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (DC ή PC), την τιμή της συχνότητας στην περίπτωση επιβολής PC ( $\nu= 0.1, 1, 10, 100, 1000$  Hz), αλλά και την απουσία ή την παρουσία πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Με την επιβολή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz) (Εικ. 6.6 (ζ)) παρατηρείται μια καλύτερη διασπορά των σωματιδίων, στην επιφάνεια του αποθέματος σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (Εικ.6.6(α)) ή παλμικού χαμηλότερων συχνοτήτων (Εικ.6.6 (β),(γ),(δ),(ε)).

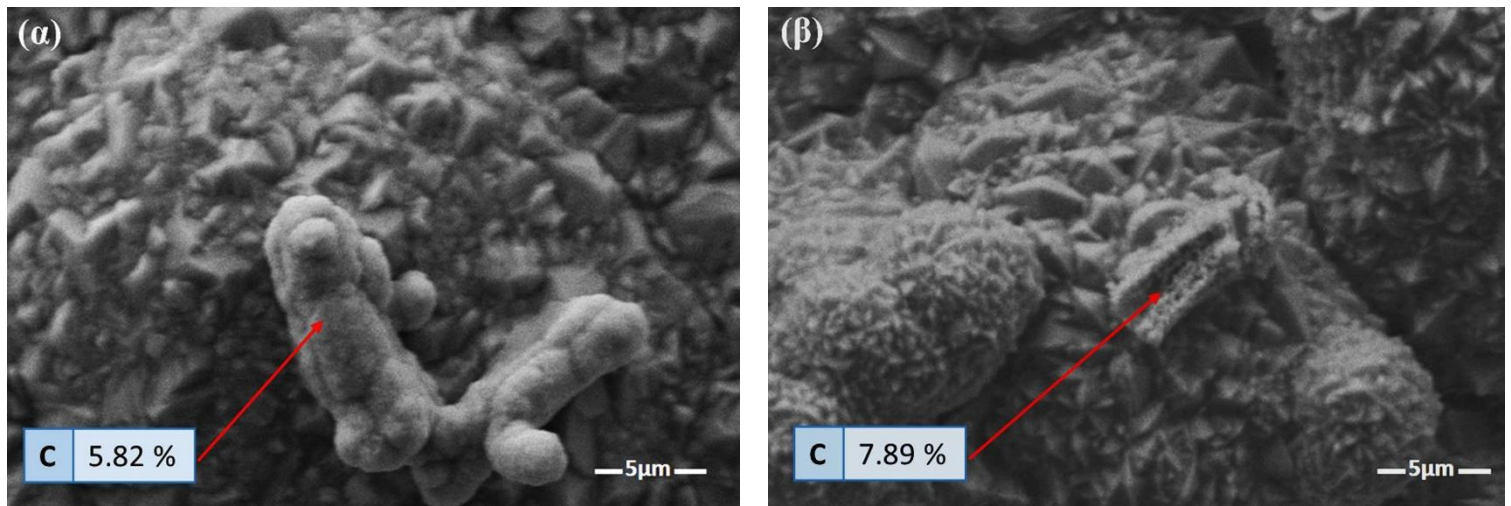


**Εικόνα 6. 6:** Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν απουσία SDS με την επιβολή (α) DC και PC (β)  $\nu=0.1$  Hz (γ)  $\nu=1$  Hz, (δ)  $\nu=10$  Hz, (ε)  $\nu=100$  Hz και (ζ)  $\nu=1000$  Hz.

Επιπλέον, η δομή της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων φαίνεται να είναι συμπαγής, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος ή την τιμή της συχνότητας και σε αντίθεση με τα σύνθετα αποθέματα Ni / MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ .

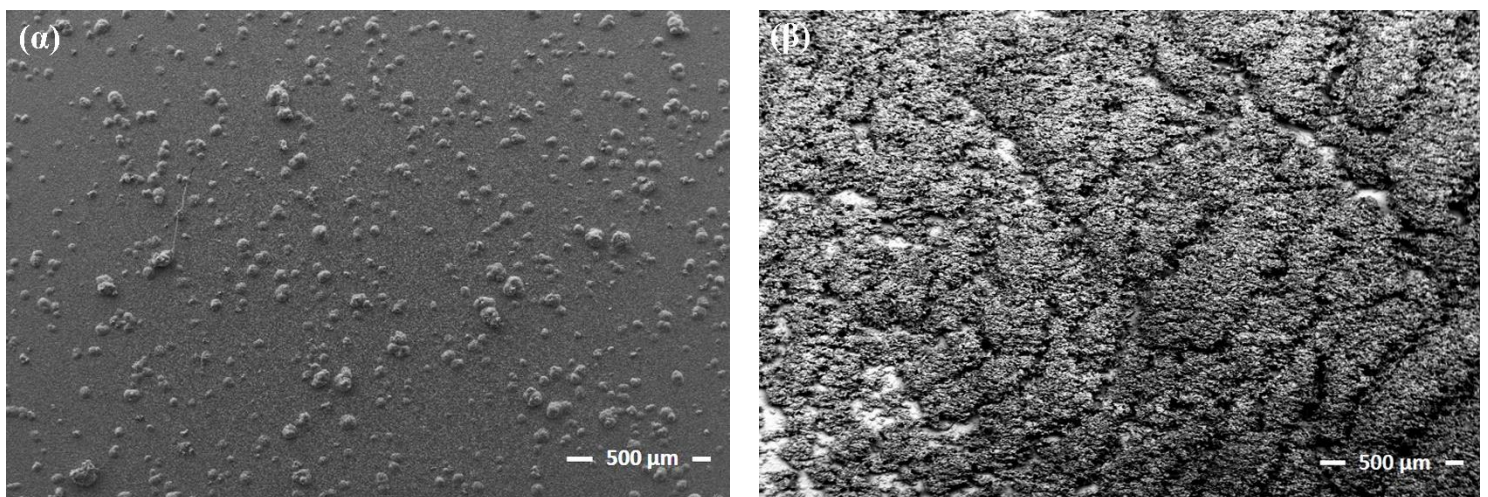
Ωστόσο, εξετάζοντας σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τις εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν, απουσία SDS, με την επιβολή DC (Εικ.6.7(α)) αλλά και με την επιβολή PC,  $\nu=10\text{Hz}$  (Εικ.6.7(β)), παρατηρείται ένας παρόμοιος μηχανισμός συναπόθεσης με εκείνον των σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Φαίνεται δηλαδή ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs-SiC καλύπτονται αρχικά από κρυστάλλους Ni και στη συνέχεια ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου [5,19,20].

Επαληθεύεται έτσι για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC, ο μηχανισμός ανάπτυξης που προτάθηκε από τους S.Arai et al, κατά τον οποίο δημιουργείται μια πολύπλοκη δομή τύπου «skewered dumpling» [20]. Επιπλέον, υπενθυμίζεται ότι ένας αντίστοιχος μηχανισμός τύπου «necklace» έχει προταθεί από τους Kartal et al. [19].



**Εικόνα 6. 7:** Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν, απουσία SDS, με την επιβολή (α) DC και (β) PC  $\nu=10$  Hz.

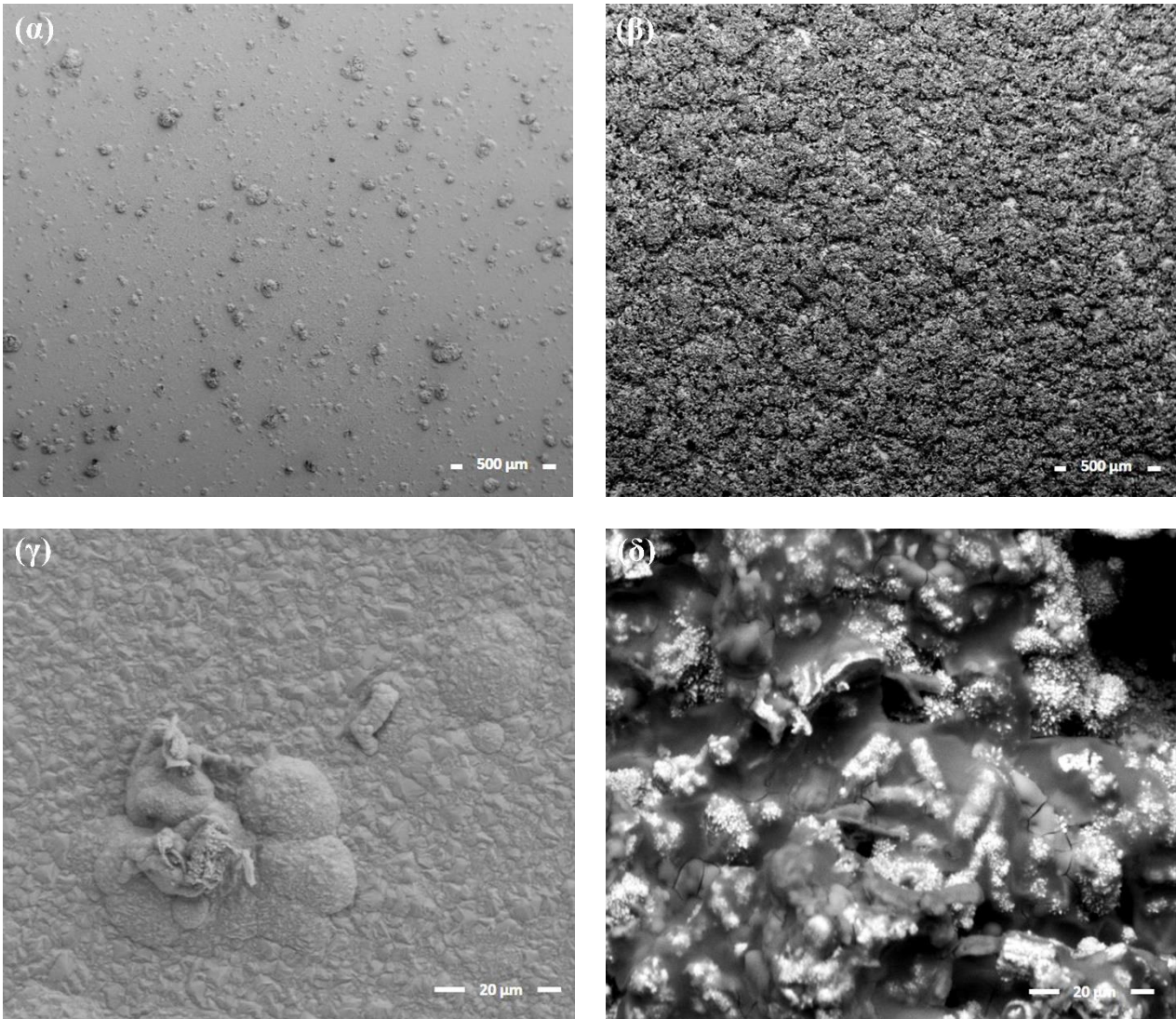
Επομένως, στον μηχανισμό απόθεσης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο η παρουσία των MWCNTs μιας και είναι πιθανόν οι κρύσταλλοι νικελίου να ηλεκτροαποτίθενται στην αρχικά σε περιοχές με ατέλειες «defect sites» της επιφάνειας των MWCNTs, και τελικά να καλύπτουν ολόκληρο τον νανοςωλήνα άνθρακα [20].



**Εικόνα 6. 8:** Εικόνες SEM επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρήχθησαν, με την επιβολή PC,  $\nu=0.1$  Hz (α) απουσία SDS και (β) παρουσία SDS.

Παρουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Εικ.6.8 (β)), παρατηρείται ότι, ακόμα και με την επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας ( $\nu=0.1$  Hz), υπάρχει μια πιο ομοιόμορφη κατανομή και καλύτερη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος, συγκριτικά με το απόθεμα που παρασκευάστηκε, απουσία πρόσθετου (Εικ.6.8(α)).

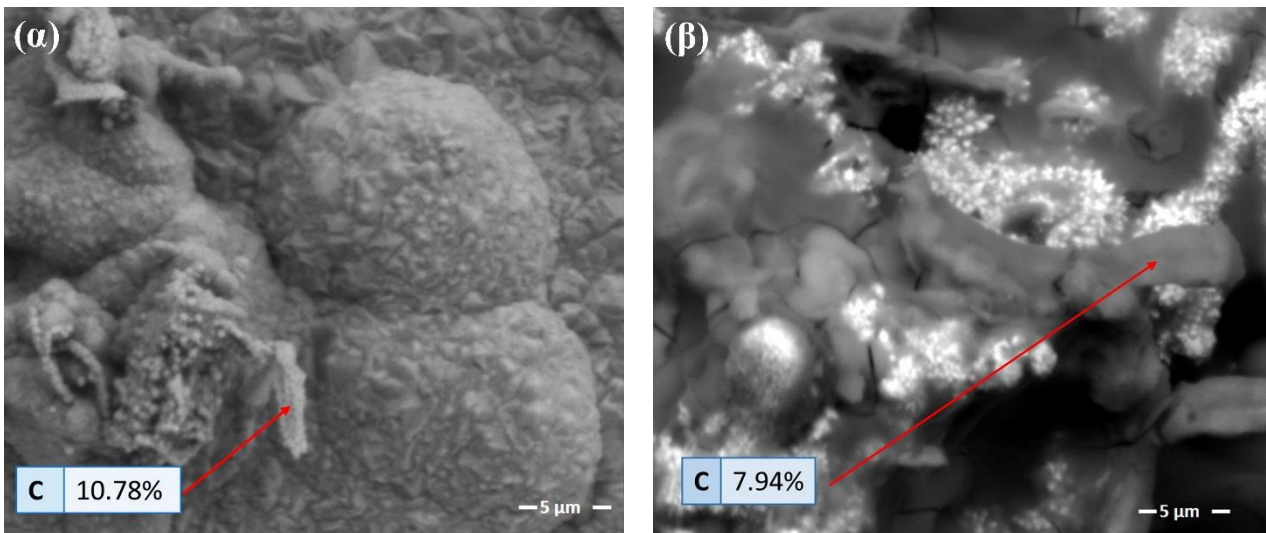
Η επιβολή βέβαια παλμικού ρεύματος, υψηλής συχνότητας, σε συνδυασμό με την παρουσία SDS, έχει ως αποτέλεσμα μια εμφανώς καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος (Εικ.6.9 (β),(δ)) σε σύγκριση με την επιφάνεια που παρασκευάστηκε με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (Εικ.6.9 (α),(γ)).



**Εικόνα 6. 9:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή (α),(γ) DC και (β),(δ) PC,  $\nu=1000$  Hz.

Επιπλέον, παρατηρώντας τις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις των εικόνων SEM των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρατηρείται ο ίδιος μηχανισμός συναπόθεσης των υβριδικών σωματιδίων, όπως και στην περίπτωση απουσίας πρόσθετου, ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη τιμή της συχνότητας (Εικ.6.10).

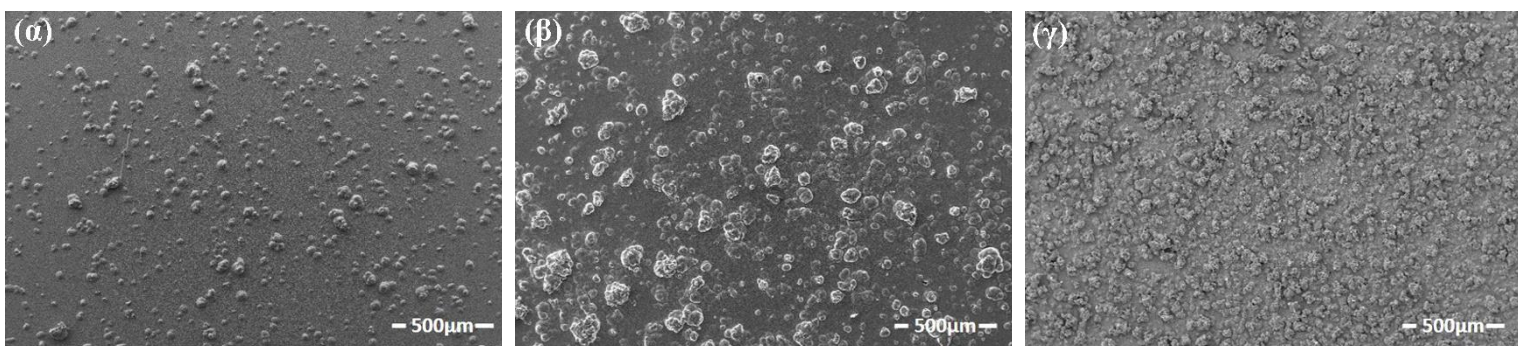




**Εικόνα 6. 10:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή PC (α)  $\nu=0.1$  Hz και (β)  $\nu=1000$  Hz.

### 6.5.1 Ποσοστά ενσωμάτωσης υβριδικών σωματιδίων στη μήτρα Ni

Με εφαρμογή της τεχνικής φασματοσκοπίας mapping - EDX στις επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος (PC) χαμηλής ( $\nu=0.1$  Hz) αλλά και υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz) (Εικ.6.11), δεν παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση στο % wt ποσοστό του C.



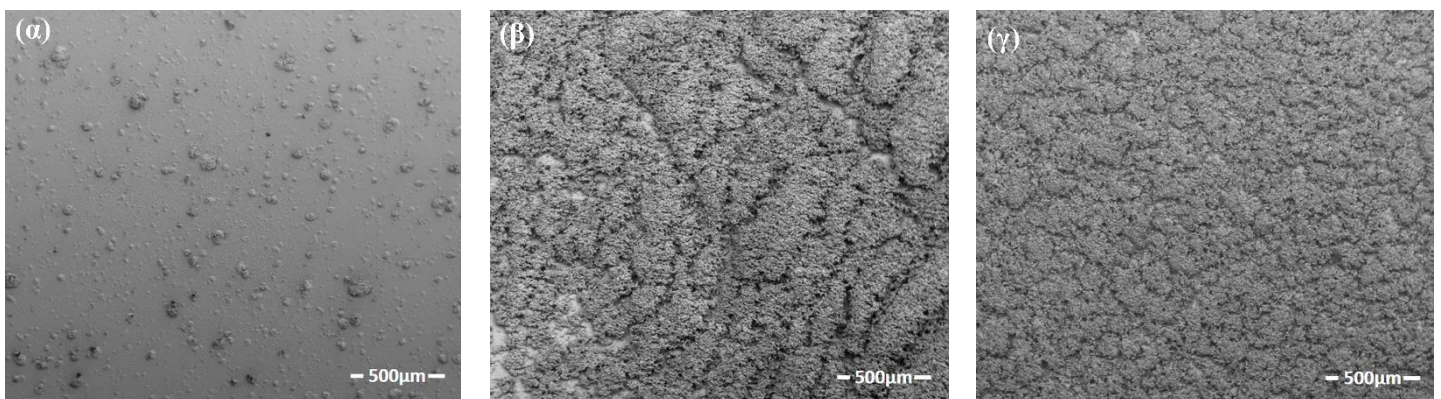
**Εικόνα 6. 11:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=0.1$  Hz και (γ) PC,  $\nu=1000$  Hz.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 6.2, το ποσοστό του άνθρακα στην επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων είναι περίπου ίσο με 2.6% wt, ανεξάρτητα από το είδος του επιβαλλόμενου ρεύματος.

**Πίνακας 6. 2:** Ποσοστά C για διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης, σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC απουσία και παρουσία SDS.

| Συνθήκες παρασκευής | Απουσία SDS | Παρουσία SDS |
|---------------------|-------------|--------------|
|                     | C (Wt%)     | C (Wt%)      |
| DC                  | 2.73        | 3.85         |
| PC, $\nu=0.1$ Hz    | 2.84        | 3.09         |
| PC, $\nu=1000$ Hz   | 2.29        | 5.04         |

Ωστόσο, εξετάζοντας τα ποσοστά ενσωμάτωσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, αλλά με παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Εικ.6.12), παρατηρείται μια σημαντική αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του άνθρακα, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (Πιν.6.2).



**Εικόνα 6. 12:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=0.1$  Hz και (γ) PC,  $\nu=1000$  Hz.

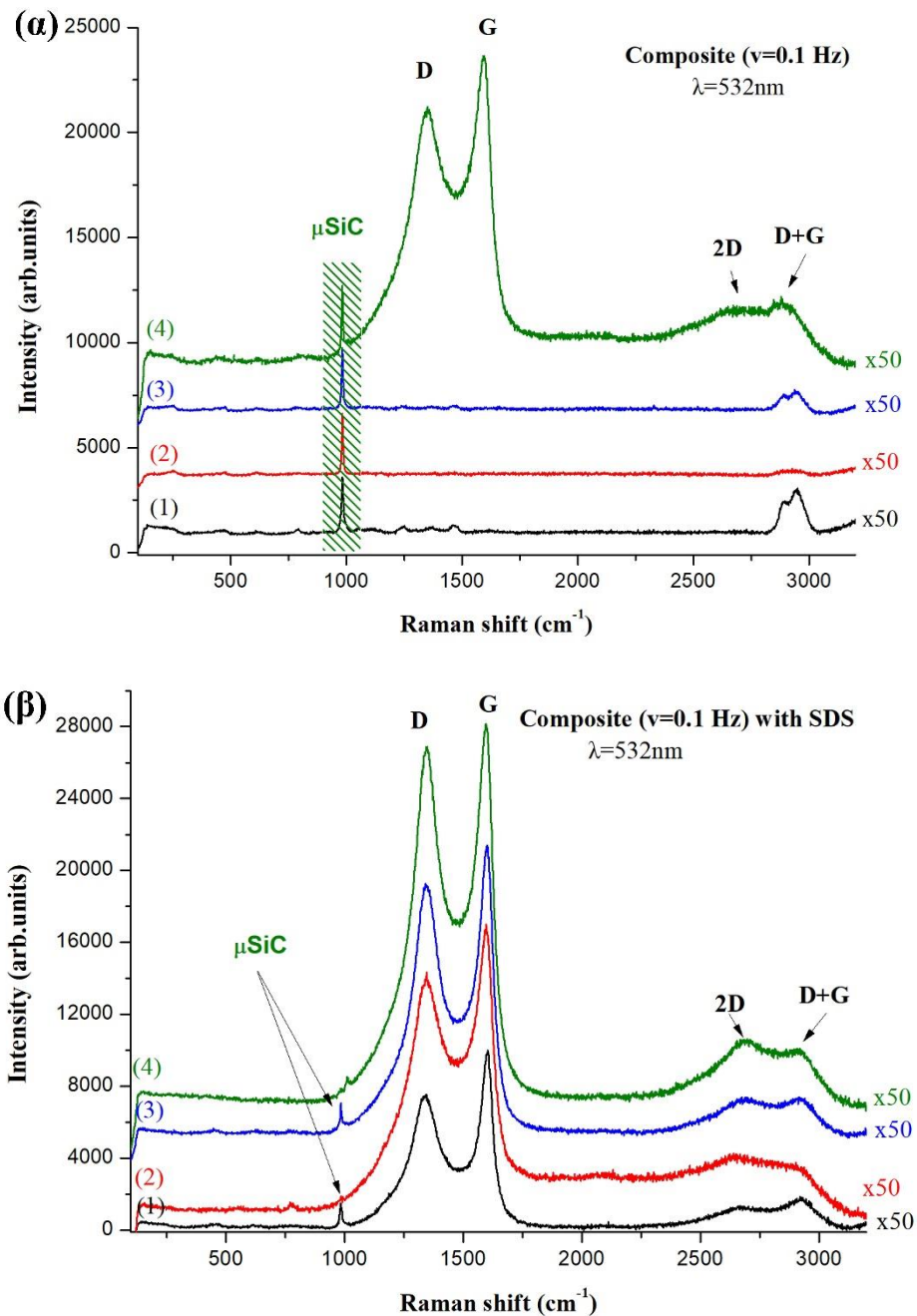
Βέβαια, η επιβολή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας σε συνδυασμό με την παρουσία SDS οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση και έχει ως αποτέλεσμα τα υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα (σχεδόν διπλασιασμός του ποσοστού σε σχέση με την απουσία SDS) που παρατηρήθηκαν συγκριτικά με τα υπόλοιπα αποθέματα που μελετήθηκαν (Πιν.6.2).

## 6.6 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία Raman

Για να μελετηθεί η διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων, εφαρμόστηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman. Κάθε δείγμα χαρτογραφήθηκε λαμβάνοντας μετρήσεις από τουλάχιστον τέσσερα διαφορετικά σημεία.

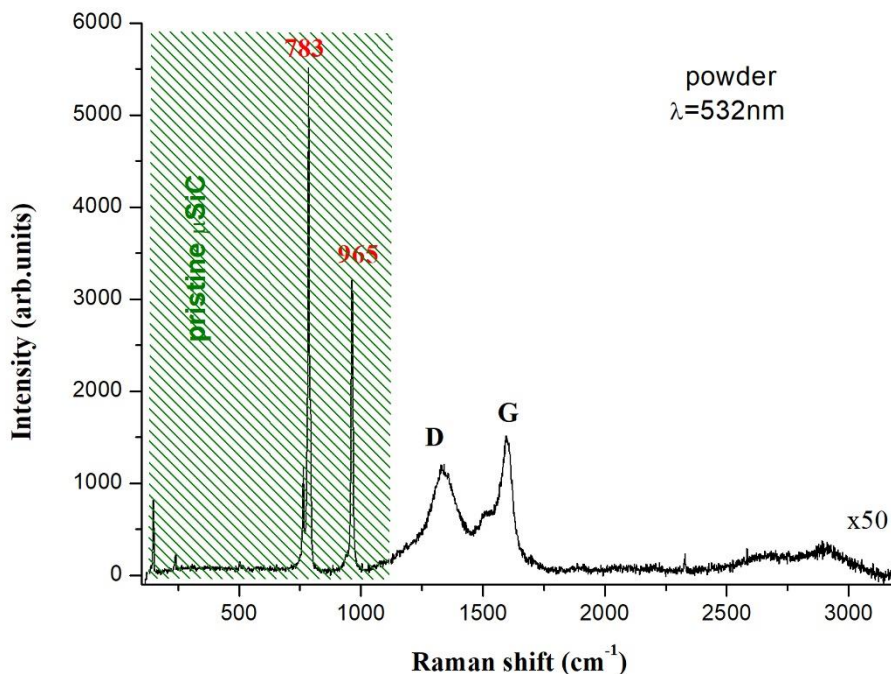
Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6.9 (α), ακόμα και με την επιβολή χαμηλής συχνότητας  $\nu=0.1$  Hz, επιβεβαιώνεται η παρουσία των σωματιδίων στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος καθώς παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές G ( $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ ) και D ( $\sim 1350$   $\text{cm}^{-1}$ ), χωρίς ωστόσο να υπάρχει καλή διασπορά αυτών σε όλη την επιφάνεια του αποθέματος. Επιπλέον, παρατηρείται σε όλα τα φάσματα Raman της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε απουσία SDS, η χαρακτηριστική κορυφή του  $\mu\text{SiC}$  στους  $\sim 965$   $\text{cm}^{-1}$  [3], το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα Raman των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{SiC}$  (Σχ. 6.10). Παρουσία πρόσθετου SDS όμως, φαίνεται μια καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος, μιας και σε όλα τα σημεία που μελετήθηκαν, ανιχνεύτηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC (Σχ.6.9 (β)). Επιπλέον, η παρουσία SDS έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών των MWCNTs σε σχέση με την κορυφή που αποδίδεται στα σωματίδια SiC.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών D και G υπολογίστηκε ίσος με  $\sim 2.38 \pm 0.22$  στην περίπτωση του αποθέματος που παρασκευάστηκε απουσία SDS και  $\sim 2.38 \pm 0.36$  για το απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία SDS, δηλαδή σχεδόν ίσος και για τις δύο περιπτώσεις.



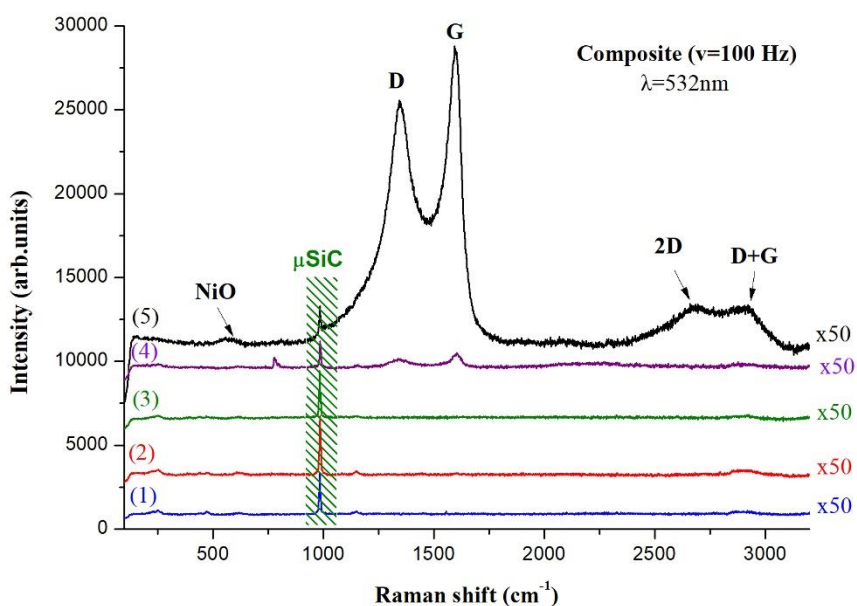
**Σχήμα 6. 9:** Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC  $\nu=0.1$  Hz **(α)** απουσία και **(β)** παρουσία SDS, για διάφορα σημεία στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Από συναφείς μελέτες που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία, η αύξηση του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών D και G αντιστοιχεί σε αύξηση του ποσοστού των «ανοργάνωτων» MWCNTs, ή και τη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών [21], ενώ όταν ο λόγος των εντάσεων  $I_D/I_G > 2$  (όπως παρατηρείται στα σύνθετα αποθέματα αυτής της εργασίας), υποδηλώνει μια έντονη διαταραχή της μορφολογίας των υβριδικών σωματιδίων του άνθρακα [22,23].



**Σχήμα 6. 10:** Φάσμα Raman σε θερμοκρασία δωματίου υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu$ SiC.

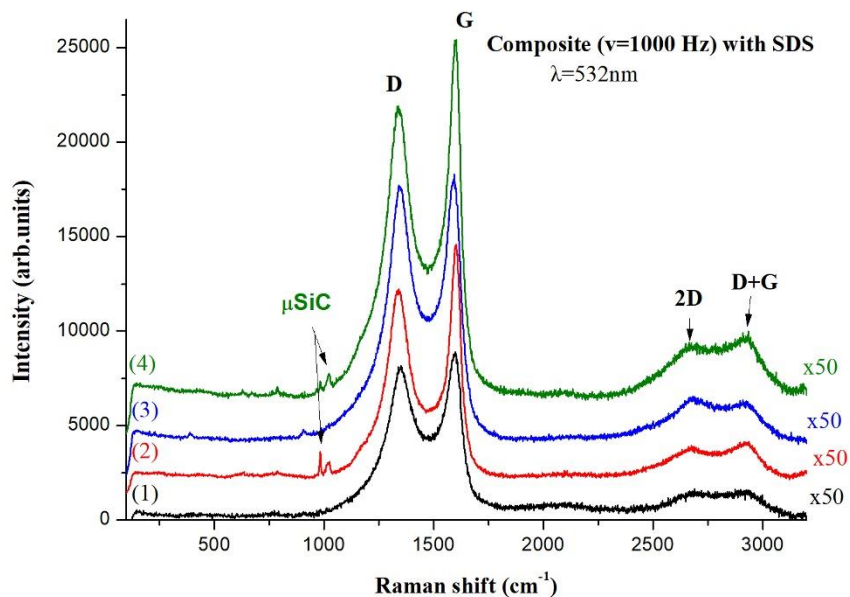
Με αύξηση της τιμής της επιβαλλόμενης συχνότητας ( $\nu=100$  Hz), απουσία πρόσθετου, τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs-SiC εντοπίζονται στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος, χωρίς όμως να «βελτιώνεται» η διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος (Σχ.6.11).



**Σχήμα 6. 11:** Φάσματα Raman επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC,  $\nu=100$  Hz **απουσία SDS**, για διάφορα σημεία του δείγματος.

Επιβάλλοντας όμως μέγιστη τιμή συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz) παρουσία SDS, παρατηρείται καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος, αφού σε όλα

τα σημεία της επιφάνειας που μελετήθηκαν, εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G (Σχ. 6.12).



**Σχήμα 6. 12:** Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC  $\nu=1000$  Hz **παρουσία SDS**, για διάφορα σημεία του δείγματος.

Συμπερασματικά, η παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό φαίνεται να συνοδεύεται από μια πιο ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC, χωρίς ωστόσο να μεταβάλλεται σημαντικά η τιμή του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων D και G, αφού παραμένει κοντά στο 2 και επομένως, το «μέγεθος» της μορφολογικής διαταραχής των υβριδικών σωματιδίων είναι έντονο κατά τη διάρκεια της συναπόθεσής τους με τη μεταλλική μήτρα νικελίου.

## 6.7 Συμπεράσματα

Η μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni/MWCNTs-SiC έδειξε ότι με την επιβολή **συνεχούς ρεύματος**, **απουσία ή παρουσία SDS**, δεν επηρεάζεται ο αρχικός εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυστάλλων του νικελίου [100], ωστόσο ενισχύεται η (111) ακτινοκρυσταλλογραφική γραμμή, ενώ το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων μειώνεται. Η **επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλών τιμών συχνότητας**, **ανεξάρτητα** από την **παρουσία** ή την **απουσία SDS** δεν μεταβάλλει και πάλι τον [100] εκλεκτικό προσανατολισμό, όμως η επιβολή **υψηλών τιμών συχνότητας** έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση ενός **τυχαίου**

*προσανατολισμού. Επομένως, τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs/SiC φαίνεται να παρεμποδίζουν σε σημαντικό βαθμό την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, αυξάνοντας πιθανότατα τον αριθμό των σημείων πυρηνο-γένεσης με αποτέλεσμα να επικρατεί ένας τυχαίος προσανατολισμός κρυσταλλιτών.*

Η έντονη παρεμπόδιση της ανάπτυξης των κρυστάλλων νικελίου που διαπιστώθηκε με την επιβολή παλμικού ρεύματος, συνοδεύεται από σημαντική **μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου στα ~20 nm** στα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC.

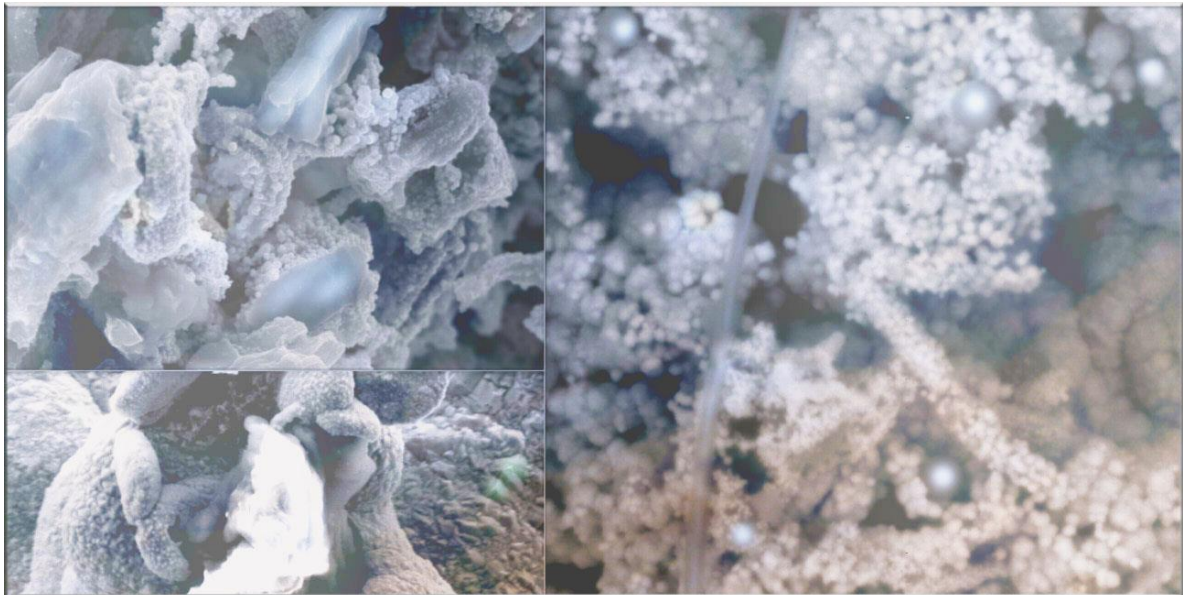
Από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων Ni-MWCNTs/SiC, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία σχετικά **συμπαγή δομή**. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι νικελίου **ηλεκτρο-αποτίθενται στα «σημεία ατελειών- defect sites» της επιφάνειας των MWCNTs**. Η επιβολή **παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας** σε συνδυασμό με την παρουσία **SDS** οδηγεί σε σημαντική **αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του C (~5% wt)** στη μεταλλική μήτρα του νικελίου.

Τέλος, από τα φάσματα Raman που καταγράφηκαν για τις επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων, προκύπτει ότι η **παρουσία SDS** στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε μια πιο **ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων** στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος, σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία SDS. Επίσης ανιχνεύτηκε **έντονη διαταραχή** της μορφολογίας **των MWCNTs-SiC** κατά τη συναπόθεσή τους με τη μεταλλική μήτρα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Michael Bauer, Alexander M. Gigler, Andreas J. Huber, Rainer Hillenbrand, Robert W. Starka, J. Raman Spectrosc. (2009), 40, 1867–1874.
2. G. Chikvaizde, N. Mironova-Ulmane, A. Plaude, O. Sergeev, Latv. J. Phys. Tech.Sci., N3 (2014) 51-57.
3. Weilong Li, Jinkai Yuan, Youqin Lin, Shenghong Yao, Zhaoyu Ren, Hui Wang, Minqiang Wang, Jinbo Bai, Carbon 51 (2013) 355–364.
4. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
5. F. Giannopoulos, N. Chronopoulou, J. Bai, H. Zhao, D.I. Pantelis, E.A. Pavlatou, A. Karantonis, Electrochim. Acta 207 (2016) 76–86.
6. E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 4571.
7. Farhad Daneshvar-Fatah, Farzad Nasirpour, Surf. Coat. Technol. 248 (2014) 63–73.
8. P.-Q. Dai, W.-C. Xu, Q.-Y. Huang, Mater. Sci. Eng. A 483–484 (2008) 172–174.
9. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3385–3390.
10. M. Kartal, M. Uysal, H. Gül, A. Alp, H. Akbulut, Surf. Eng. 31 (2015) 659–665.
11. Gobinda Gyawali, Kailash Hamal, Bhupendra Joshi, Armila Rajbhandari (Nyachhyon), Soo Wahn Lee, Mater. Lett., 126 (2014) 228–231.
12. M. Fazel, M.R. Garsivaz Jazi, S. Bahramzadeh, S.R. Bakhshi, M. Ramazani, Surf. Coat. Technol. 254 (2014) 252–259.
13. M. Lekka, A. Lanzutti, A. Casagrande, C. de Leitenburg, P.L. Bonora, L. Fedrizzi, Surf. Coat. Technol 206 (2012) 3658–3665.
14. P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis, Electrochim. Acta 50 (2005) 4544–4550.
15. Y. Zhou, F.Q. Xie, X.Q. Wu, W.D. Zhao, X. Chen, J. Alloy Comp. 699 (2017) 366-377.
16. E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, J. Appl. Electrochem 36 (2006) 385-394.
17. C.S. Lin and K.C. Huang, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1013.
18. J. Amblard, M. Froment and N. Spyrellis, Surf. Technol. 5 (1977) 205.
19. M. Kartal, M. Uysal, H. Gül, A. Alp, H. Akbulut, Surf. Eng. 31 (2015) 659–665.
20. S. Arai, M. Endo, N. Kaneko, Carbon, 42 (2004) 641-644.
21. S. Osswald, M. Havel and Y. Gogotsi: J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 728–736.
22. F. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126–1130.
23. F Inam, H Yan, M J Reece & T Peijs, Adv. Appl. Ceram., 109:4 (2010) 240-247.

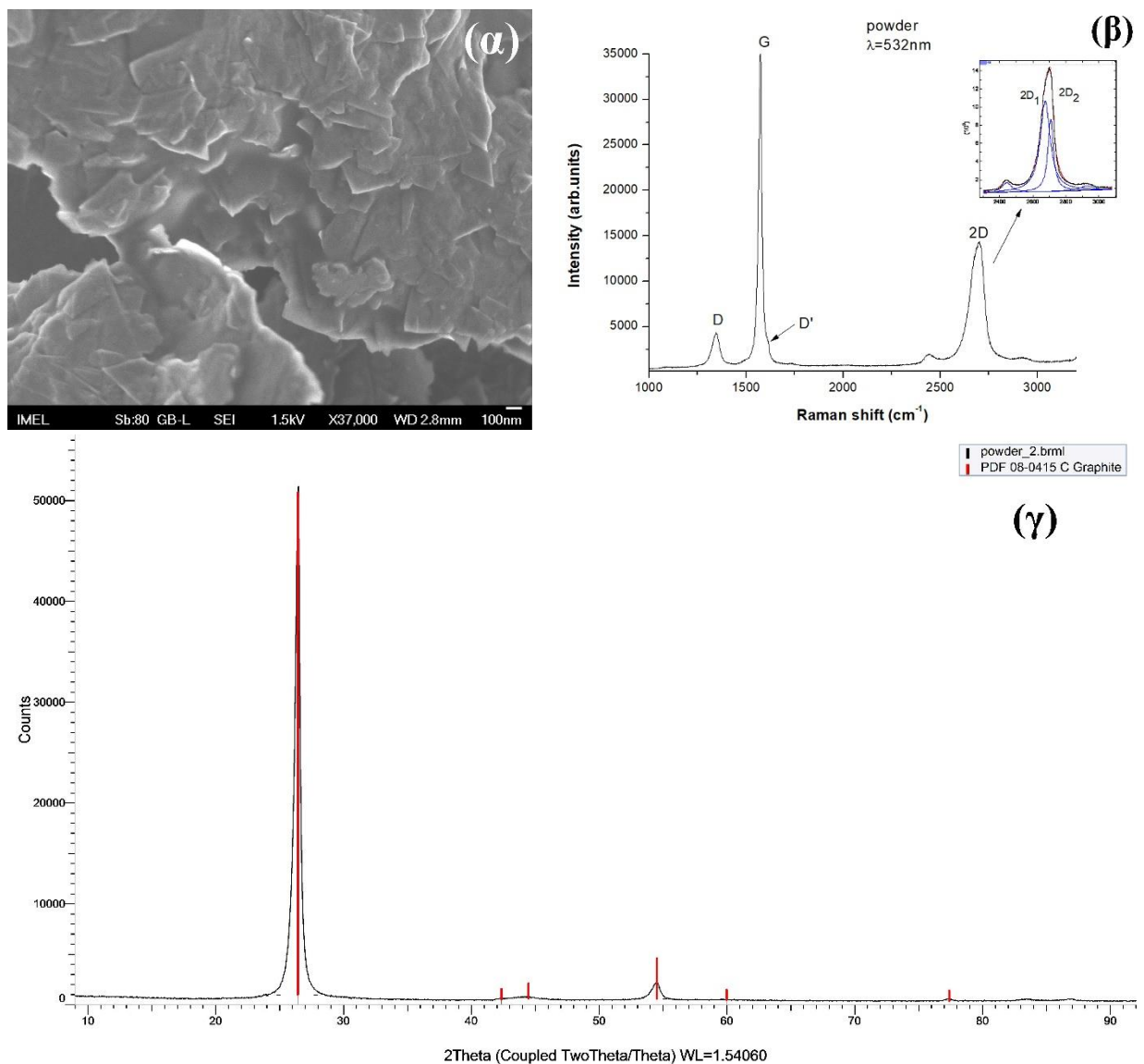




**Κεφάλαιο 7°: Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων  
Ni / Graphene nano-platelets**

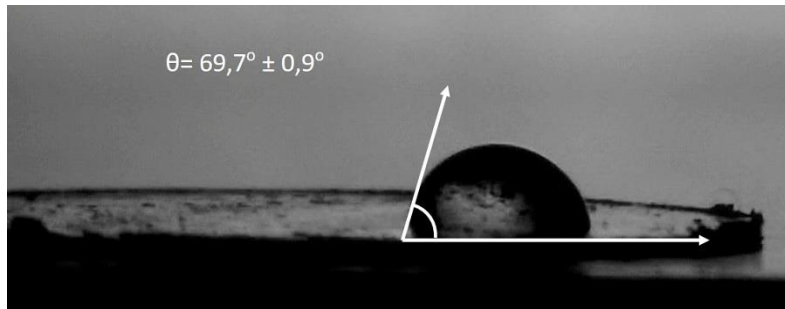
### 7.1 Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου GnP

Προκειμένου να προσδιοριστεί η χημική σύσταση καθώς και η ομοιογένεια των σωματιδίων (Εικ.7.1 (α)) χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman (Εικ.7.1 (β)). Όπως φαίνεται, ο λόγος  $I_G/I_D$  είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα ( $I_G/I_D > 1$ ), γεγονός που συνδέεται με τον υψηλό βαθμό γραφίτιοποίησης της σκόνης, ενώ η αιχμηρή G κορυφή, στους  $\sim 1570\text{cm}^{-1}$ , μπορεί να αποδοθεί στην ανόπτηση που έχει προηγηθεί [1]. Επιπλέον, από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων XRD επαληθεύεται η σύσταση των πεταλίων γραφενίου με τη χαρακτηριστική γραμμή περίθλασης (002) για τον άνθρακα στις  $26^\circ$  (Εικ.7.1 (γ)).



**Εικόνα 7. 1:** (α) Εικόνα Fe-SEM (β) φάσμα Raman και (γ) διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X-XRD νανοπεταλίων γραφενίου.

Από τη μελέτη της υδροφιλικότητας/ υδροφοβικότητας, τα νανοπετάλια του γραφενίου (GnP) χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλα με γωνία διαβροχής  $\theta=69.7^\circ\pm 0.9^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ) (Εικ.7.2).



**Εικόνα 7. 2:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου από την υδρόφιλη επιφάνεια της σκόνης GnP.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχει έντονο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα για τις ιδιότητες της διαβροχής του γραφενίου, με αρκετές έρευνες να υποστηρίζουν ότι αυτή εξαρτάται από το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκεται το γραφένιο κατά τη διάρκεια της μέτρησης και επομένως ερμηνεύουν τη συμπεριφορά του γραφενίου ως διαφάνεια διαβροχής (wetting transparency) [2].

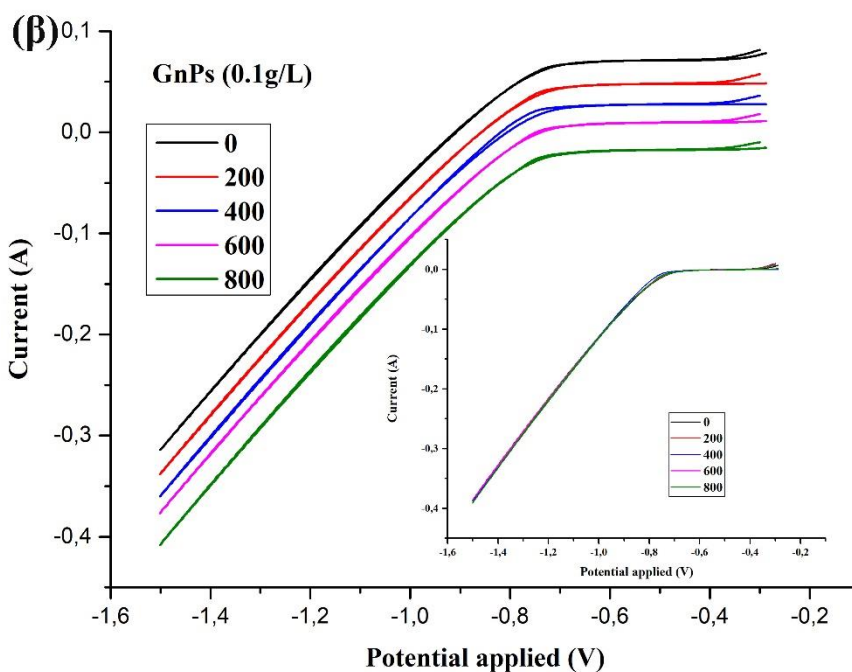
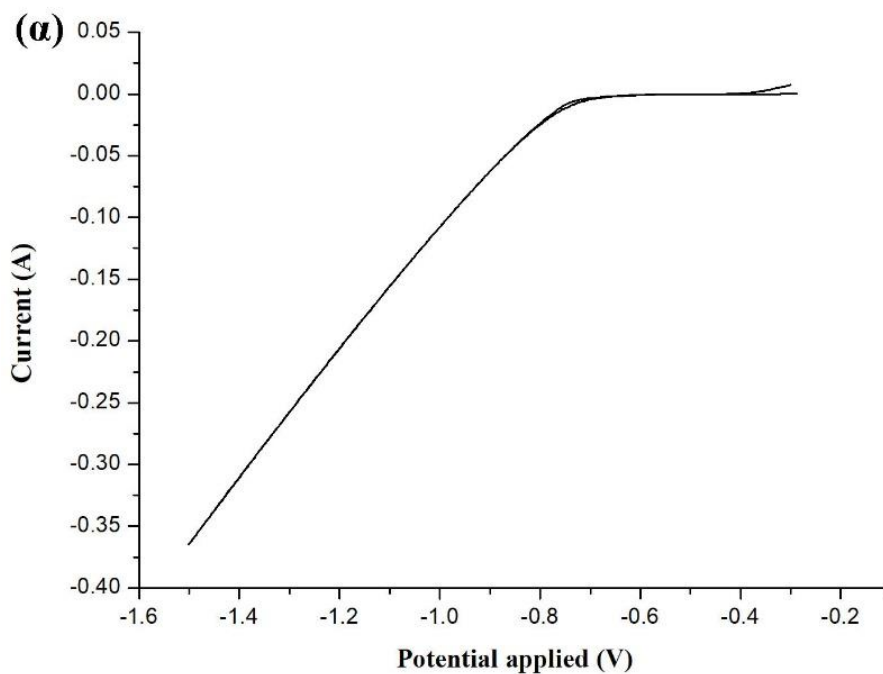
## 7.2 Συνοπτική πειραματική διαδικασία

Προκειμένου να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης Ni/GnP, πραγματοποιήθηκε βολταμετρία γραμμικής σάρωσης, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, μέχρι το δυναμικό  $\sim -1,5V$  (καθοδική σάρωση).

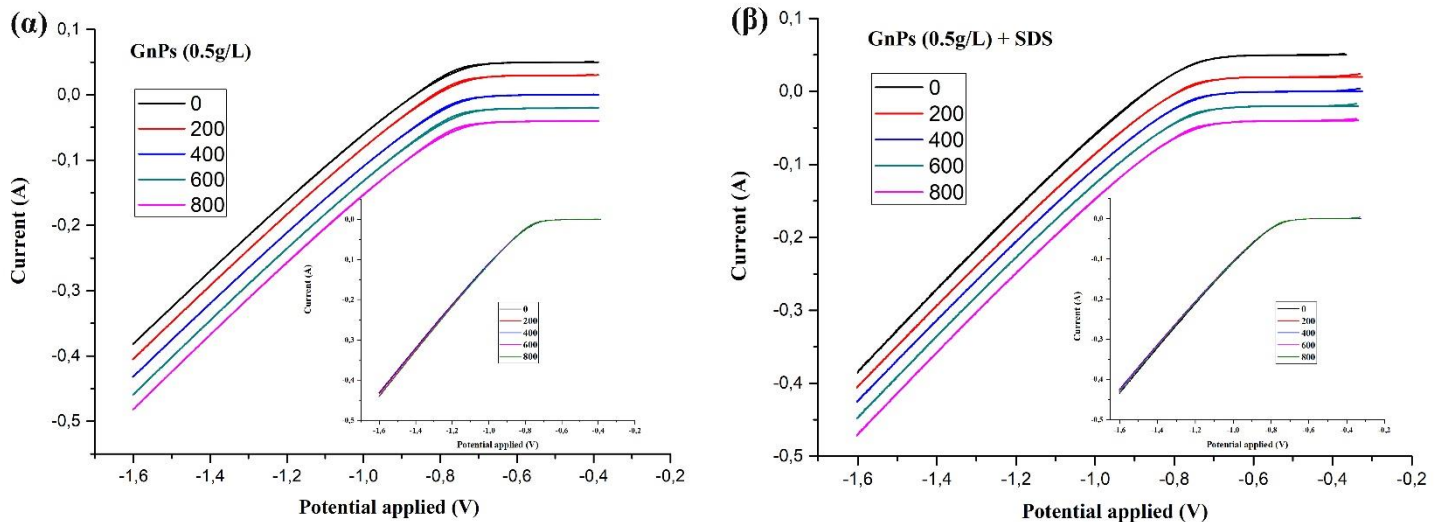
Στο σχήμα 7.1(α), παρουσιάζεται η καθοδική σάρωση, με ρυθμό σάρωσης ίσο με  $0.01V/s$  για λουτρό Watts παρουσία σκόνης γραφενίου, συγκέντρωσης  $0.1 g/L$ . Όπως παρατηρείται, και προκειμένου να πραγματοποιηθεί απόθεση, πρέπει να εφαρμοσθεί δυναμικό χαμηλότερο των  $-0.8V$ . Έτσι, στην παρούσα έρευνα εφαρμόστηκε τάση ίση με  $-1.26V$  vs. SCE.

Επιπλέον, μελετήθηκε και η επίδραση της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής της καθόδου ( $0, 200, 400, 600$  και  $800$  rpm) στο φαινόμενο της ηλεκτροαπόθεσης, για τον ίδιο τύπο λουτρού (Σχ.7.1 (β)), αλλά και για λουτρό με συγκέντρωση σωματιδίων  $0.5 g/L$ , απουσία (Σχ.7.2(α)) και παρουσία SDS (Σχ.7.2(β)). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης για τις διάφορες τιμές γωνιακών ταχυτήτων στην πραγματικότητα ταυτίζονται, άλλα έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκρισης.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα καθοδικής σάρωσης ως προς τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όσο και ως προς την παρουσία πρόσθετου σε αυτό, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές. Στην παρούσα έρευνα, επιλέχθηκε για άλλη μια φορά, γωνιακή ταχύτητα περιστρεφόμενης καθόδου  $\omega=400$ rpm.



**Σχήμα 7. 1:** Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για λουτρό Watts/GnPs (0.1 g/L) (α) με γωνιακή ταχύτητα 400 rpm και (β) για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600 και 800 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στο ένθετο 7.1 (β), αλλά έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.



**Σχήμα 7. 2:** Καθδικές καμπύλες πόλωσης για λουτρό Watts/GnPs (0.5 g/L) (α) απουσία και (β) παρουσία SDS, για ταχύτητες γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίσες με 0, 200, 400, 600, και 800 rpm. Οι καμπύλες στην πραγματικότητα ταυτίζονται όπως φαίνεται στα ένθετα 7.2(α), (β), αλλά έχουν μετατοπιστεί ως προς τον κάθετο άξονα, με σκοπό τη μεταξύ τους σύγκριση.

Μετά από αυτό το αρχικό στάδιο μελέτης των ηλεκτρολυτικών λουτρών, οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη μελέτη τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

**Πίνακας 7. 1:** Σύσταση ηλεκτρολύτη και πειραματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

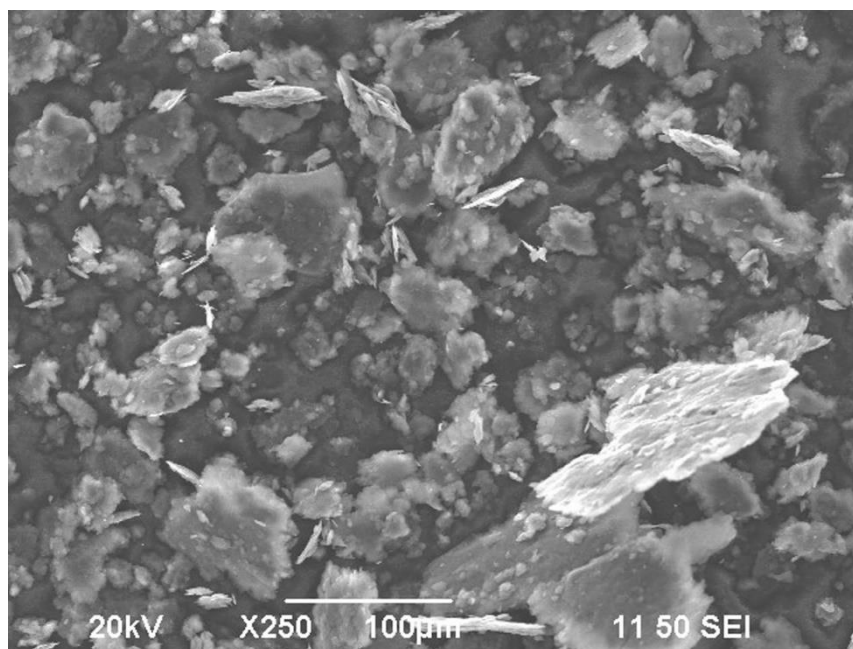
| Σύσταση Ηλεκτρολύτη  |   |
|--|---|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                     | 330 g/L                                   |
| NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                     | 35 g/L                                    |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>   | 40 g/L                                    |
| SDS  | 0, 0.2 g/L                                |
| Graphene nano platelets (GnPs)   | 0, 0.1, 0.5 g/L                           |
| Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης  |   |
| pH   | 3.5                                       |
| Θερμοκρασία  | 51± 1°C                                   |
| Υπόστρωμα  | Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm     |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)   | 400 rpm                                   |
| Ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης (ω)  | 200 rpm                                   |
| Πυκνότητα ρεύματος (J <sub>p</sub> )                                     | 5 A/dm <sup>2</sup>                       |
| Τύπος ρεύματος   | Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC) |
| Duty cycle (d.c = T <sub>on</sub> /(T <sub>on</sub> +T <sub>off</sub> )) | 50%                                       |
| Συχνότητα παλμών (ν)   | 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz                  |

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, προκύπτει ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση Ni/Graphene έχει μελετηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες τα τελευταία χρόνια, με εφαρμογή κυρίως συνεχούς ρεύματος (DC) [3-12], ενώ οι ερευνητικές εργασίες που αφορούν στην εφαρμογή παλμικού ρεύματος, περιορίζονται στη μελέτη μίας συγκεκριμένης συχνότητας [13-16].

Επιπλέον, για την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερήχων [4,7] ή πρόσθετα όπως SDS [5,11,12,14,16], SPA [6] ή SDBS [7,8,10].

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκε τόσο η επίδραση επιβολής συνεχούς ρεύματος (DC) όσο και η επίδραση παλμικού ρεύματος (PC) για μεγάλο εύρος συχνοτήτων ( $\nu=0.1,1,10,100,1000$  Hz) καθώς και η επίδραση του πρόσθετου SDS στη δομή, μορφολογία και τις ιδιότητες των επικαλύψεων, ενώ έγινε προσπάθεια να μελετηθεί και η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σκόνη των νανοπεταλίων γραφενίου (GnPs) που χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό μέσο, δεν υπέστη καμία χημική προκατεργασία και δεν εφαρμόστηκαν υπερήχοι ούτε πριν ούτε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης (Εικ.7.3). Επιπλέον, όλες οι πειραματικές διαδικασίες επαναλήφθηκαν τουλάχιστον τέσσερις φορές κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και για την επαλήθευση των πειραματικών αποτελεσμάτων.



**Εικόνα 7. 3:** Εικόνα SEM νανοπεταλίων γραφενίου (GnPs).

### 7.3 Επίδραση συνεχούς ρεύματος στα σύνθετα αποθέματα Ni / GnP<sub>s</sub>

#### 7.3.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη

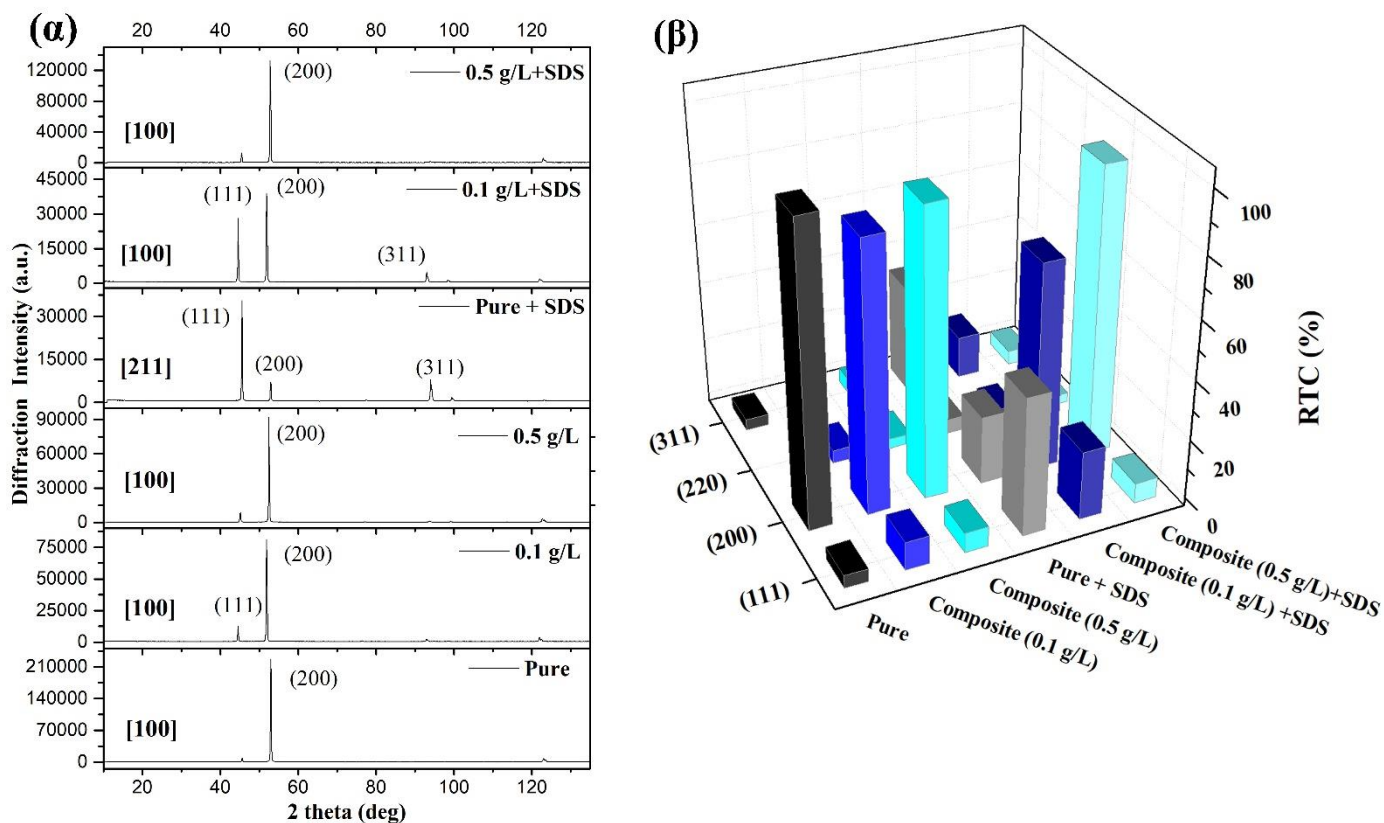
Τα αποτελέσματα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης των σύνθετων Ni / GnP<sub>s</sub> αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC,  $J=5 \text{ A/dm}^2$ ), παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.3 (α). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου επικρατεί, ο [100] εκλεκτικός προσανατολισμός. Η παρουσία των σωματιδίων GnP<sub>s</sub> στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ανεξάρτητα από την τιμή της συγκέντρωσή τους, δεν φαίνεται να επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό, ο οποίος παραμένει [100]. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία των GnP<sub>s</sub> ενισχύει την (111) γραμμή περίθλασης και αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα των σχετικών συντελεστών εκλεκτικών προσανατολισμών (Σχ.7.3 (β)).

Η ταυτόχρονη παρουσία GnP<sub>s</sub> και SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν φαίνεται να επηρεάζει και πάλι τον [100] αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό, σε σύγκριση με το απλό απόθεμα νικελίου, αλλά ούτε οδηγεί στην επικράτηση του [211] όπως γίνεται στην περίπτωση του απλού αποθέματος νικελίου, παρουσία SDS. Ωστόσο, και ειδικά για την περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης 0.1 g/L GnP<sub>s</sub>, φαίνεται να ενισχύεται η (111) με ποσοστό ~20%. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και σε άλλες ερευνητικές μελέτες που αφορούν σε σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC, σύμφωνα με τις οποίες ο αρχικός εκλεκτικός προσανατολισμός του νικελίου μεταβάλλεται από [100] σε [111] [4,9,12]. Μάλιστα, οι D. Kuang et al. θεωρούν ότι οι κρύσταλλοι νικελίου ανάγονται και επομένως αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης επάνω στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου, και ως εκ τούτου, αποτελούν ένα νέο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα ο επικρατών εκλεκτικός προσανατολισμός του νικελίου να μεταβάλλεται από τον [100] σε [111] [9].

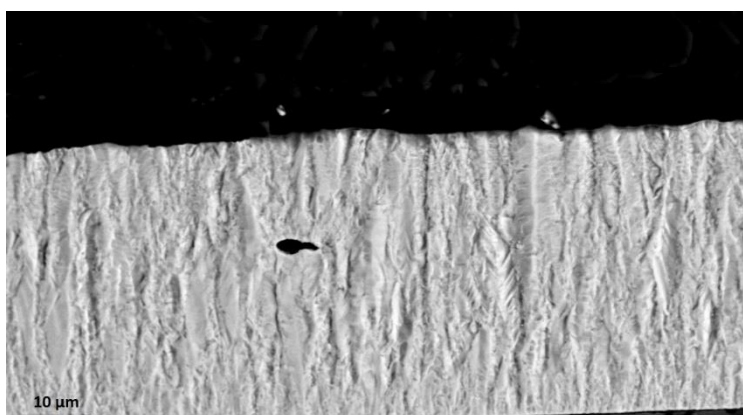
Συνολικά, η παρουσία των GnP<sub>s</sub> δεν φαίνεται να διαταράσσει την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία πρόσθετου και τελικά επικρατεί ο προσανατολισμός [100], ο οποίος όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεν συνδέεται με την επικράτηση κάποιου συγκεκριμένου παρεμποδιστικού χημικού είδους και θεωρείται ως ο πλέον ελεύθερος τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης, «free mode growth».

Το γεγονός ότι δεν παρατηρείται διαταραχή της κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου, επιβεβαιώνεται και από την εικόνα SEM κάθετης τομής, για το σύνθετο απόθεμα (0.1 g/L), παρουσία SDS, το οποίο έχει προηγουμένως επεξεργαστεί με την τεχνική της χημικής

απόξεσης (Εικ.7.4). Φαίνεται ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων του νικελίου «εξελίσσεται» χωρίς καμία παρεμπόδιση από τα σωματίδια GnPs με αποτέλεσμα να παρατηρείται η «νώδης» μορφή ανάπτυξης των κρυσταλλιτών νικελίου κατά μήκος της εγκάρσιας τομής της επικάλυψης.



**Σχήμα 7. 3:** (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X απλού νικελίου (*Pure*), σύνθετου Ni / GnPs (0.1 και 0.5 g/L), απλού νικελίου παρουσία SDS (*Pure+SDS*), σύνθετου αποθέματος Ni / GnPs παρουσία SDS (0.1 και 0.5 g/L), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) και (β) Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  των αποθεμάτων ως συνάρτηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC).



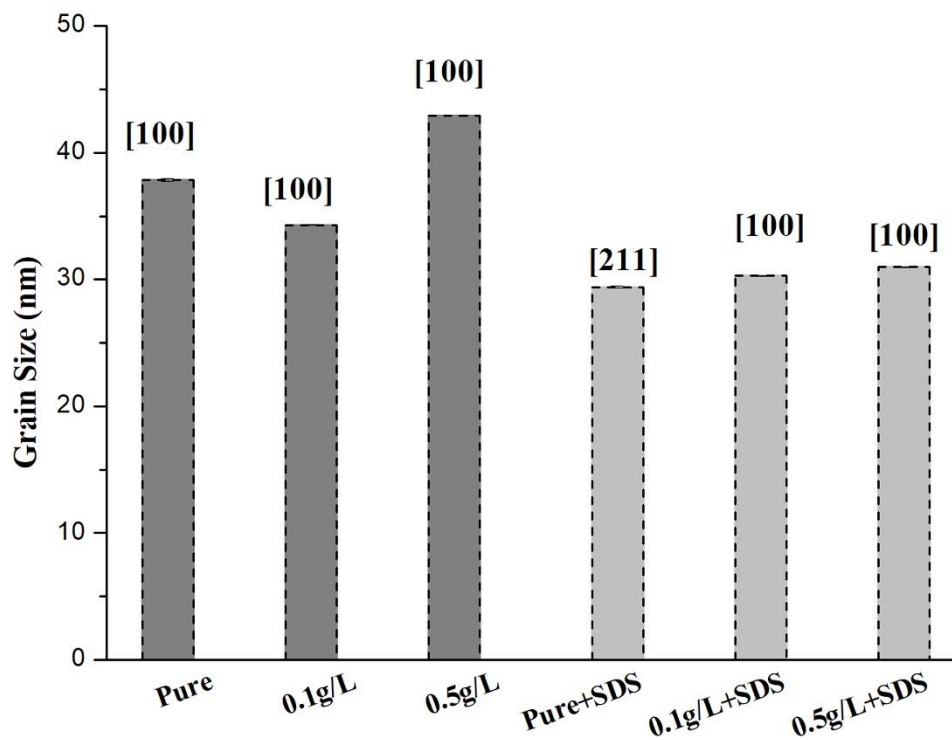
**Εικόνα 7. 4:** Εικόνα SEM κάθετης τομής μετά από χημική προσβολή σύνθετου αποθέματος (0.1 g/L), παρουσία SDS (DC).



### 7.3.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Από τη μελέτη του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου, φαίνεται ότι η παρουσία των σωματιδίων γραφενίου στη μεταλλική μήτρα, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC), δεν μεταβάλλει ιδιαίτερα, όπως αναμενόταν, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, αφού αυτό κυμαίνεται από  $\sim 34 \pm 0.017$  nm για 0.1 g/L έως 42 nm για 0.5 g/L GnPs, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.4.

Παρουσία όμως πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το μέσο μέγεθος μειώνεται εν γένει και παίρνει τιμές  $30 \pm 0.03$  nm για 0.1 g/L και  $31 \pm 0.01$  nm για 0.5 g/L GnPs, αντίστοιχα.



**Σχήμα 7. 4:** Διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών συγκριτικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό και τη συγκέντρωση των σωματιδίων, για απλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου Ni/GnPs απουσία και παρουσία πρόσθετου.

Μάλιστα, η διαφορά που παρατηρείται στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου στα αποθέματα που έχουν τον ίδιο επικρατών προσανατολισμό, μπορεί να ερμηνευτεί εξετάζοντας τη μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού. Έτσι, συγκρίνοντας το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών για τα σύνθετα αποθέματα ( $C=0.1$  g/L), που παρασκευάστηκαν απουσία και παρουσία πρόσθετου SDS, παρατηρείται ότι απουσία πρόσθετου συντελεστής  $RTC_{(100)} \approx 88\%$  ενώ παρουσία SDS, παίρνει τιμή  $RTC_{(100)} \approx 67\%$  με

αποτέλεσμα να αναμένεται μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Ni. Επίσης, όσο αυξάνεται η ποιότητα του προσανατολισμού (100) τόσο αυξάνεται και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών νικελίου, όπως φαίνεται στην περίπτωση των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν χωρίς την παρουσία πρόσθετου αλλά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων γραφενίου στο λουτρό C=0.1 και 0.5 g/L

## 7.4 Επίδραση παλμικού ρεύματος και πρόσθετου SDS στις επικαλύψεις Ni/GnPs

### 7.4.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη

Από την κρυσταλλογραφική μελέτη των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος και για συγκέντρωση GnPs 0.1 g/L, απουσία πρόσθετου, παρατηρείται η ίδια ακολουθία εκλεκτικού προσανατολισμού με αύξηση της συχνότητας του επιβαλλόμενου παλμού όπως και στην περίπτωση του απλού νικελίου (Σχ.7.5 (α)):

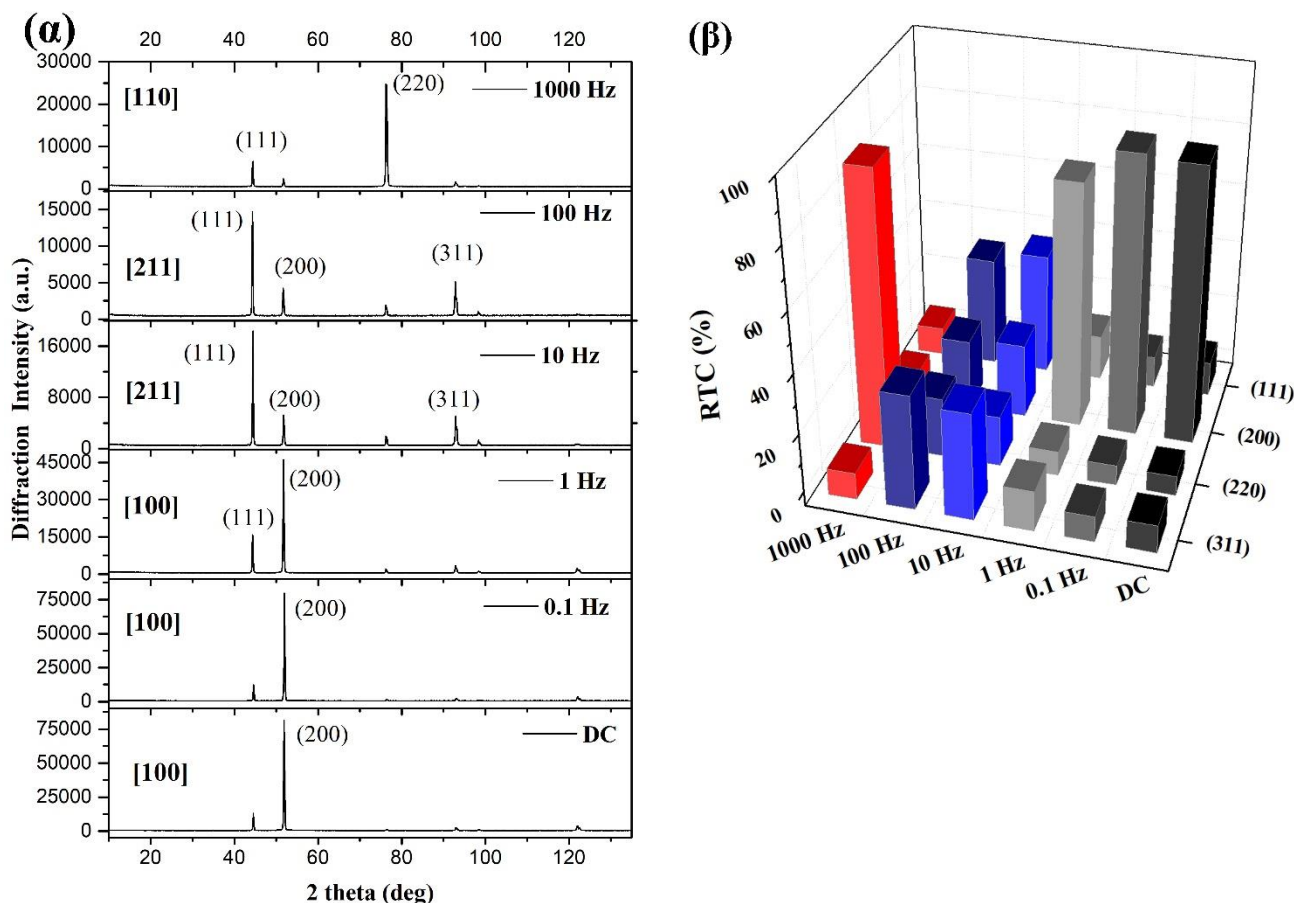
$$[100] \rightarrow [211] \rightarrow [110]$$

Ωστόσο, από τη μελέτη της μεταβολής της ποιότητας των προσανατολισμών των απλών αποθεμάτων και τον υπολογισμό των σχετικών συντελεστών εκλεκτικών προσανατολισμών  $RTC_{(111)}$ ,  $RTC_{(220)}$ ,  $RTC_{(200)}$  και  $RTC_{(311)}$ , στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs, παρατηρείται μια ενίσχυση της (111) κορυφής περίθλασης, σε σύγκριση με τα αποθέματα του απλού νικελίου (Σχ.7.5(β)). Αυτή η ενίσχυση της γραμμής περίθλασης (111) του νικελίου έχει ήδη αναφερθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες είτε με την εφαρμογή DC [3,8,11] είτε με την εφαρμογή PC [13,15]. Μάλιστα αποδίδεται από τους Y. Shibuta και J.A. Elliott, στην εξαιρετικά ιδιαίτερη μορφολογία του γραφενίου, που ωθεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων του νικελίου κατά μήκος του επιπέδου (111) [17].

Έτσι, εξετάζοντας τις χαμηλές συχνότητες 0.1 και 1 Hz, ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(111)}$  παίρνει τις τιμές 7% και 10% αντίστοιχα, σε σύγκριση με τις τιμές 0.9% και 0.5% του απλού νικελίου. Ακόμα και κατά την εφαρμογή της υψηλής συχνότητας των 1000 Hz η (111) κορυφή περίθλασης παραμένει ενισχυμένη, με τον  $RTC_{(111)}$  να είναι ίσος με ~5%.

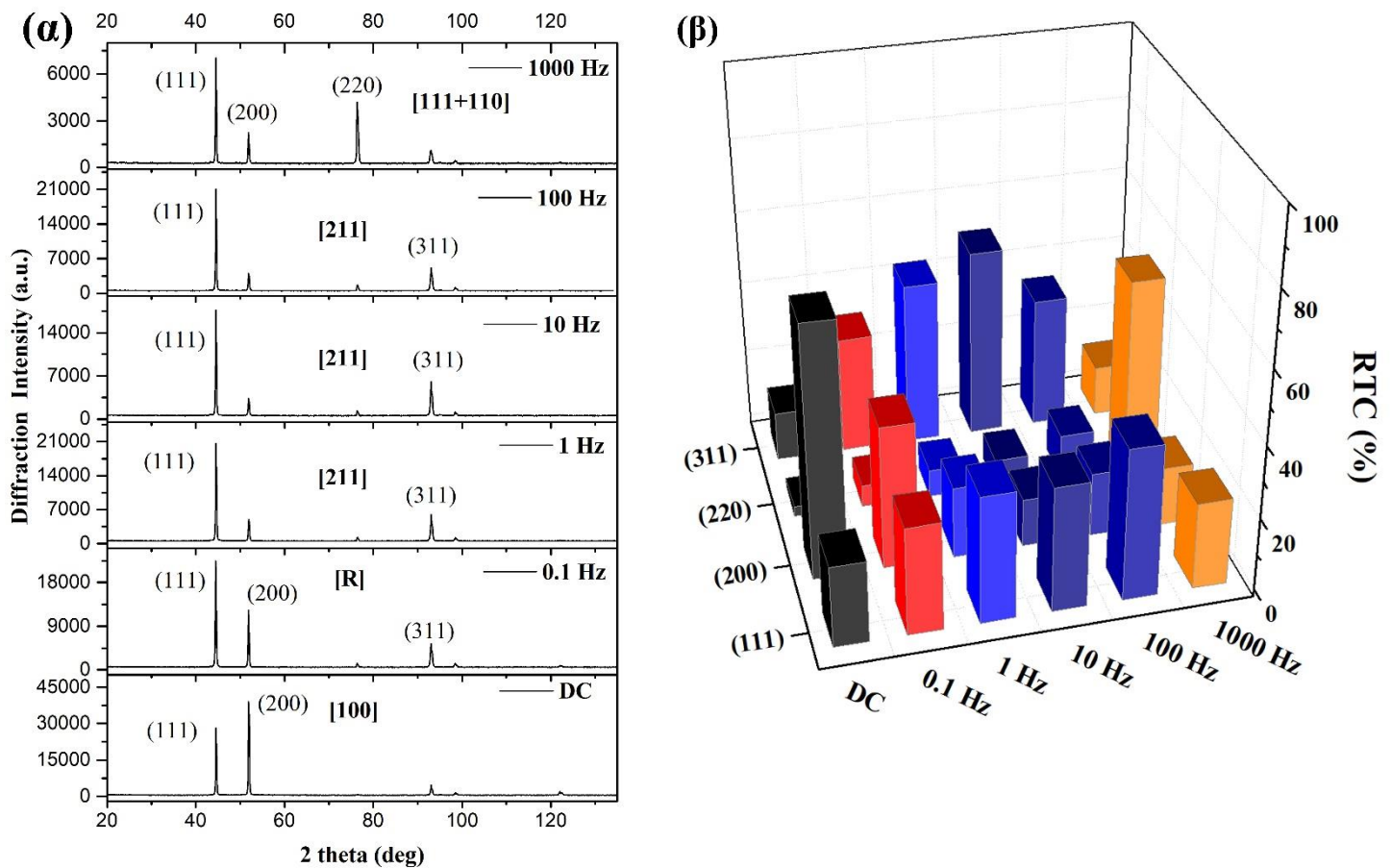
Η παρουσία όμως SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του αρχικού εκλεκτικού προσανατολισμού και έτσι με την επιβολή χαμηλής συχνότητας 0.1 Hz, επικρατεί τυχαίος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών Ni, ενώ το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού

$RTC_{(hkl)}$  (Σχ.7.6). Με την αύξηση της τιμής της συχνότητας, επικρατεί ο [211] εκλεκτικός προσανατολισμός, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του απλού νικελίου απουσία SDS, ενώ με την επιβολή της υψηλής συχνότητας των 1000 Hz επικρατεί ο μεικτός προσανατολισμός [111+110].



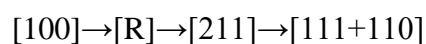
**Σχήμα 7. 5:** (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ GnPs) ( $C=0.1$  g/L) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, απουσία πρόσθετου και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.

Φαίνεται λοιπόν ότι, η ενίσχυση της (111) κορυφής γίνεται ακόμα εντονότερη παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η οποία σε συνδυασμό με τον ψευδοπροσανατολισμό (311) οδηγεί στην επικράτηση του [211] εκλεκτικού προσανατολισμού, και ειδικά για την περίπτωση των 1000Hz ο  $RTC_{(111)}$  παίρνει την τιμή ~22% με αποτέλεσμα να επικρατεί τελικά ο μεικτός προσανατολισμός [111+110].



**Σχήμα 7. 6:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X **(α)** σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ GnPs) ( $C = 0.1$  g/L) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία SDS και **(β)** μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.

Συμπερασματικά, παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε συνδυασμό με την παρουσία των σωματιδίων GnPs και την ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος επικρατεί η ακολουθία με προοδευτική αύξηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού:



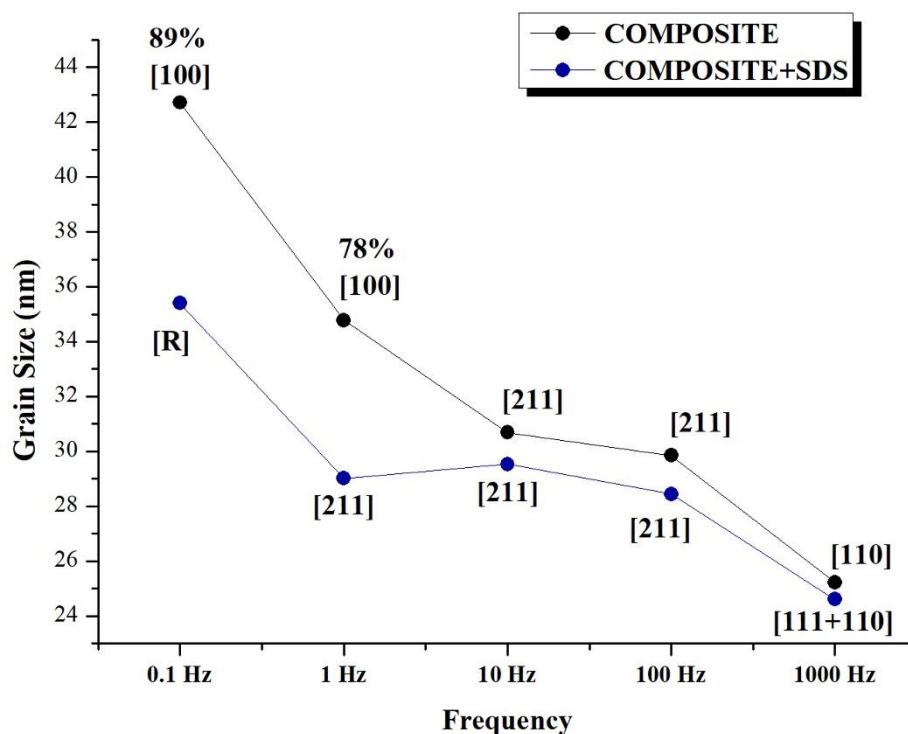
#### 7.4.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου για σύνθετα αποθέματα ( $C_{GnPs} = 0.1$  g/L), τα οποία παρασκευάστηκαν απουσία και παρουσία SDS, ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.

Με την επιβολή των χαμηλών συχνοτήτων 0.1 και 1 Hz, απουσία προσθέτου SDS, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου παίρνει τιμές μεγαλύτερες συγκριτικά με τα

αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο εκλεκτικός προσανατολισμός [100] είναι πιο μεγαλοκρυσταλλικός σε σύγκριση με τον τυχαίο προσανατολισμό [R] ή τον [211] επικρατών εκλεκτικό προσανατολισμό.

Με την αύξηση των τιμών της επιβαλλόμενης συχνότητας ( $\nu=10, 100\text{Hz}$ ), επικρατεί ο [211] εκλεκτικός προσανατολισμός, ανεξαρτήτως της παρουσίας ή της απουσίας SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και δεν παρατηρείται αξιόλογη μεταβολή στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, το οποίο κυμαίνεται περίπου στα 30nm.



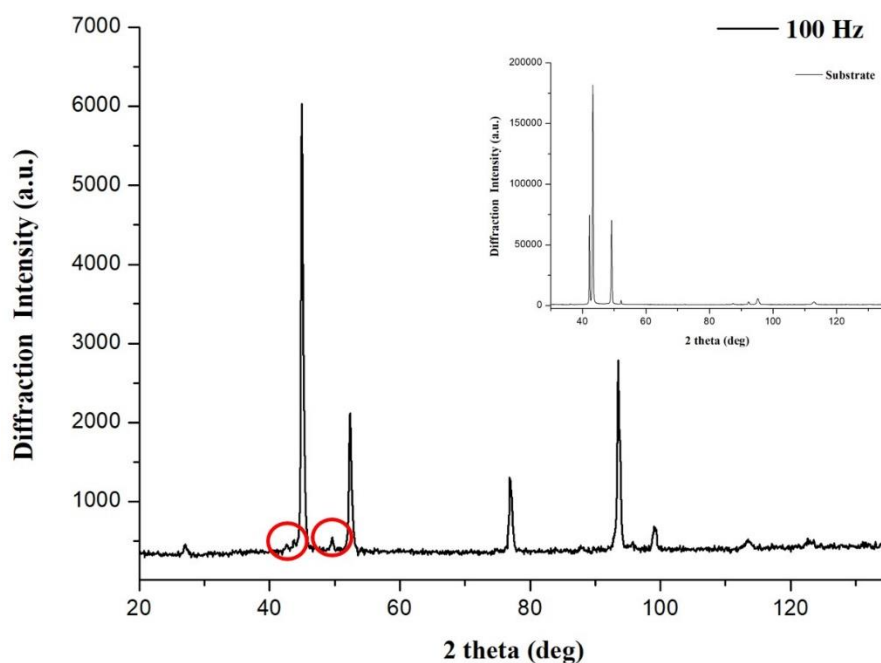
**Σχήμα 7. 7:** Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs, απουσίας SDS (μαύρη γραμμή) και παρουσίας SDS (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα. Επίσης, σημειώνεται για κάθε επικάλυψη ο εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός.

Βέβαια, όπως αναμενόταν, με την επιβολή της υψηλής συχνότητας των 1000 Hz, το μέσο μέγεθος μειώνεται στα ~25 nm, ανεξάρτητα και πάλι από την παρουσία του SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Υπενθυμίζεται ότι η επικράτηση του εκλεκτικού προσανατολισμού [110] συνδέεται με την παρουσία του ατομικού υδρογόνου  $H_{ads}$  και οδηγεί σε παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης, και επομένως συνδέεται περαιτέρω με μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

## 7.5 Επίδραση συγκέντρωσης

### 7.5.1 Κρυσταλλογραφική μελέτη

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, απουσία SDS και για τις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης ( $J=5 \text{ A/dm}^2$ ,  $\text{pH}=3.5$ ) υπήρξε μια μη ομοιόμορφη κατανομή και πρόσφυση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου, με αποτέλεσμα από την κρυσταλλογραφική μελέτη να προκύπτει το φάσμα του υποστρώματος, ορείχαλκου, ακόμα για την περίπτωση της υψηλής συχνότητας των 100 Hz (Σχ.7.8).

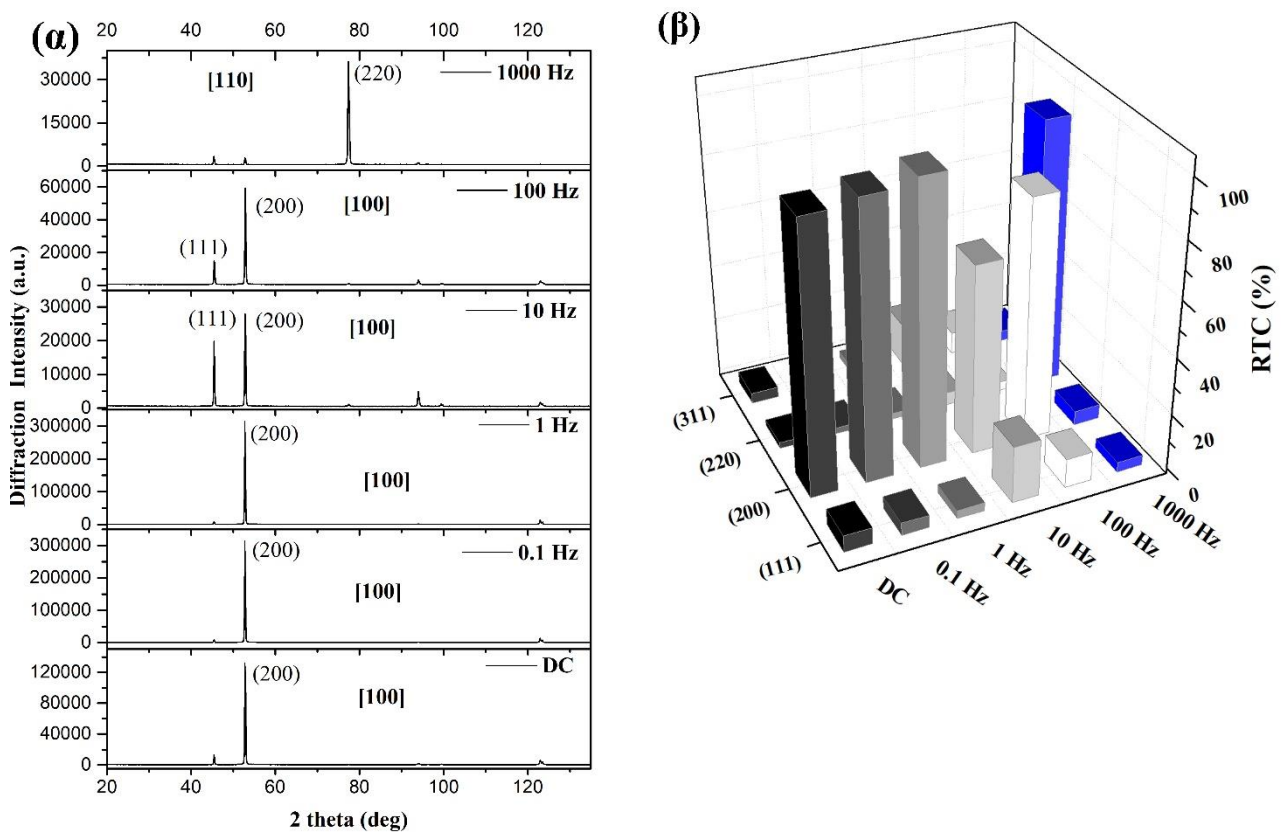


**Σχήμα 7. 8:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετου αποθέματος με συγκέντρωση GnPs 0.5 g/L, απουσία πρόσθετου, με την επιβολή παλμικού ρεύματος (PC,  $\nu=100 \text{ Hz}$ ).

Αξίζει να αναφερθεί ότι στη βιβλιογραφία που αφορά στα σύνθετα αποθέματα Ni-Gr, χρησιμοποιείται κάποιο είδος πρόσθετου όπως SDS [5,14,16], SPA [6] ή SDBS [7], για την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται πρόσθετο, η συγκέντρωση των σωματιδίων γραφενίου που μελετάται είναι χαμηλή ( $C=0.1 \text{ g/L}$ ), ενώ πριν την ηλεκτροαπόθεση, εφαρμόζονται υπέρηχοι προκειμένου να επιτευχθεί η καλή διασπορά των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [4].

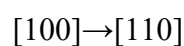
Έτσι, η παρουσία του SDS έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων GnPs υψηλότερης συγκέντρωσης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και όπως φαίνεται και από το διάγραμμα XRD (Σχ.7.9), δεν «παρουσιάζεται» υπόστρωμα στα σύνθετα αποθέματα Ni/GnPs.

Η ταυτόχρονη παρουσία SDS με την αύξηση της συγκέντρωσης των GnPs οδηγεί στην επικράτηση του [100] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού τόσο με τη επιβολή συνεχούς ρεύματος όσο και με την επιβολή παλμικού ρεύματος, χαμηλών αλλά και υψηλών συχνοτήτων. Βέβαια για τις υψηλές συχνότητες ( $\nu = 10, 100$  Hz) παρατηρείται και πάλι η ενίσχυση της (111) κρυσταλλογραφικής γραμμής περίθλασης, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού, αφού στην περίπτωση της συχνότητας των 10 Hz λαμβάνει την τιμή  $RTC_{(111)}=19\%$ , ενώ για την περίπτωση της συχνότητας των 100 Hz είναι  $RTC_{(111)}=8,3\%$ .



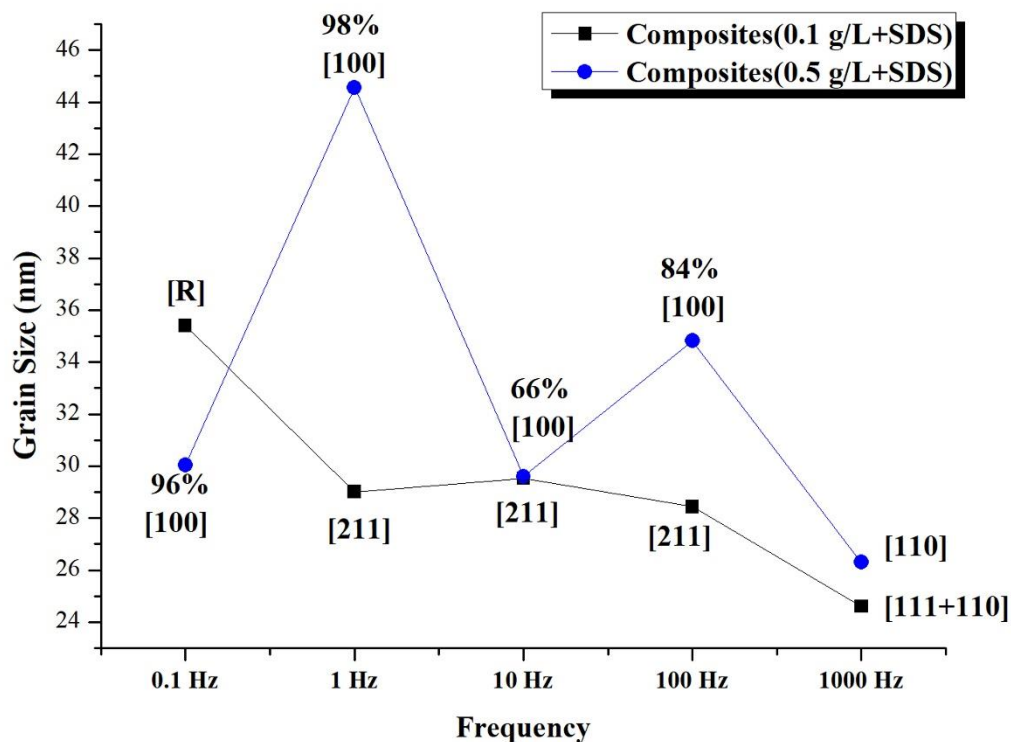
**Σχήμα 7. 9:** (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου (Ni/ GnPs) ( $C=0.5$  g/L) που παρήχθησαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος, παρουσία SDS και (β) μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας.

Τέλος, με την εφαρμογή της υψηλής συχνότητας των 1000 Hz επικρατεί ο [110] εκλεκτικός προσανατολισμός. Επομένως στην περίπτωση της συγκέντρωσης των GnPs,  $C=0.5$  g/L, η ακολουθία που επικρατεί με αύξηση της συχνότητας παλμών είναι :



### 7.5.2 Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Όπως έχει ήδη σχολιαστεί, ο [100] θεωρείται ο πλέον μεγαλοκρυσταλλικός προσανατολισμός, μιας και η ανάπτυξη των κρυστάλλων δεν παρεμποδίζεται από κάποιο χημικό είδος. Επομένως, η επικράτηση του [100] προσανατολισμού για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων με αυξημένη συγκέντρωση σωματιδίων, παρουσία SDS, έχει ως αποτέλεσμα αυξημένες τιμές του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών του νικελίου σε σχέση με αποθέματα που εμφανίζουν διαφορετικό κρυσταλλικό εκλεκτικό προσανατολισμό.



**Σχήμα 7. 10:** Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP<sub>s</sub>, παρουσία SDS, για  $C_{GnP_s} = 0.1$  g/L (μαύρη γραμμή) και  $C_{GnP_s} = 0.5$  g/L (μπλε γραμμή), σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα. Επίσης, σημειώνεται για κάθε επικάλυψη ο εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός.

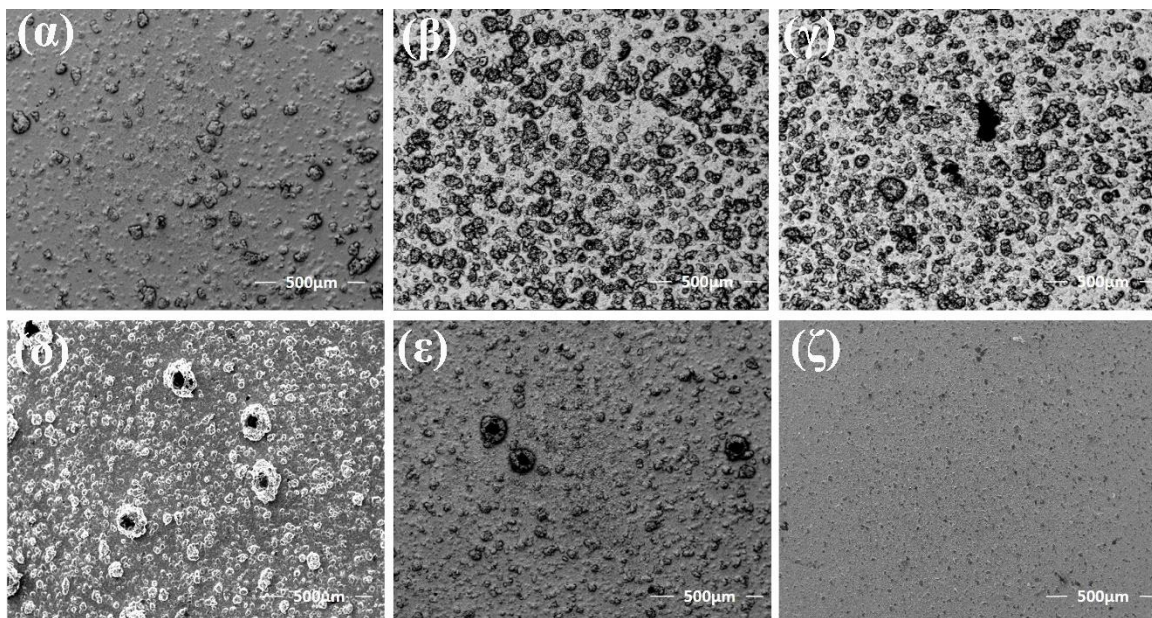
Η μεταβολή στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP<sub>s</sub> ( $C_{GnP_s} = 0.5$  g/L) που παρουσιάζουν τον ίδιο επικρατών προσανατολισμό [100], οφείλεται στη μεταβολή της ποιότητάς του, όπου η υψηλότερη ποιότητα συνοδεύεται με αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.10.



### 7.6 Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων νικελίου

Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnPs εξετάστηκε τόσο ως προς τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (DC ή PC), την τιμή της συχνότητας στην περίπτωση επιβολής PC ( $\nu = 1, 10, 100, 1000$  Hz), όσο και ως προς την απουσία ή την παρουσία πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

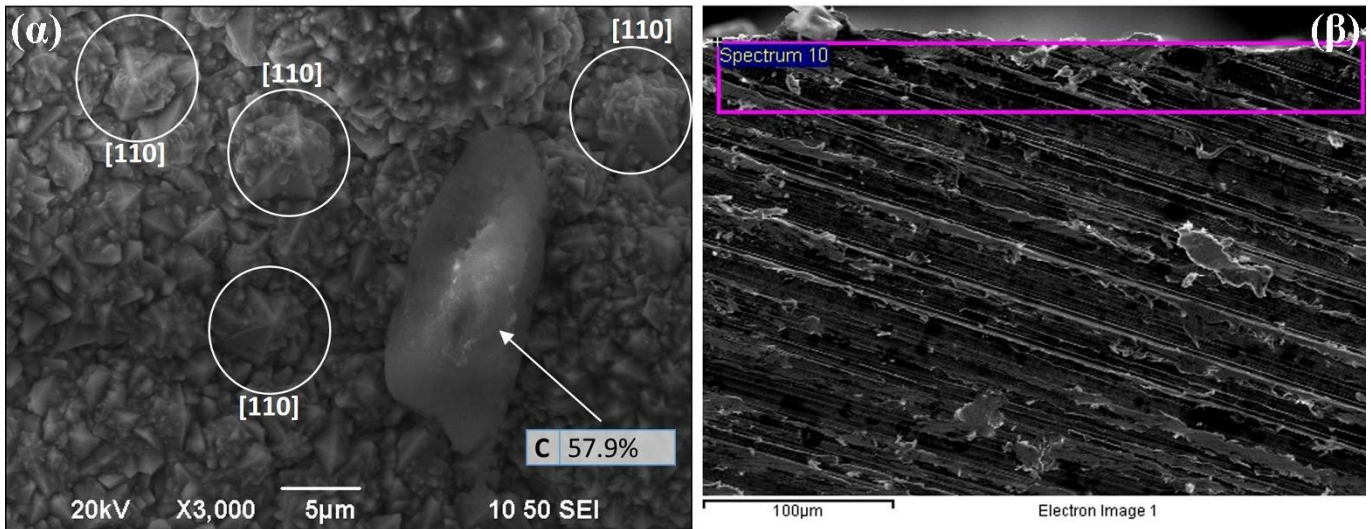
Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnPs που παρασκευάστηκαν, *απουσία SDS*, τόσο με την επιβολή DC όσο και με την επιβολή PC, γίνεται εμφανές πως η επιβολή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη κατανομή των GnPs στην επιφάνεια του αποθέματος και πιο λεία επιφάνεια (Εικ.7.5).



**Εικόνα 7. 5:** Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnPs που παρασκευάστηκαν, *απουσία SDS* με την επιβολή (α) DC, και PC (β)  $\nu=0.1$  Hz, (γ)  $\nu=1$  Hz, (δ)  $\nu=10$  Hz, (ε)  $\nu=100$  Hz και (ζ)  $\nu=1000$  Hz.

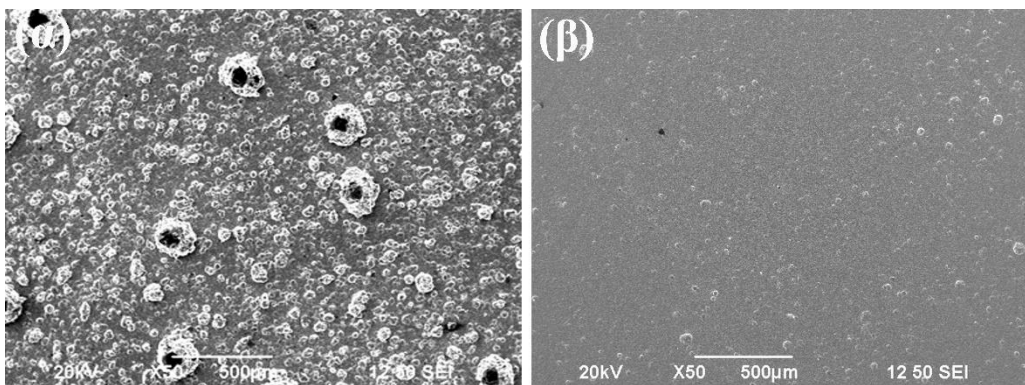
Η χαρακτηριστική πενταγωνική ψευδοσυμμετρία που παρουσιάζουν οι κρύσταλλοι νικελίου που είναι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [110], είναι εμφανής στην εικόνα SEM επιφάνειας σύνθετου αποθέματος (Εικ.7.6 (α)), που παρασκευάστηκε με την επιβολή παλμικού ρεύματος, συχνότητας  $\nu=1000$  Hz (βλ. επισήμανση κύκλων).

Από την εικόνα SEM της κάθετης τομής (Εικ.7.6 (β)), φαίνεται μια συμπαγής δομή σε όλο το μήκος της τομής, ενώ με εφαρμογή EDAX –mapping προκύπτει ότι το ποσοστό του C  $\approx 22\%$  wt.



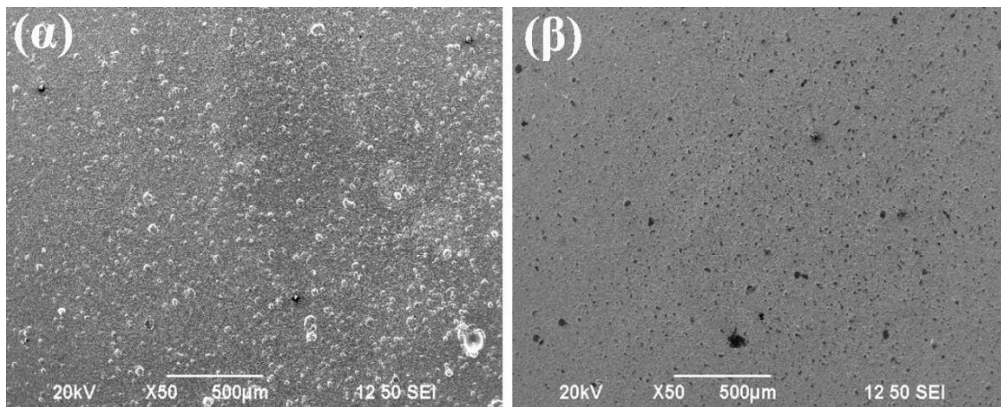
**Εικόνα 7. 6:** Εικόνες SEM (α) επιφάνειας και (β) κάθετης τομής αποθέματος Ni/ GnPs που παρασκευάστηκε *απουσία* SDS με την επιβολή PC,  $\nu=1000$  Hz.

Από τη σύγκριση εικόνων SEM της επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=10$  Hz), *απουσία* και *παρουσία* πρόσθετου SDS, προκύπτει ότι η *παρουσία* πρόσθετου οδηγεί σε μια πιο ομοιόμορφη κατανομή των GnPs στην επιφάνεια του αποθέματος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7.7.



**Εικόνα 7. 7:** Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnPs που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=10$  Hz) (α) *απουσία* SDS και (β) *παρουσία* SDS.

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης του άνθρακα *παρουσία* SDS μειώνεται από ~9% wt. στα ~4% wt.

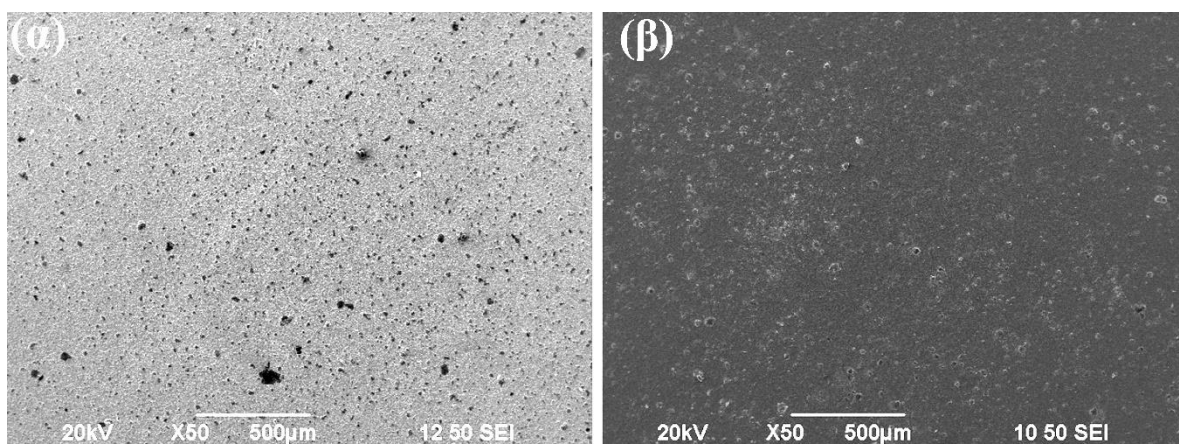


**Εικόνα 7. 8:** Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnP που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS με την επιβολή PC (α)  $\nu=1$  Hz και (β)  $\nu=1000$  Hz.

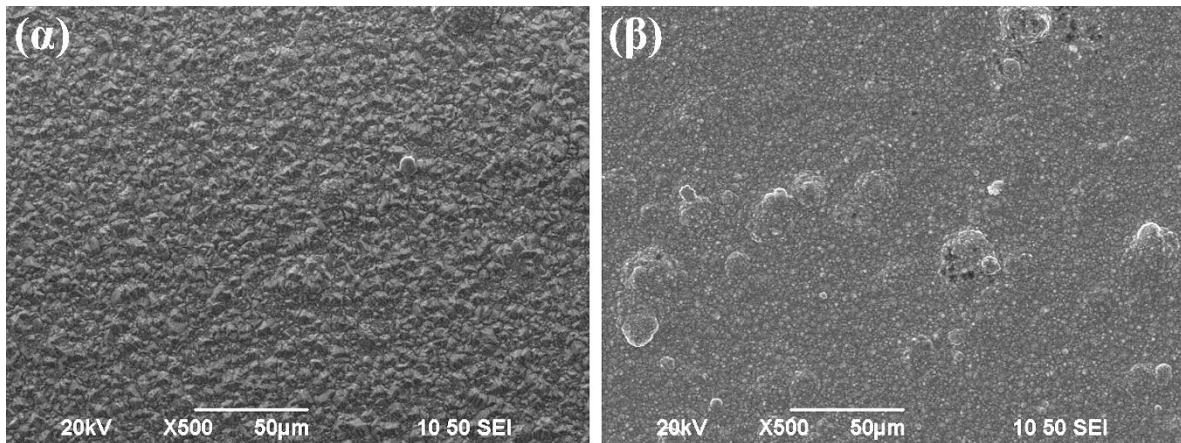
Παρουσία πρόσθετου SDS, η επιβολή υψηλής συχνότητας  $\nu=1000$  Hz (Εικ.7.8 (β)), οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια σε σύγκριση με την επιφάνεια αποθέματος που παρασκευάστηκε με την επιβολή χαμηλής συχνότητας,  $\nu=1$  Hz (Εικ.7.8 (α)), ωστόσο το ποσοστό ενσωμάτωσης του C μειώνεται, από ~6% wt στα ~2% wt..

Η αύξηση της συγκέντρωσης των GnP στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν φαίνεται να επηρεάζει τη μορφολογία των αποθεμάτων, συγκρίνοντας τις εικόνες SEM αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (Εικ.7.9). Το ποσοστό ενσωμάτωσης άνθρακα αυξάνεται από ~2% wt. σε ~5% wt..

Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC ( $\nu=1000$  Hz), με υψηλή τιμή συγκέντρωσης GnP στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και παρουσία SDS, προκύπτει μια πιο ομοιόμορφη και ομαλή επιφάνεια, με το ποσοστό ενσωμάτωσης του C να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τα δύο είδη αποθεμάτων ( $C \approx 5\%$  wt.) (Εικ.7.10).



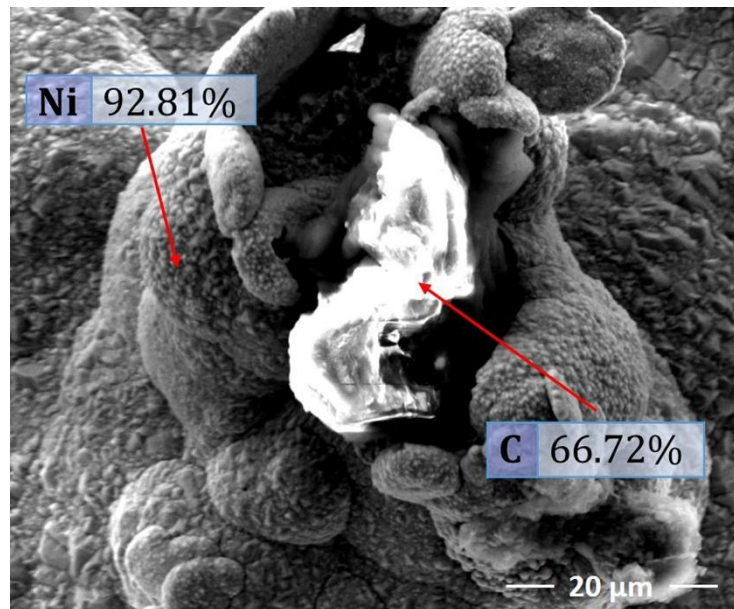
**Εικόνα 7. 9:** Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων Ni/ GnP που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες (PC,  $\nu=1000$  Hz, SDS) για συγκέντρωση GnP (α) 0.1 g/L και (β) 0.5 g/L.



**Εικόνα 7. 10:** Εικόνες SEM επιφάνειας αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την ίδια υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων ( $C_{GnPs} = 0.5 \text{ g/L}$ , SDS) με την επιβολή (α) DC και (β) PC ( $\nu=1000 \text{ Hz}$ ).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σχολιαστεί ότι η ανομοιόμορφη κατά τόπους και τραχεία επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnPs, οφείλεται στις προεξοχές που σχηματίζονται από τους κρυστάλλους του νικελίου που αναπτύσσονται γύρω από τα νανοπετάλια γραφενίου [9,12,18]. Σύμφωνα με τους G. Yasin et al., κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης, τα ιόντα νικελίου κινούνται και εναποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου και τα νανοπετάλια του γραφενίου τείνουν επίσης να ενσωματώνονται στην πρόσφατα αναπτυσσόμενη μήτρα του νικελίου. Σε ορισμένα σημεία όμως, όπου αυξάνεται η συσσωμάτωση του γραφενίου, παρατηρείται ο σχηματισμός «διογκωμάτων-bulges» λόγω της υψηλής αγωγιμότητας των νανοπεταλίων του γραφενίου, γιατί αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος γύρω από αυτά. Έτσι, αυξάνεται η ταχύτητα εναπόθεσης των ιόντων του νικελίου γύρω από τις ήδη διαμορφωμένες «διογκώσεις» και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διευρυμένων «διογκώσεων» στις σύνθετες επικαλύψεις. Από την άλλη, είναι πιθανόν, λόγω της παρουσίας του SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρά το γεγονός ότι επιτυγχάνεται καλύτερα διασπορά των σωματιδίων στο λουτρό ωστόσο, ορισμένες αρνητικές ομάδες να προσροφώνται στα νανοπετάλια του γραφενίου, με αποτέλεσμα την αύξηση των εναποτιθέμενων ιόντων νικελίου γύρω από σωματίδια [18].

Τέλος, από την εικόνα SEM που παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.11, φαίνεται ένας άτυπος μηχανισμός για το πώς αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι νικελίου στο νανοπετάλιο του γραφενίου όπου διακρίνεται η αναδίπλωση του γραφενίου και γύρω από αυτό αναπτύσσονται οι κρυσταλλίτες νικελίου. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για το «ζάρωμα-wrinkled sheets» των φύλλων του γραφενίου, το οποίο συνδέεται με την ομοιογενή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου [9,14].



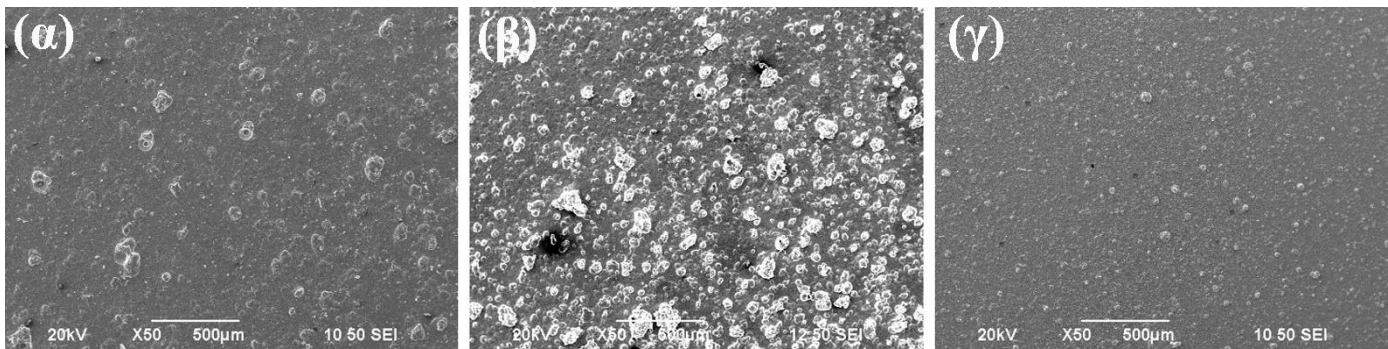
**Εικόνα 7. 11:** Εικόνα SEM επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/ GnP που παρασκευάστηκε με την επιβολή DC ( $C_{GnPs} = 0.1$  g/L), απουσία SDS.

### 7.6.1 Ποσοστά ενσωμάτωσης πεταλίων γραφενίου

Με εφαρμογή της τεχνικής φασματοσκοπίας mapping -EDAX στις επιφάνειες σύνθετων αποθεμάτων, Ni/ GnP που παρασκευάστηκαν απουσία ή παρουσία πρόσθετου SDS, για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο λουτρό και με την επιβολή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος (PC), προσδιορίστηκε το επί τις εκατό κατά βάρος ποσοστό του C, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2.

**Πίνακας 7. 2:** Ποσοστά C για διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP απουσία και παρουσία SDS ( $C_{GnPs}=0.1$  g/L) και παρουσία SDS ( $C_{GnPs}=0.5$  g/L).

| Συνθήκες<br>παρασκευής | Απουσία SDS           | Παρουσία SDS          | Παρουσία SDS          |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                        | ( $C_{GnPs}=0.1$ g/L) | ( $C_{GnPs}=0.1$ g/L) | ( $C_{GnPs}=0.5$ g/L) |
|                        | C (Wt%)               | C (Wt%)               | C (Wt%)               |
| DC                     | 4.79                  | 2.74                  | 5.00                  |
| PC, $\nu=1$ Hz         | 8.96                  | 5.84                  | 5.64                  |
| PC, $\nu=1000$ Hz      | 2.42                  | 2.14                  | 5.36                  |

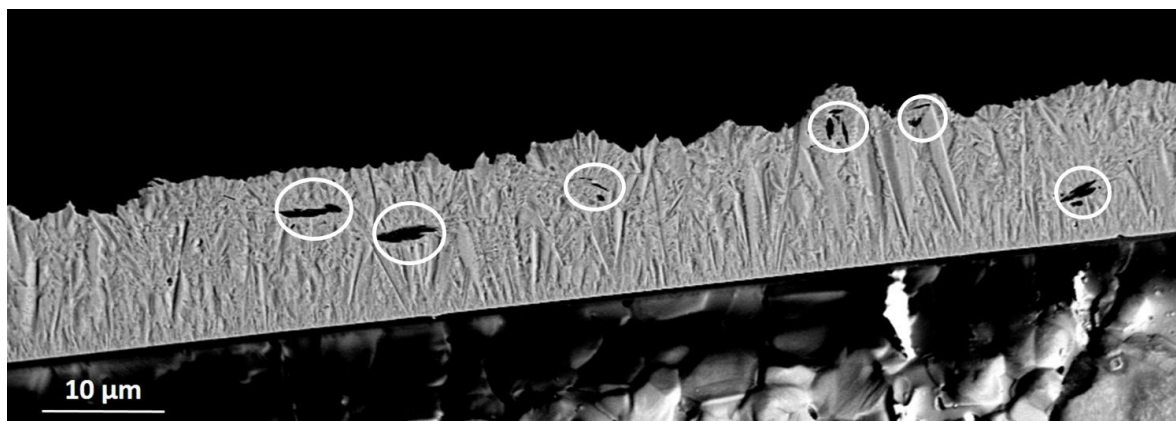


**Εικόνα 7. 12:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP s που παρασκευάστηκαν *απουσία* πρόσθετου, ( $C_{GnP s}=0.1\text{g/L}$ ), με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=1\text{ Hz}$  και (γ) PC,  $\nu=1000\text{ Hz}$ .

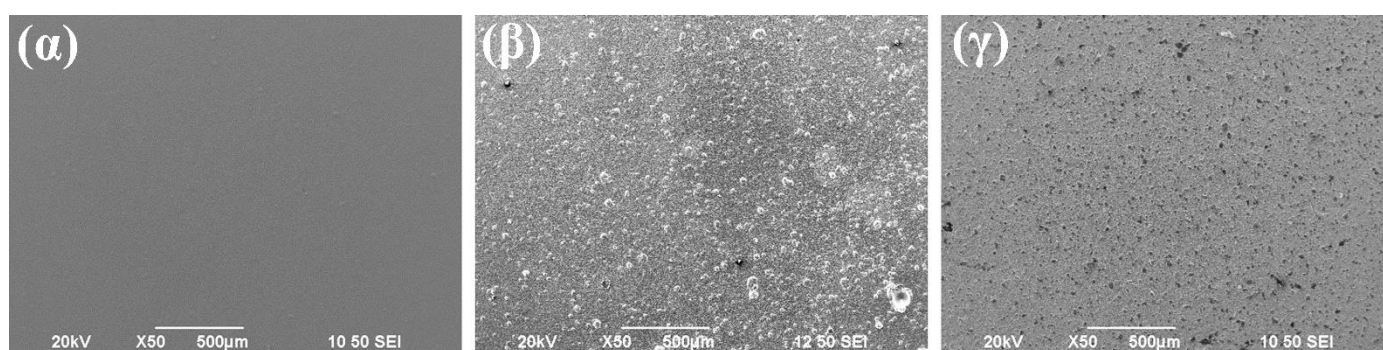
Παρατηρείται ότι, η επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας ( $\nu=1\text{Hz}$ ), οδηγεί σε αυξημένο ποσοστό άνθρακα και για τρεις εξεταζόμενους τύπους σύνθετων αποθεμάτων. Φαίνεται ότι η επιβολή χαμηλών τιμών συχνότητων των παλμών, δηλαδή επιβολή χρόνων απόθεσης και χαλάρωσης της τάξης sec βοηθά στην αποτελεσματική ενσωμάτωση των πεταλίων γραφενίου, αφού οι διαστάσεις τους είναι της τάξης μερικών  $\mu\text{m}$  και επομένως δεν προλαβαίνουν να ενσωματωθούν αποτελεσματικά όταν οι παλμοί είναι της τάξης των ms (βλ.  $\nu=1000\text{Hz}$ ) [19]. Έτσι η επιβολή όμως παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000\text{ Hz}$ ) συνοδεύεται με μείωση του ποσοστού του C, όπως φαίνεται και από τα στοιχεία του Πίνακα 7.2.

Επιπλέον, απουσία SDS παρατηρείται μια αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC,  $\nu=1\text{Hz}$  (Εικ.7.12(β)), η οποία μπορεί να συνδεθεί με το ενισχυμένο ποσοστό συναπόθεσης GnP s στη μεταλλική μήτρα.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρασκευάστηκαν και σύνθετα αποθέματα Ni/GnP s ( $C_{GnP s}=0.1\text{ g/L}$ ), απουσία SDS, με πυκνότητα ρεύματος  $J=2\text{ Adm}^{-2}$ . Από την εικόνα SEM κάθετης τομής σύνθετου αποθέματος (Εικ.7.13), γίνεται εμφανές ότι η επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος, οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων GnP s (βλ. επισήμανση κύκλων) στη μεταλλική μήτρα του νικελίου. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με σχετικές μελέτες που αφορούν στην εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος με το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα νικελίου [20].



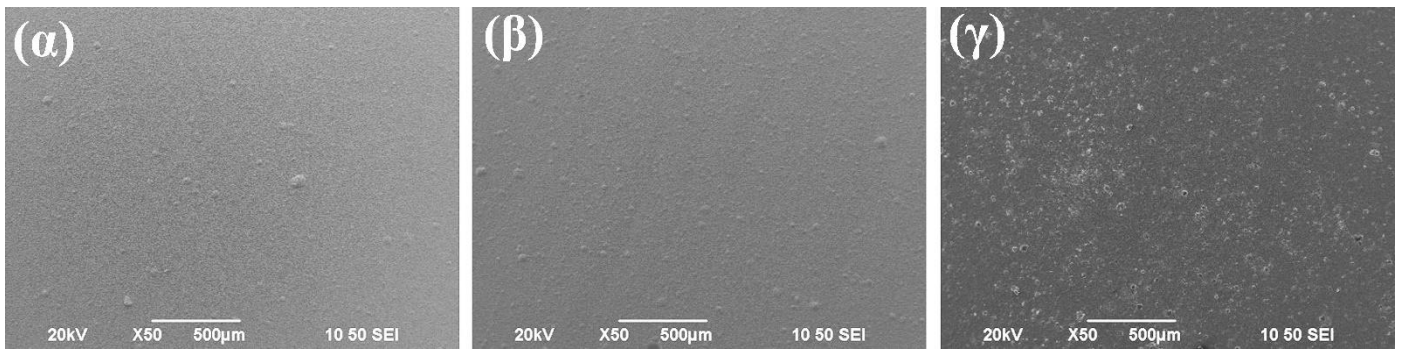
**Εικόνα 7. 13:** Εικόνα SEM κάθετης τομής μετά από χημική απόξεση, σύνθετου αποθέματος Ni/ GnP<sub>s</sub> που παρασκευάστηκε **απουσία** πρόσθετου, ( $C_{GnP_s}=0.1g/L$ ), με την επιβολή  $J=2 Adm^{-2}$ , PC,  $\nu=1000 Hz$ .



**Εικόνα 7. 14:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnP<sub>s</sub> που παρασκευάστηκαν **παρουσία** πρόσθετου, ( $C_{GnP_s}=0.1g/L$ ), με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=1 Hz$  και (γ) PC,  $\nu=1000 Hz$ .

Παρουσία πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με την επιβολή συνεχούς ρεύματος DC (Εικ.7.14(α)) αλλά και με την επιβολή παλμικού ρεύματος (Εικ.7.14(β)), το ποσοστό του άνθρακα μειώνεται (Πιν.7.2) σε σχέση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία προσθέτου με τις ίδιες συνθήκες επιβαλλόμενου τύπου ρεύματος. Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι η διασπορά των GnP<sub>s</sub> στη μεταλλική μήτρα είναι πιο ομοιόμορφη σε σχέση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά απουσία πρόσθετου (Εικ.7.12).

Τέλος, με αύξηση της συγκέντρωσης των νανοπεταλίων άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρουσία SDS, δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο ποσοστό συναπόθεσης των νανοπεταλίων, αλλά η επιβολή και πάλι παλμικού ρεύματος συχνότητας 1 Hz είναι εποικοδομητική για την ενσωμάτωση των σωματιδίων στην μεταλλική μήτρα του νικελίου (Εικ.7.15).



**Εικόνα 7. 15:** Εικόνες SEM σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου, ( $C_{GnPs}=0.5$  g/L), με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=1$  Hz και (γ) PC,  $\nu=1000$  Hz.

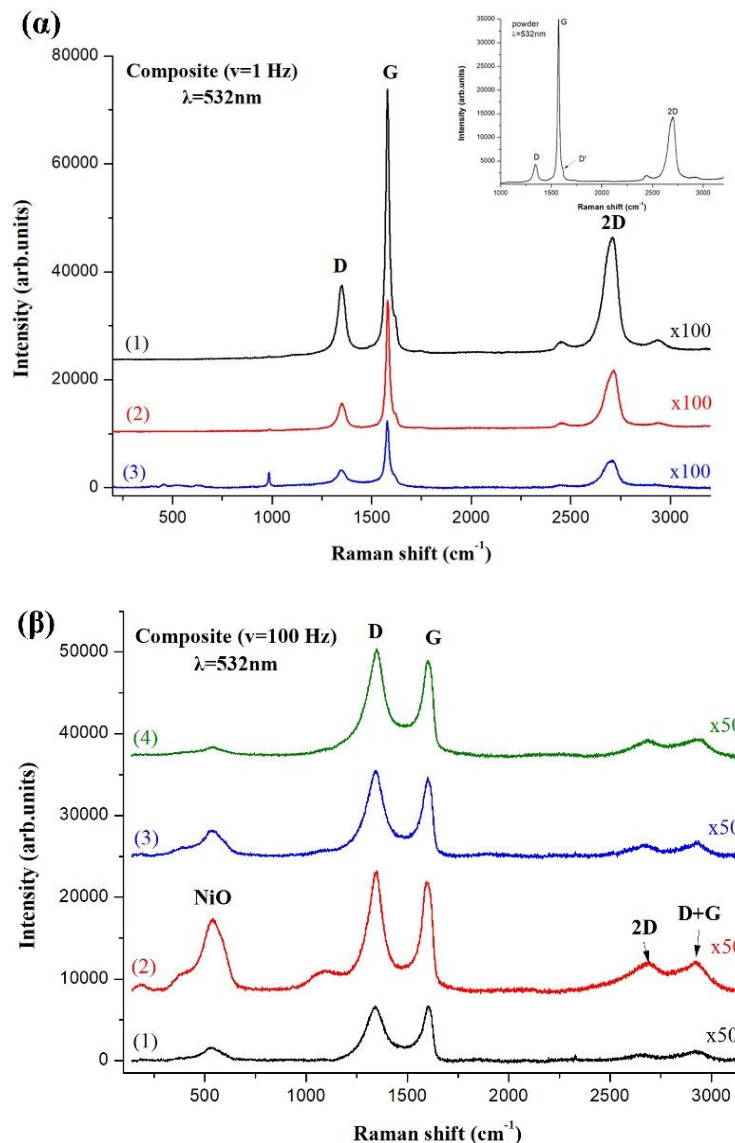
### 7.7 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία Raman

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων. Έτσι τόσο με την επιβολή χαμηλής συχνότητας ( $\nu=1$  Hz) όσο και με την επιβολή υψηλής συχνότητας ( $\nu=100$  Hz), επιβεβαιώνεται η ύπαρξη των πεταλιών του γραφενίου στη μεταλλική μήτρα και η επιτυχής εναπόθεσή τους στην επιφάνεια των αποθεμάτων (Σχ.7.11), αφού ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου D ( $\sim 1346$   $\text{cm}^{-1}$ ) και G ( $\sim 1573$   $\text{cm}^{-1}$ ) [20].

Στην περίπτωση επιβολής της χαμηλής συχνότητας 1 Hz (Σχ.7.11(α)), παρατηρείται έντονη κορυφή G όπως και στην περίπτωση της σκόνης των GnPs, με μικρή αύξηση της έντασης της D κορυφής, η οποία συνδέεται με διαταραχές στο πλέγμα του άνθρακα που οδηγούν σε αύξηση ατελειών (defects) [9] και αποδίδεται στο «ζάρωμα-wrinkled sheets» των σωματιδίων κατά την ηλεκτροαπόθεση [22,24]. Επιπλέον παρατηρείται μια μικρή μετακίνηση των κορυφών προς τα δεξιά με την D κορυφή να εντοπίζεται στους  $\sim 1349$   $\text{cm}^{-1}$  και την G στους  $\sim 1579$   $\text{cm}^{-1}$ .

Οι μεταβολές αυτές, τόσο στην ένταση των κορυφών όσο και στη θέση τους (D  $\sim 1349$   $\text{cm}^{-1}$ , G  $\sim 1601$   $\text{cm}^{-1}$ ), είναι ακόμα εντονότερες στην περίπτωση επιβολής υψηλότερης συχνότητας ( $\nu=100$  Hz) οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η διαταραχή των GnPs γίνεται ακόμα μεγαλύτερη με την αύξηση της συχνότητας (Σχ.7.11(β)). Μάλιστα οι Lu et al. εξέλαβαν την αύξηση της έντασης της D ως ένδειξη επιτυχούς συναπόθεσης των GnPs στη μεταλλική μήτρα [23]. Επιπλέον, η μετατόπιση της G κορυφής προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, αποδίδεται και αυτή στο «δίπλωμα-ζάρωμα», στο οποίο υπόκεινται τα σωματίδια GnPs κατά την ηλεκτροαπόθεσή τους στη μεταλλική μήτρα [24].



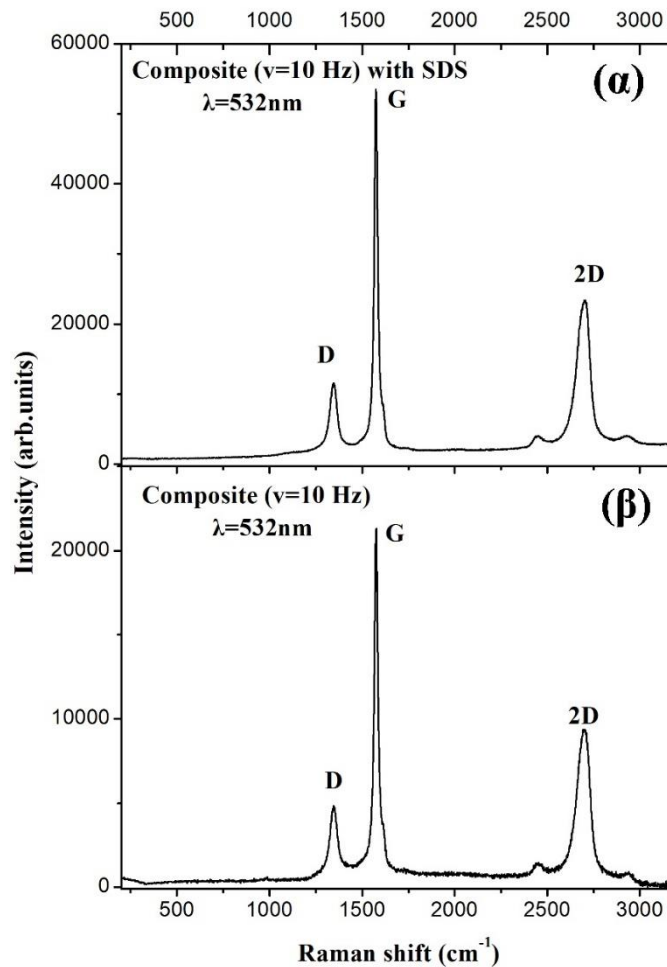


**Σχήμα 7. 11:** Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/ GnPs που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (α)  $\nu=1$  Hz, (β)  $\nu=100$  Hz απουσία SDS, για διάφορα σημεία στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Επισημαίνεται ότι, η ένταση τόσο της D όσο και της G δεν φαίνεται να αλλάζει από σημείο σε σημείο για κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα, ωστόσο το πλάτος τους παρουσιάζει μικρές μεταβολές και αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρές μεταβολές και στον λόγο των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I_D/I_G$ . Έτσι, η μέση τιμή για το σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε με την επιβολή χαμηλής συχνότητας (PC,  $\nu=1$ Hz), είναι  $0.57 \pm 0.19$ , ενώ με την επιβολή υψηλής συχνότητας ο λόγος που προκύπτει είναι  $1.75 \pm 0.2$ , επιβεβαιώνοντας ότι η επιβολή υψηλής συχνότητας οδηγεί σε μεγαλύτερη διαταραχή των GnPs.

Συγκρίνοντας τα φάσματα Raman, σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=10$  Hz), παρουσία (Σχ.7.12 (α)) και απουσία SDS (σχ.7.12(β)) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρατηρείται μια έντονη αύξηση της έντασης των

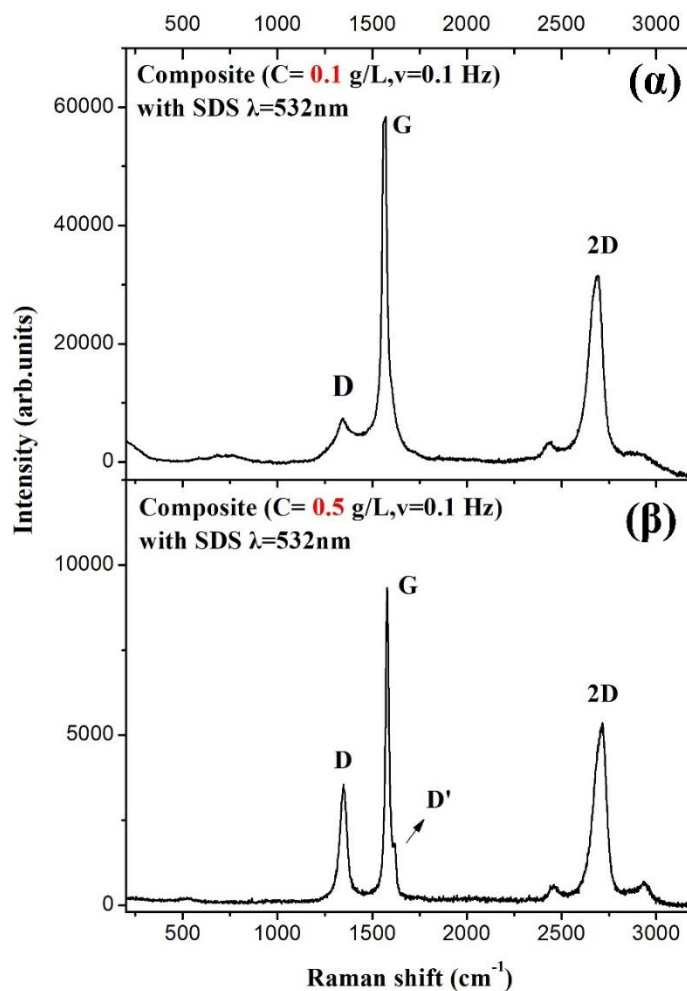
κορυφών παρουσία SDS. Ωστόσο, ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων και στις δύο περιπτώσεις, είναι περίπου  $0.49 \pm 0.01$ . Επομένως, η παρουσία του πρόσθετου SDS δεν φαίνεται να επηρεάζει τη δομή των ενσωματωμένων σωματιδίων GnPs.



**Σχήμα 7. 12:** Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC,  $\nu=10$  Hz (α) παρουσία SDS και (β) απουσία SDS.

Εξετάζοντας τα φάσματα Raman, σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες εφαρμογής ρεύματος (PC,  $\nu=0.1$  Hz), παρουσία SDS (Σχ.7.13), είναι εμφανές ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, μειώνεται η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών D και G και μειώνεται και ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων ( $I_D/I_G= 0.74\pm 0.001$ ), συγκριτικά με το απόθεμα που παρασκευάστηκε με χαμηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων ( $I_D/I_G= 1.36\pm 0.26$ ). Είναι γνωστό ότι το επίπεδο διαταραχής του γραφενίου συνδέεται με τον λόγο των εντάσεων  $I_D/I_G$  και παρουσιάζει δύο διαφορετικές συμπεριφορές: η μία με χαμηλή πυκνότητα διαταραχών όπου ο λόγος αυξάνεται συνεχώς. Αυτό συμβαίνει μέχρι το σημείο της υψηλής πυκνότητας

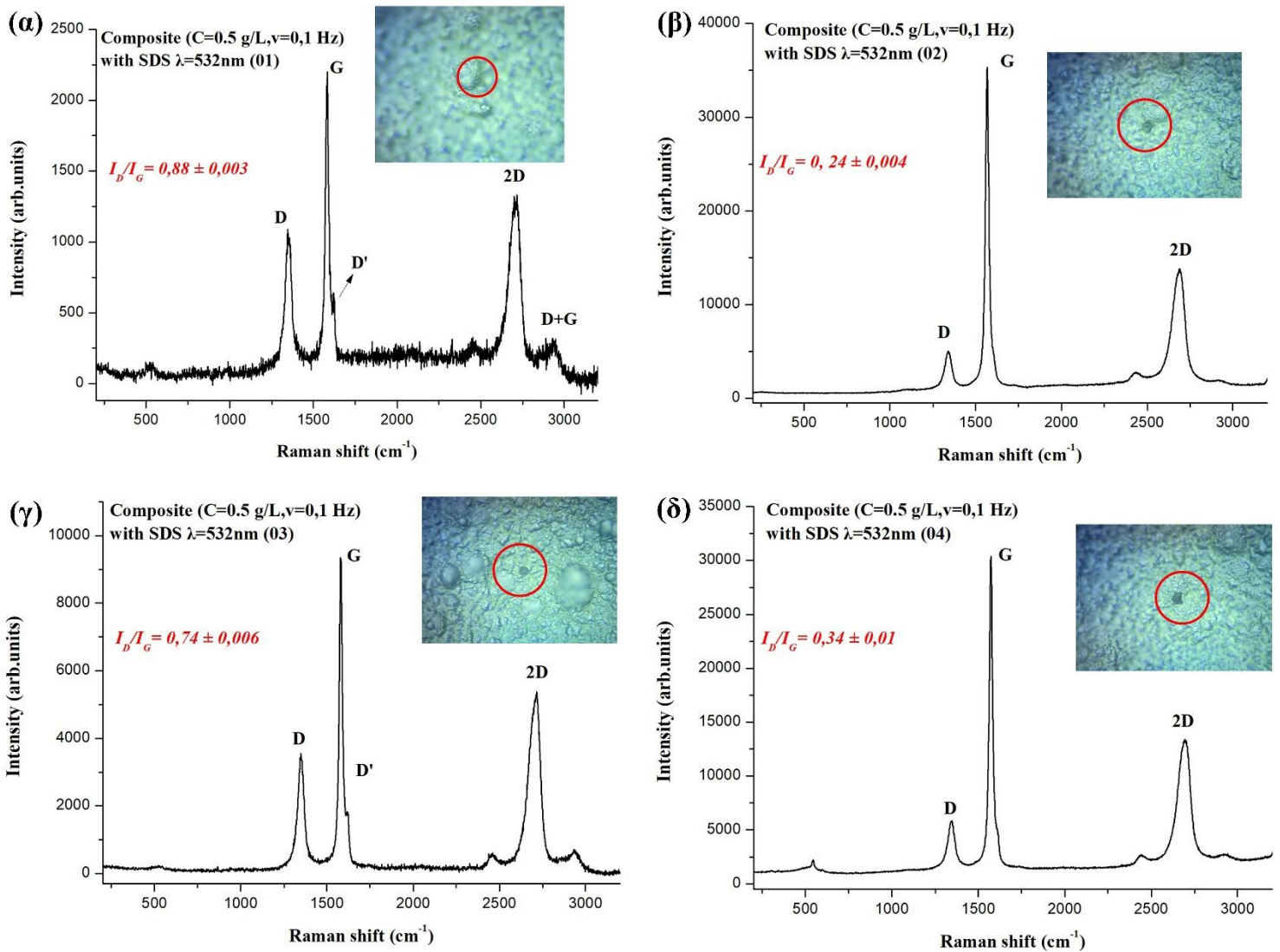
διαταραχών όπου ο λόγος αρχίζει να μειώνεται όσο η πυκνότητα των διαταραχών αυξάνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και η συνολική ένταση των κορυφών.[25], όπως παρατηρήθηκε στο 7.13 (β). Επιπροσθέτως, υψηλότερη ένταση στην D κορυφή συνδέεται με περισσότερα κέντρα πυρηνογένεσης στα όρια των κόκκων του γραφενίου [25,26] ενώ ενίσχυση της έντασης της D' με περαιτέρω αύξηση των διαταραχών του γραφενίου [27]. Ωστόσο στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ενίσχυση της έντασης της κορυφής D' συνδέεται με αυξημένο ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια του γραφενίου [28].



**Σχήμα 7. 13:** Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC,  $v=0.1$  Hz, SDS, για συγκέντρωση GnP's (α)  $C=0.1$  g/L και (β)  $C=0.5$  g/L.

Βέβαια, αξίζει να σημειωθεί ότι, στην επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων και από σημείο σε σημείο, οι εντάσεις των κορυφών D και G και επομένως ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων μπορεί να ποικίλλει, ανάλογα με τον βαθμό ενσωμάτωσης των GnP's στην μεταλλική μήτρα νικελίου. Έτσι, για τα σωματίδια εκείνα τα οποία έχουν ενσωματωθεί πλήρως στην μεταλλική μήτρα, ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων είναι

μεγαλύτερος μιας και η διαταραχή της δομής των σωματιδίων γίνεται εντονότερη ( $I_D/I_G = 0.88 \pm 0.003$  (Σχ.7.14(α)),  $I_D/I_G = 0.74 \pm 0.006$  (Σχ.7.14(γ))), σε αντίθεση με τα σωματίδια που έχουν ενσωματωθεί μερικώς και τα οποία παρουσιάζουν μικρότερη διαταραχή ( $I_D/I_G = 0.4 \pm 0.004$  (Σχ.7.14(β)),  $I_D/I_G = 0.34 \pm 0.01$  (Σχ.7.14(δ))). Επιπλέον, η αύξηση της διαταραχής των σωματιδίων με την πλήρη ενσωμάτωσή τους στη μεταλλική μήτρα συνοδεύεται με τη διακριτή παρουσία της  $D'$  κορυφής όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.14 (α), 7.14(β).



**Σχήμα 7. 14:** Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετου αποθέματος (PC,  $v=0,1$  Hz, SDS,  $C=0.5$  g/L), για διάφορα σημεία της επιφάνειας

Συμπερασματικά, η επιβολή υψηλής συχνότητας οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση των κρυσταλλικών διαταραχών/ατελειών των σωματιδίων, ενώ η διαταραχή αυτή γίνεται εντονότερη όταν αυξάνεται η συγκέντρωσή τους, τόσο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό όσο και στο σύνθετο απόθεμα. Η παρουσία πρόσθετου δε φαίνεται να επηρεάζει τη δομή των συναποτιθέμενων σωματιδίων. Παρόλα αυτά, τα σωματίδια «εντοπίζονται» στην επιφάνεια

των σύνθετων αποθεμάτων ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα, την απουσία ή παρουσία πρόσθετου και τη συγκέντρωση των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

## 7.8 Συμπεράσματα

Με την επιβολή *συνεχούς ρεύματος*, η παρουσία των σωματιδίων GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ανεξάρτητα από την τιμή της συγκέντρωσή τους ή την παρουσία και την απουσία SDS, δεν φαίνεται να επηρεάζει τον αρχικό κρυσταλλογραφικό εκλεκτικό προσανατολισμό, ο οποίος *παραμένει [100]* στα σύνθετα αποθέματα Ni/ GnPs. Σημειώνεται ότι η παρουσία των GnPs *ενισχύει την (111)* γραμμή περίθλασης. Το *μέσο μέγεθος* των κρυσταλλιτών του νικελίου *μειώνεται* στα *30nm*, αυτό όμως αποδίδεται περισσότερο στην *παρουσία SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και όχι τόσο στην παρουσία των GnPs.

Με την *επιβολή παλμικού ρεύματος* και για συγκέντρωση *GnPs 0.1 g/L*, *απουσία πρόσθετου*, παρατηρείται η ίδια ακολουθία εκλεκτικού προσανατολισμού με αύξηση της συχνότητας των παλμών, όπως και στην περίπτωση του απλού νικελίου *[100]→[211]→[110]*, με *ενίσχυση* της γραμμής περίθλασης *(111)*, η οποία συνδέεται στην ιδιαίτερη μορφολογία των GnPs πάνω στα οποία αποτίθενται οι κρύσταλλοι νικελίου. *Παρουσία SDS*, επικρατεί η ακολουθία *[100]→[R]→[211]→[111+110]* με αύξηση της συχνότητας, η *ενίσχυση της (111)* γίνεται ακόμα *εντονότερη*, ενώ *το μέσο μέγεθος* των κρυσταλλιτών του νικελίου *μειώνεται* στα *~25 nm*.

Για τιμή συγκέντρωσης των *GnPs 0.5 g/L* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, *απουσία SDS* και για τις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης ( $J=5 \text{ A/dm}^2$ ,  $\text{pH}=3.5$ ) προέκυψε *μη αποτελεσματική συναπόθεση* των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου, με αποτέλεσμα την παραγωγή επικαλύψεων με μη ομοιόμορφο πάχος. Όμως *παρουσία SDS*, βελτιώνεται η ποιότητα των σύνθετων επικαλύψεων και η δομική ακολουθία που επικρατεί με αύξηση της συχνότητας είναι *[100]→[110]*. Παρατηρείται και πάλι *ενίσχυση* της *(111)* κρυσταλλογραφικής γραμμής περίθλασης, ενώ *το μέσο μέγεθος* των κρυσταλλιτών του νικελίου *αυξάνεται* συγκριτικά με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, αλλά με χαμηλότερη συγκέντρωση GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (27 nm).

Από τη μελέτη της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων προκύπτει ότι πρόκειται για μια *συμπαγή δομή με «διογκώσεις»*, η οποία οφείλεται στις προεξοχές που σχηματίζονται από τους κρυστάλλους του νικελίου που αναπτύσσονται πάνω στα πετάλια γραφενίου. Επιπλέον, φαίνεται ότι η *επιβολή παλμικού ρεύματος* καθώς και η παρουσία SDS, οδηγούν σε *πιο ομαλή και ομοιόμορφη* κατανομή των *GnPs* στην επιφάνεια του αποθέματος. Η

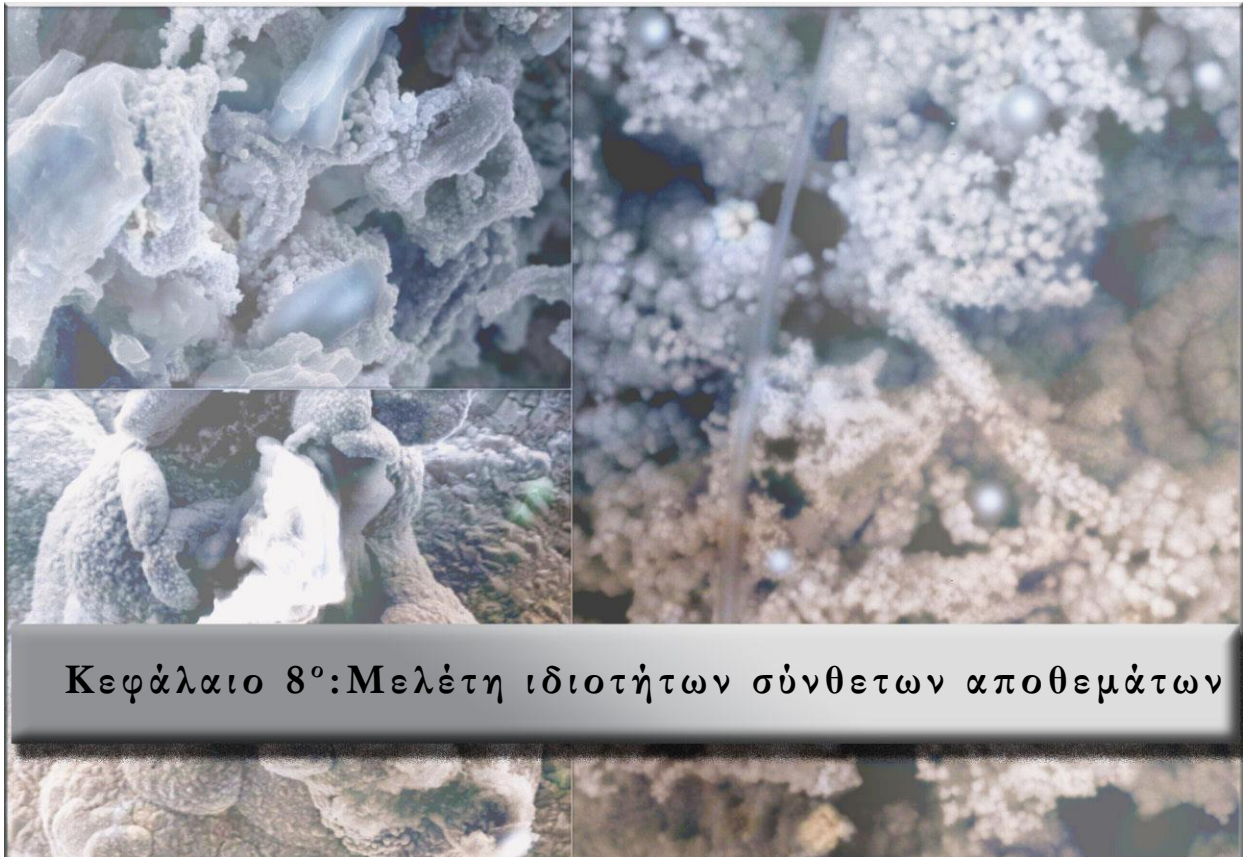
**αύξηση της συγκέντρωσης των GnP<sub>s</sub> στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δε φαίνεται να επηρεάζει τη μορφολογία των αποθεμάτων.**

Ανεξάρτητα από την απουσία ή την παρουσία SDS ή τη συγκέντρωση σωματιδίων GnP<sub>s</sub> στο λουτρό, φαίνεται η **επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας** ( $\nu=1\text{Hz}$ ) να οδηγεί σε **αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του άνθρακα** στη μεταλλική μήτρα νικελίου.

Τέλος, από τη μελέτη της επιφάνειας των αποθεμάτων με την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman προκύπτει ότι η επιβολή **υψηλής συχνότητας** συνοδεύεται από **μεγαλύτερη διαταραχή** της δομής των σωματιδίων και αποδίδεται στην αναδίπλωση - «ζάρωμα-*wrinkled sheets*» των σωματιδίων κατά την συναπόθεση με τους κρυστάλλους του νικελίου. Η διαταραχή αυτή συνοδεύεται με αυξημένο αριθμό κρυσταλλικών ατελειών του γραφενίου και γίνεται εντονότερη όταν η **συγκέντρωσή** τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και στο σύνθετο απόθεμα **αυξάνεται**. Αποδεικνύεται ότι με την τεχνική Raman μπορούν να εντοπιστούν τα GnP<sub>s</sub> στην επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων, ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού, την απουσία ή παρουσία πρόσθετου και τη συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. W. Li, A. Dichiaro, J. Bai, *Compos. Sci. Technol.*, 74 (2013); 221–227.
2. Liubov A. Belyaeva, Pauline M. G. van Deursen, Cassandra I. Barbetsea, Grégory F. Schneider, *Adv. Mater.*, 30 (2018), 1703274.
3. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, 442 (2006), 282–286.
4. C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, Rajashekhara Shabadi, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013), 1477–1483.
5. Z. Ren, N. Meng, K. Shehzad, Y. Xu, S. Qu, B. Yu, J. K. Luo, *Nanotechnology*, 26 (6) (2015), 065706.
6. B. Szeptycka, A. Gajewska-Midzialek, T. Babul, *J. Mater. Eng. Perform.*, 25 (2016), 3134–3138.
7. J. Chen, J. Li, D. Xiong, Y. He, Y. Ji, Y. Qin, *Appl. Surf. Sci.*, 36 (2016), 49–56.
8. S. Ding, T. Xiang, C. Li, Sh. Zheng, J. Wang, M. Zhang, C. Dong, W. Chan, *Mater. Design.*, 117 (2017), 280–288.
9. D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, 273 (2013), 484–490.
11. Yongsheng Liu, Ying Liu, Qian Zhang, Caili Zhang, Jian Wang, Yanxia Wu, Peide Han, Zhipeng Gao, Liping Wang, Xiaolei Wu, *Mater. Sci. Eng. A.*, 727 (2018) 133–139.
11. Ghulam Yasin, Muhammad Abubaker Khan, Muhammad Arif, Muhammad Shakeel, Tahira Mehtab Hassan, Waheed Qamar Khan, Rashid Mustafa Korai, Zaheer Abbas, Yu Zuo, *J. Alloys Compd.*, 755 (2018) 79–88.
12. Abdul Jabbar, Ghulam Yasin, Waheed Qamar Khan, M. Yousaf Anwar, Rashid Mustafa Korai, Muhammad Naeem Nizam, Ghulam Muhyodin, *RSC Adv.*, 7 (2017), 31100.
13. Santosh Singh, Suprakash Samanta, Alok Kumar Das, Rashmi R. Sahoo, *Surfaces and Interfaces* 12 (2018) 61–70.
14. H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp, *Appl. Surf. Sci.*, 359 (2015) 340–348.
15. Ziming Xue, Weining Lei, Yunqiang Wang, Haifeng Qian, Qilin Li, *Surf. Coat. Tech.*, 325 (2017) 417–428.
16. Özkan, O., Mindivan, H. Bilge, *International Journal of Science and Technology Research*, 2 (2018), (Special issue), 47–52.
17. Y. Shibuta, J.A. Elliott, *Chem. Phys. Lett.*, 538 (2012) 112–117.
18. Ghulam Yasin, Muhammad Arif, Muhammad Naeem Nizam, Muhammad Shakeel, Muhammad Abubaker Khan, Waheed Qamar Khan, Tahira Mehtab Hassan, Zaheer Abbas, Iman Farahbakhsh f and Yu Zuo, *RSC Adv.*, 8 (2018), 20039–20047.
19. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 144: 7 (1997), L201–L202.
20. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
21. Xin Yu, Ruiyu Zhang, Gan Cui, Zili Li, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 4754 – 4768.
22. Chokkakula L. P. Pavithra, Bulusu V. Sarada, Koteswararao V. Rajulapati, Tata N. Rao, G. Sundararajan, *Sci. Rep.-UK*, 4(1) (2014).
23. Guan Chen Lu, Xiaoliang Shi, Xiyao Liu, Hongyan Zhou, Yuan Chen, Zhenyu Yang, Yuchun Huang, *Wear* 428–429 (2019) 417–429.
24. Gongsheng Song, Sishi Li, Gang Liu, Qiang Fu, Chunxu Pan, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) (11) D501–D510.
25. Qingkai Yu, Luis A. Jauregui, Wei Wu, Robert Colby, Jifa Tian, Zhihua Su, Helin Cao, Zhihong Liu, Deepak Pandey, Dongguang Wei, Ting Fung Chung, Peng Peng, Nathan P. Guisinger, Eric A. Stach, Jiming Bao, Shin-Shem Pei, Yong P. Chen, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 443–449.
26. Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao, Yong P. Chen, *Raman spectroscopy of graphene and related materials. New developments in photon and materials research*, 1 (2013), 1–20, Chapter 19.
27. Axel Eckmann, Alexandre Felten, Artem Mishchenko, Liam Britnell, Ralph Krupke, Kostya S. Novoselov, Cinzia Casiraghi, *Nano Lett.* 12(2012) 8, 3925–3930.
28. Arpith Siddaiah, Pankaj Kumar, Artie Henderson, Manoranjan Misra, Pradeep L. Menezes, *Lubricants* (2019), 7, 87.





### 8.1 Μελέτη τραχύτητας επιφάνειας

Η τραχύτητα  $S_a$  αλλά και ο δείκτης της ασυμμετρίας της επιφάνειας  $S_{sk}$ , ο δείκτης δηλαδή κατανομής του προφίλ της τραχύτητας, μελετήθηκαν για όλα τα αποθέματα, απλά και σύνθετα, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος (PC), συχνότητας  $\nu=100$  Hz τόσο απουσίας, όσο και παρουσίας SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Για κάθε δείγμα, ελήφθησαν τουλάχιστον τρεις μετρήσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8.1.

**Πίνακας 8. 1:** Μετρήσεις τραχύτητας και δείκτης ασυμμετρίας επιφάνειας απλών και σύνθετων αποθεμάτων, που παρασκευάστηκαν απουσίας και παρουσίας SDS (PC,  $\nu=100$  Hz).

| Είδος αποθέματος                   | Τραχύτητα $S_a$ ( $\mu\text{m}$ ) |              | Δείκτης ασυμμετρίας $S_{sk}$ |              |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
|                                    | Απουσία SDS                       | Παρουσία SDS | Απουσία SDS                  | Παρουσία SDS |
| Pure Ni                            | 1.27±0.3                          | 0.32±0.02    | -8.69±0.9                    | 0.97±0.3     |
| Ni/MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 17.42±0.8                         | 17.74±1.13   | -0.85±0.1                    | -0.65±0.2    |
| Ni/ MWCNTs-SiC                     | 4.46±0.2                          | 9.22 ±0.3    | 1.25±0.4                     | 0.14±0.1     |
| Ni/ GnPs (0.1 $\text{gL}^{-1}$ )   | 4.27±0.5                          | 2.91±0.1     | 3.27±0.8                     | 1.59±0.3     |
| Ni/ GnPs (0.5 $\text{gL}^{-1}$ )   | -                                 | 0.76±0.1     | -                            | 2.32±0.2     |

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όταν ο δείκτης της ασυμμετρίας λαμβάνει τιμές  $S_{sk}<0$ , τότε επικρατούν μορφολογικά οι «κοιλάδες», ενώ όταν λαμβάνει τιμές  $S_{sk}>0$ , σχετίζεται με την επικράτηση των «κορυφών». Όταν υπάρχει συμμετρική ή ομοιόμορφη κατανομή των «κοιλάδων» και των «κορυφών», ο δείκτης λαμβάνει τιμές κοντά στο ( $S_{sk}\approx 0$ ) και συνδέεται με υπερ-υδροφοβικές επιφάνειες [1,2].

Έτσι, για την περίπτωση του απλού νικελίου, απουσία SDS, η τραχύτητα της επιφάνειας υπολογίστηκε  $S_a\approx 1.27$   $\mu\text{m}$  (Σχ.8.1 (α)), παρουσία όμως των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  λαμβάνει τη μέγιστη τιμή  $S_a\approx 17.42$   $\mu\text{m}$  (Σχ.8.1 (β)). Η τιμή αυτή είναι αναμενόμενη, μιας και από τη μελέτη της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσία αυτού του τύπου των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, είχε προκύψει το συμπέρασμα πως πρόκειται για μια ανοικτού τύπου, πορώδη δομή (βλ. παρ.5.6)

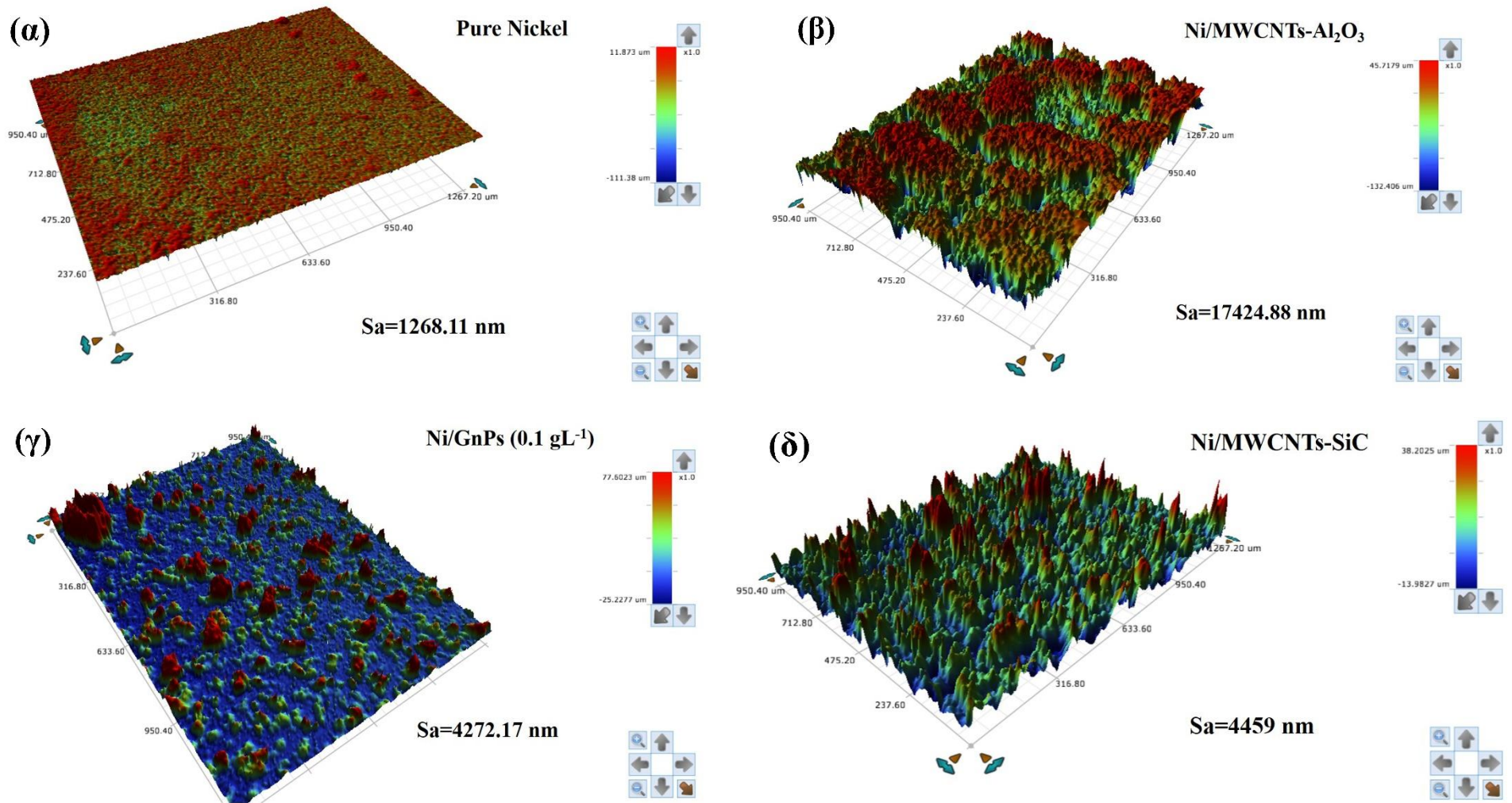
Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, είχε ως αποτέλεσμα μια συμπαγή δομή και επομένως η τραχύτητα της επιφάνειας σε αυτή την περίπτωση είναι  $S_a \approx 4.46 \mu\text{m}$  (Σχ.8.1 (δ)).

Τέλος, για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs η τραχύτητα της επιφάνειας  $S_a \approx 4.27 \mu\text{m}$  (Σχ.8.1 (δ))

Ωστόσο, η παρουσία του πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, μειώνει όπως αναμένεται, τις τιμές της τραχύτητας αλλά και του δείκτη ασυμμετρίας τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων (Πιν. 8.1).

Έτσι, η μείωση της τιμής της τραχύτητας της επιφάνειας είναι έντονη τόσο για την περίπτωση του απλού αποθέματος νικελίου (Σχ.8.2 (α)), όσο και για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ GnPs (Σχ.8.2 (γ),(δ)).

Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχ.8.2 (β)) η τιμή της τραχύτητας της επιφάνειας παραμένει σχεδόν αμετάβλητη γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ιδιαίτερη μορφολογία αυτών των αποθεμάτων, μιας και αυτή η ανοικτού τύπου δομή παραμένει ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία του πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Για την περίπτωση των Ni/MWCNTs-SiC (Σχ.8.2 (ε)) η τιμή της τραχύτητας αυξάνεται μιας και το ποσοστό των αποτιθέμενων σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα αυξάνεται από  $C \approx 2.75 \text{ wt}\%$  στα  $C \approx 5.98 \text{ wt}\%$ . Όμως, η παρουσία του SDS έχει ως αποτέλεσμα μια πιο ομοιόμορφη επιφάνεια όπως διαπιστώνεται και από την έντονη μείωση του δείκτη ασυμμετρίας και για τις δύο περιπτώσεις.

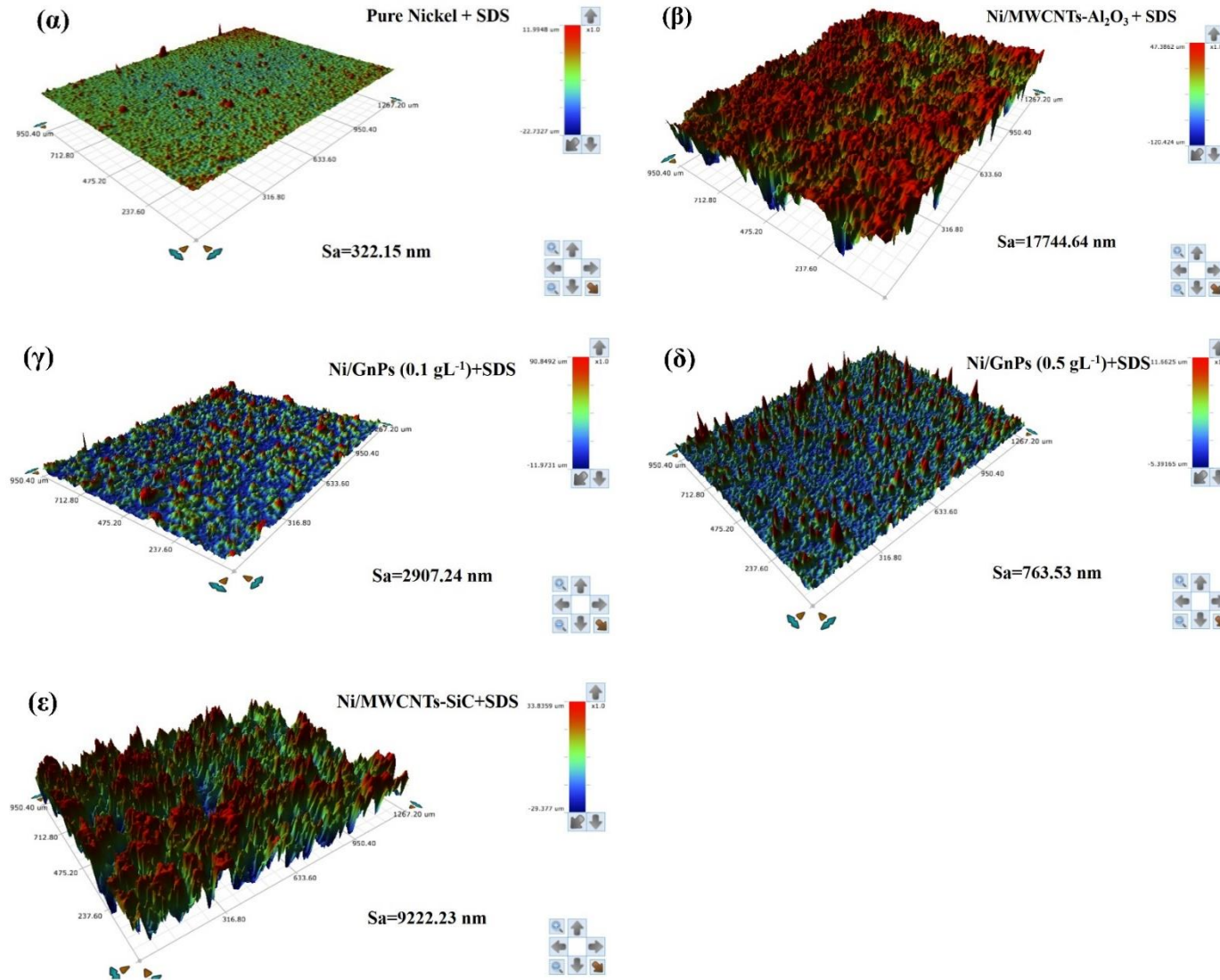


**Σχήμα 8. 1:** Εικόνες επιφάνειας (α) απλού αποθέματος Ni, (β) Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (γ) Ni/GnP<sub>s</sub> (0.1gL<sup>-1</sup>) και (δ) Ni/MWCNTs-SiC, τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (ν=100 Hz), απουσία SDS.

### 8.1.1 Συμπεράσματα μελέτης τραχύτητας επιφάνειας

Γενικά, η παρουσία τόσο των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs-SiC όσο και των *GnP*s απουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αυξάνει τις τιμές της τραχύτητας των αποθεμάτων συγκριτικά με τα αποθέματα απλού νικελίου. Ιδιαίτερα για την περίπτωση των Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η τιμή της τραχύτητας είναι υψηλή και αποδίδεται στην ανοικτού τύπου πορώδη δομή.

Η παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, μειώνει αισθητά τις τιμές της τραχύτητας και του δείκτη ασυμμετρίας με εξάιρεση τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία υβριδικών σωματιδίων, για τα οποία οι τιμές της τραχύτητας παραμένουν υψηλές, ωστόσο τα αποθέματα παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη μορφολογία, δεδομένου ότι ο δείκτης ασυμμετρίας προσεγγίζει το μηδέν.



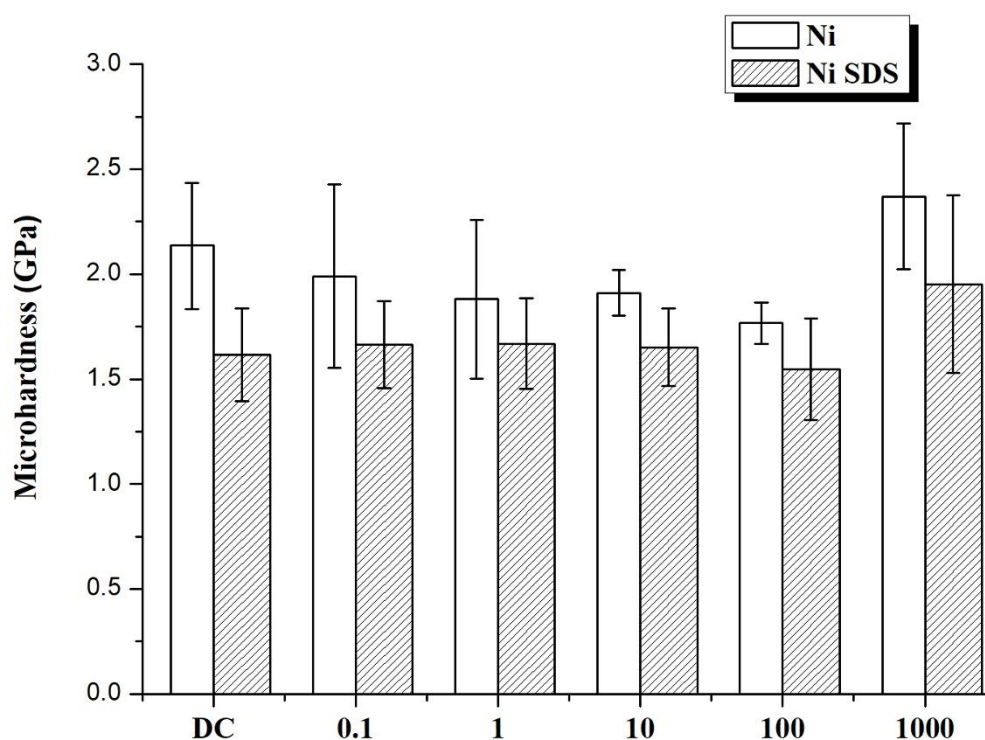
**Σχήμα 8. 2:** Εικόνες επιφάνειας (α) απλού αποθέματος Ni, (β) Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (γ) Ni/GnP<sub>s</sub> (0.1gL<sup>-1</sup>), (δ) Ni/GnP<sub>s</sub> (0.5gL<sup>-1</sup>) και (ε) Ni/MWCNTs-SiC, τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσία SDS.:

## 8.2 Μικροσκληρότητα

### 8.2.1 Μικροσκληρότητα απλών αποθεμάτων Ni

Η συσχέτιση της μεταβολής της δομής της μεταλλικής μήτρας, η οποία προκαλείται είτε από τις παραμέτρους του επιβαλλόμενου ρεύματος [3,4] είτε και από την ενσωμάτωση σωματιδίων [5-7] στη μεταλλική μήτρα, με τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων, έχει προκαλέσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον [8,9].

Αρχικά μελετήθηκε η μικροσκληρότητα των απλών επικαλύψεων νικελίου, τόσο απουσία όσο και παρουσία του πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Για τη λήψη των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε «εισαγωγέας» διαμαντιού Vickers, με φορτίο 50 g (490 mN) και χρόνο παραμονής 15 s και πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον δέκα μετρήσεις στην επιφάνεια κάθε αποθέματος.



**Σχήμα 8. 3:** Μετρήσεις μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος για αποθέματα: Ni (λευκό χρώμα) και Ni παρουσία SDS (λευκό-γραμμοσκιασμένο χρώμα).

Από το διάγραμμα της μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (Σχ.8.3), προκύπτει ότι η παρουσία του πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν ευνοεί την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας. Η μείωση του μέσου μεγέθους των

κρυσταλλιτών του νικελίου παρουσία SDS, δεν φαίνεται να έχει αποτέλεσμα να επιφέρει σημαντική μεταβολή στις τιμές της μικροσκληρότητας (Πιν.8.2)

Όμως, με την επιβολή PC υψηλής συχνότητας  $\nu=1000$  Hz, οι τιμές της μικροσκληρότητας αυξάνουν στα 2.4 GPa για την περίπτωση του απλού Ni και στα 2 GPa, παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Εξάλλου, οι επικαλύψεις αυτές είναι και οι πιο μικροκρυσταλλικές (~24 nm) (βλ. Πιν.8.3).

**Πίνακας 8. 2:** Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, απλών και αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC, απουσία και παρουσία SDS.

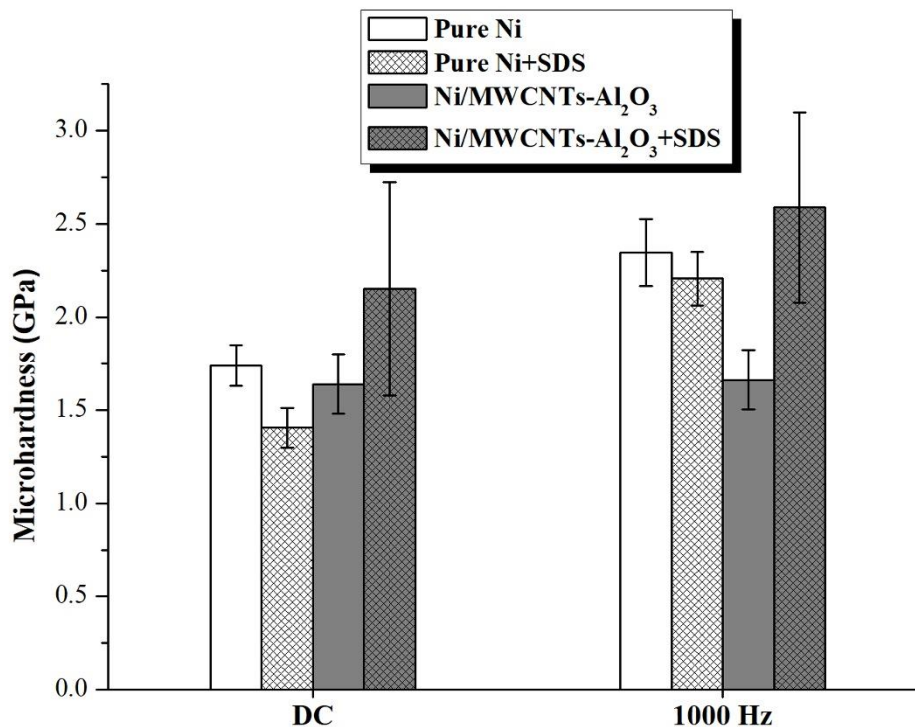
| Είδος αποθέματος | Τύπος επιβαλλόμενου ρεύματος                                 |  |  |  |  |  |
|------------------|--|--|--|--|--|--|
|                  | DC   | 0.1 Hz   | 1Hz  | 10 Hz  | 100 Hz   | 1000 Hz                                |
| Ni               | [100]<br>$RTC_{(100)}=97\%$ ,<br>38 nm                       | [100]<br>$RTC_{(100)}=99\%$ ,<br>36 nm   | [100]<br>$RTC_{(100)}=99\%$ ,<br>36 nm   | [211]<br>$RTC_{(111)}=37\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=46\%$<br>30 nm | [211]<br>$RTC_{(111)}=41\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=29\%$<br>34 nm | [110]<br>$RTC_{(110)}=95\%$ ,<br>24 nm |
| Ni +SDS          | [211]<br>$RTC_{(111)}=43\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=35\%$<br>29 nm | [211+100]<br>$RTC_{(111)}=34\%$ ,<br>$RTC_{(100)}=23\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=40\%$<br>32 nm | [211+100]<br>$RTC_{(111)}=31\%$ ,<br>$RTC_{(100)}=38\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=29\%$<br>32 nm | [211]<br>$RTC_{(111)}=34\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=42\%$<br>29 nm | [211]<br>$RTC_{(111)}=28\%$ ,<br>$RTC_{(311)}=53\%$<br>29 nm | [110]<br>$RTC_{(110)}=98\%$ ,<br>25 nm |

### 8.2.2 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$

Λόγω της αυξημένης τραχύτητας και της ιδιαίτερης μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$ , δεν κατέστη δυνατή η λήψη αξιόπιστων μετρήσεων μικροσκληρότητας από την επιφάνεια. Ως εναλλακτική μέθοδος, επιλέχθηκε η μέτρηση της μικροσκληρότητας σε κάθετη τομή. Επομένως, μελετήθηκαν απλά και σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς και παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz), παρουσία και απουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Σχ.8.4).

Από το διάγραμμα της μικροσκληρότητας και για την περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου, φαίνεται, ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος, υψηλής συχνότητας, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικροσκληρότητας από τα 1.7 GPa στα 2.4 GPa. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με την επιβολή παλμικού ρεύματος ( $\nu=1000$  Hz), επικρατεί ο [110] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, ο οποίος είναι πιο μικρο-κρυσταλλικός από τον [100], με το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των απλών αποθεμάτων του νικελίου, να

μειώνεται από τα 38nm στα 24nm, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.3. Επομένως, η αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας είναι αναμενόμενη.



**Σχήμα 8. 4:** Διάγραμμα μικροσκληρότητας (GPa) σε κάθετη τομή απλών αποθεμάτων Ni (λευκό χρώμα), απλών αποθεμάτων Ni παρουσία SDS (λευκό, γραμμοσκιασμένο χρώμα), σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γκρι χρώμα) και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσία SDS (γκρι γραμμοσκιασμένο χρώμα), σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος.

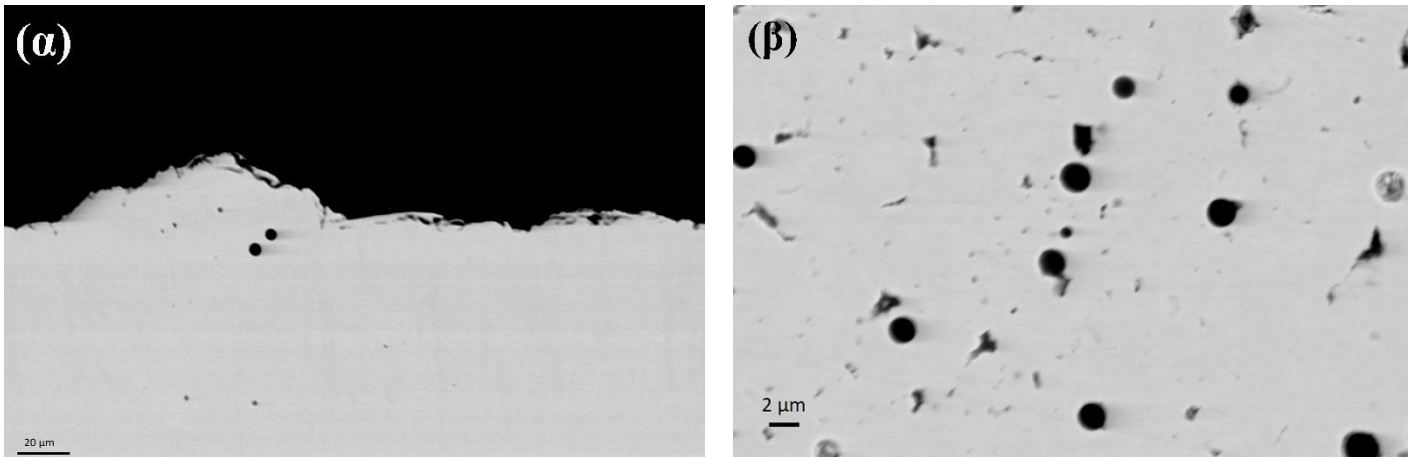
Η παρουσία όμως του SDS, στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου, δεν οδηγεί σε μεταβολή της τιμής της μικροσκληρότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος και παρά το γεγονός ότι η παρουσία του SDS οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

**Πίνακας 8. 3:** Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$  και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, απλών και σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC ( $\nu=1000$  Hz), απουσία και παρουσία SDS.

| Είδος αποθέματος                               | DC  |                                | PC ( $\nu=1000$ Hz)                         |                               |
|--|---|--------------------------------|---|-------------------------------|
|  | Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός     | Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) | Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός | Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών(nm) |
| Pure Ni  | [100], $RTC_{(100)}=97\%$                       | 38                             | [110], $RTC_{(110)}=95\%$                   | 24                            |
| Pure Ni + SDS                                  | [211], $RTC_{(111)}=43\%$<br>$RTC_{(311)}=35\%$ | 29                             | [110], $RTC_{(110)}=98\%$                   | 25                            |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | [100], $RTC_{(100)}=92\%$                       | 33                             | [R]   | 22                            |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SDS | [R]   | 26                             | [R]   | 21                            |



Επιπλέον, ούτε η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, φαίνεται να μεταβάλλει τις τιμές της μικροσκληρότητας συγκριτικά με αυτές των απλών αποθεμάτων νικελίου. Επομένως, απουσία SDS, η κακή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα καθώς και η πιθανή συσσωμάτωσή τους, δεν ευνοούν την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας, όπως έχει ήδη επισημανθεί από τους Carpenter et al. [10] (Εικ.8.1(α)).



**Εικόνα 8. 1:** Εικόνες SEM κάθετης τομής σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=1000$  Hz) (α) απουσία SDS και (β) παρουσία SDS.

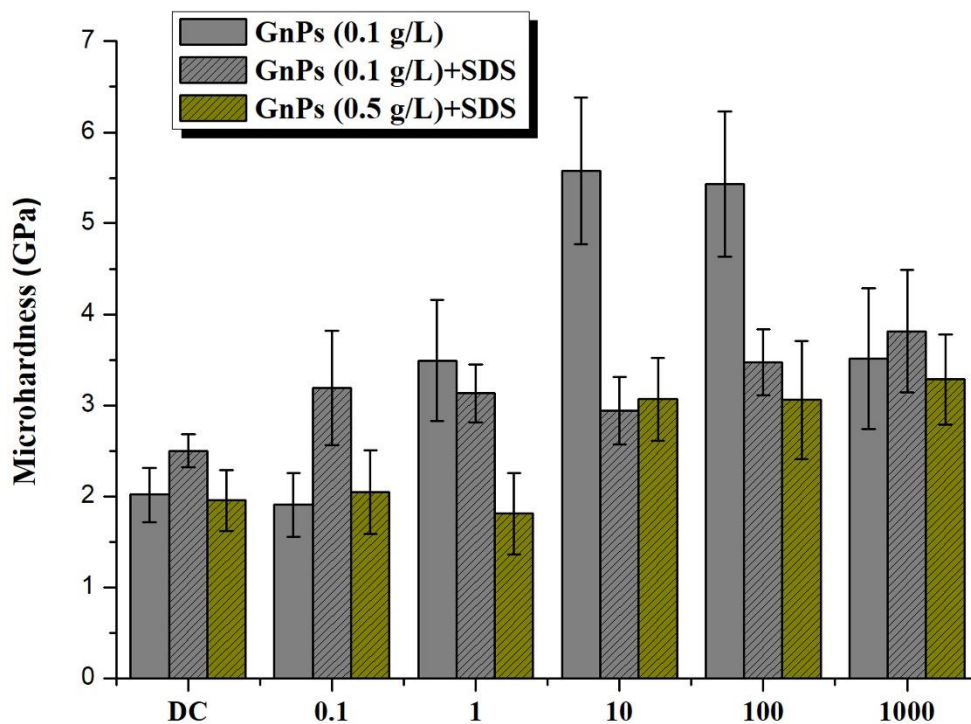
Η ταυτόχρονη παρουσία των υβριδικών σωματιδίων με το πρόσθετο SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την επιβολή παλμικού ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα καθώς και την αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων (Εικ.8.1 (β)). Από τις μετρήσεις EDX-mapping που έγιναν στην κάθετη τομή των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC, προέκυψε ότι, παρουσία SDS, το ποσοστό ενσωμάτωσης των υβριδικών σωματιδίων ήταν ~4% wt. σε σχέση με το ~3% wt, στην περίπτωση απουσίας του SDS. Λαμβάνοντας υπ' όψη όλα τα παραπάνω, η αύξηση της μικροσκληρότητας είναι αναμενόμενη.

### 8.2.3 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnP<sub>s</sub>

Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnP<sub>s</sub>, τόσο η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων όσο και οι χαμηλές τιμές τραχύτητας, σε σύγκριση με τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, κατέστησαν δυνατή τη λήψη μετρήσεων μικροσκληρότητας από την επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων. Για τη λήψη των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε «εισαγωγέας»

διαμαντιού Vickers, με φορτίο 100 g (980 mN) και χρόνο παραμονής 15 s και πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον δέκα μετρήσεις στην επιφάνεια κάθε αποθέματος.

Από το διάγραμμα μετρήσεων μικροσκληρότητας (GPa), σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (Σχ.8.5), προκύπτει αρχικά ότι η παρουσία των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, σε συνδυασμό με την επιβολή παλμικού ρεύματος, αυξάνει εν γένει τις τιμές της μικροσκληρότητας.



**Σχήμα 8. 5:** Μετρήσεις μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος για αποθέματα: Ni/GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) (γκρι χρώμα), Ni/GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) παρουσία SDS (γκρι-γραμμοσκιασμένο χρώμα) και Ni/GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) (κίτρινο-γραμμοσκιασμένο χρώμα).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σύνθετα αποθέματα Ni/GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) τα οποία παρασκευάστηκαν, απουσία SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος μεσαίων ή και υψηλών τιμών συχνότητας ( $\nu=10$  και  $100 \text{ Hz}$ ). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.4, τα εν λόγω αποθέματα παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης των GnPs στην μεταλλική μήτρα Ni ( από  $7.14\% \text{ wt.}$  έως  $8.89\% \text{ wt.}$ ) και σε συνδυασμό με τις τιμές του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου αλλά και τον αντίστοιχο επικρατών προσανατολισμό, τα αποθέματα αυτά παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας ( $\sim 5.5 \text{ GPa}$ ).

Μελετώντας τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς ρεύματος, γίνεται εμφανής ο ρόλος της ποιότητας του επικρατούντος προσανατολισμού (βλ.Σχ.7.3 (β)). Έτσι, παρά το γεγονός ότι όλα τα αποθέματα έχουν επικρατών προσανατολισμό [100], ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού για την περίπτωση Ni/GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) παρουσία SDS, είναι  $RTC_{(100)}=67\%$  (Πιν.8.4), υπονοώντας την παρεμπόδιση της ελεύθερης ανάπτυξης των κρυστάλλων του νικελίου, με αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου και ως συνεπακόλουθο μια αύξηση της τιμής της μικροσκληρότητας, σε σύγκριση με τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες επιβαλλόμενου ρεύματος.

Τέλος, συγκρίνοντας τις τιμές της μικροσκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) +SDS, τη μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας παρουσιάζει το απόθεμα που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC,  $\nu=1000 \text{ Hz}$ . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στον επικρατών κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [110], ο οποίος είναι μικροκρυσταλλικός (26 nm), αλλά και στο υψηλό ποσοστό ενσωμάτωσης των GnPs στη μεταλλική μήτρα του Ni (5.36% wt.) [11,12].

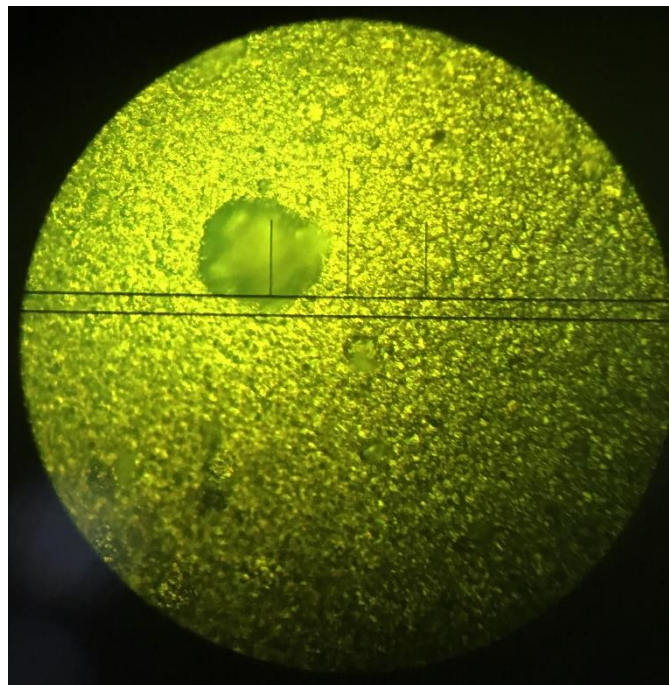
**Πίνακας 8. 4:** Επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC(hkl)$ , μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) και ποσοστό ενσωμάτωσης GnPs, σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs ( $0.1, 0.5 \text{ gL}^{-1}$ ), που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC, απουσία και παρουσία SDS.

| Είδος αποθέματος                       | Τύπος επιβαλλόμενου ρεύματος                       |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|
|  | DC   | 0.1 Hz   | 1Hz  | 10 Hz  | 100 Hz   | 1000 Hz  |
| Ni/GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ )      | [100]<br>$RTC_{(100)}=88\%$<br>34 nm<br>4.8 % wt.  | [100]<br>$RTC_{(100)}=89\%$<br>43 nm<br>8.32 % wt. | [100]<br>$RTC_{(100)}=78\%$<br>35 nm<br>8.96 % wt.                       | [211]<br>$RTC_{(111)}=36\%$<br>$RTC_{(311)}=31\%$<br>31 nm<br>8.89 % wt. | [211]<br>$RTC_{(111)}=32\%$<br>$RTC_{(311)}=34\%$<br>30 nm<br>7.14 % wt. | [110]<br>$RTC_{(110)}=88\%$<br>27 nm<br>2.42 % wt.                           |
| Ni/GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) +SDS | [100]<br>$RTC_{(100)}=67\%$<br>30 nm<br>2.74 % wt. | [R]<br>35 nm<br>4.73 % wt.                         | [211]<br>$RTC_{(111)}=33\%$<br>$RTC_{(311)}=44\%$<br>29 nm<br>5.84 % wt. | [211]<br>$RTC_{(111)}=32\%$<br>$RTC_{(311)}=50\%$<br>30 nm<br>3.65 % wt. | [211]<br>$RTC_{(111)}=40\%$<br>$RTC_{(311)}=34\%$<br>28 nm<br>5.65 % wt. | [111+110]<br>$RTC_{(111)}=22\%$<br>$RTC_{(110)}=52\%$<br>25 nm<br>2.14 % wt. |
| Ni/GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) +SDS | [100]<br>$RTC_{(100)}=94\%$<br>31 nm<br>5 % wt.    | [100]<br>$RTC_{(100)}=96\%$<br>30 nm<br>2.96 % wt. | [100]<br>$RTC_{(100)}=98\%$<br>45 nm<br>5.64 % wt.                       | [100]<br>$RTC_{(100)}=66\%$<br>30 nm<br>4.44 % wt.                       | [100]<br>$RTC_{(100)}=84\%$<br>34 nm<br>5.67 % wt.                       | [110]<br>$RTC_{(110)}=94\%$<br>26 nm<br>5.36 % wt.                           |

Η μείωση των τιμών της μικροσκληρότητας που παρατηρήθηκε για τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε συνδυασμό

με τα μειωμένα ποσοστά συναπόθεσης των GnPs στη μεταλλική μήτρα του νικελίου, μπορεί να αποδοθεί ως εξής: η παρουσία του SDS προκαλεί μείωση της διαβροχής των σωματιδίων GnPs και εξασθένηση των δεσμών διεπαφής μεταξύ της μεταλλικής μήτρας και των σωματιδίων, δεδομένου ότι αυξάνει τη διεπιφανειακή τάση δημιουργώντας μια διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια. [11,12].

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα εξεταζόμενα αποθέματα, υπήρχαν περιοχές όπου οι τιμές της μικροσκληρότητας ήταν ιδιαίτερα υψηλές ( $\approx 22$  GPa). Αυτές οι περιοχές εντοπίζονται κοντά σε «διογκώσεις» οι οποίες, από την εικόνα του οπτικού μικροσκοπίου και σε συνδυασμό με την ιδιαίτερη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων, όπως αυτή παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 7 (Εν.7.6), διαπιστώνεται ότι πρόκειται για τις «διογκώσεις» που σχηματίζουν οι κρύσταλλοι του νικελίου όταν αναπτύσσονται γύρω από τα νανοπετάλια του γραφενίου (Εικ.8.2). Παρ' όλα αυτά, ο αριθμός αυτού του είδους των μετρήσεων δεν ήταν ικανοποιητικός και τελικά οι τιμές αυτές δεν ελήφθησαν υπ' όψη στον τελικό υπολογισμό της μέσης τιμής της μικροσκληρότητας της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων.



**Εικόνα 8. 2:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) +SDS, το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=1000 \text{ Hz}$ ).

### 8.2.4 Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC

Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC, τα οποία παρασκευάστηκαν τόσο με την επιβολή DC και με την επιβολή PC, παρουσία ή απουσία SDS από το ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι τιμές της τραχύτητας αλλά και η ιδιαίτερη μορφολογία των αποθεμάτων όπως αυτή παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6, δεν επέτρεψαν την συστηματική μελέτη της μικροσκληρότητάς τους.

Ωστόσο, ελήφθησαν μετρήσεις από την επιφάνεια ορισμένων δειγμάτων, τα οποία παρασκευάστηκαν απουσία SDS. Για τη λήψη των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε «εισαγωγέας» διαμαντιού Vickers, με φορτίο 300 g (2940 mN) και χρόνο παραμονής 15 s και πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον δέκα μετρήσεις κατά μήκος της διατομής κάθε αποθέματος.

**Πίνακας 8. 5:** Τιμές μικροσκληρότητας, επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού  $RTC_{(hkl)}$ , μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) και ποσοστό ενσωμάτωσης MWCNTs-SiC, σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNTs-SiC, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC και PC ( $\nu=1, 1000$  Hz), απουσία SDS.

| Τύπος επιβαλλόμενου ρεύματος | Χαρακτηριστικά αποθέματος                             | Μικροσκληρότητα (GPa) |
|------------------------------|---|-----------------------|
| DC                           | [100]<br>$RTC_{(100)}=84\%$<br>30 nm<br>2.73 % wt.    | $2.73 \pm 0.77$       |
| PC, $\nu=1$ Hz               | [100]<br>$RTC_{(100)}=93\%$<br>48.66 nm<br>3.21 % wt. | $4.41 \pm 0.71$       |
| PC, $\nu=1000$ Hz            | [R]<br>30 nm<br>2.29 % wt.                            | $4.97 \pm 1.31$       |

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.5, φαίνεται μια σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας, σχεδόν διπλασιασμός, σε σύγκριση με τις τιμές που ελήφθησαν από τα απλά αποθέματα νικελίου, απουσία ή παρουσία SDS (βλ. Σχ.8.3) Ιδιαίτερα, στην περίπτωση εφαρμογής PC υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz), η μικροσκληρότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή, αφού, παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει μεταβολή στο ποσοστό ενσωμάτωσης ή το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου, η

μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας του αποθέματος είχε δείξει μια καλύτερη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως και στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs, έτσι και στην περίπτωση των Ni/MWCNTs-SiC υπήρχαν σημεία της επιφάνειας όπου οι τιμές της μικροσκληρότητας έφταναν τα 45 GPa. Τα σημεία αυτά βρίσκονται κοντά σε διογκώσεις οι οποίες οφείλονται σε συσσωματώσεις των υβριδικών σωματιδίων και ως εκ τούτου οι τιμές αυτές δεν συμπεριλήφθηκαν τελικά στον υπολογισμό της μέσης τιμής της μικροσκληρότητας.

### 8.2.5 Συμπεράσματα μελέτης μικροσκληρότητας

Από τη μελέτη της μικροσκληρότητας των απλών αποθεμάτων Ni σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος και την τιμή της συχνότητας, παρουσία ή απουσία SDS, προκύπτει ότι η επιβολή PC υψηλής συχνότητας  $\nu=1000$  Hz συνοδεύεται με τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας, οι οποίες αποδίδονται στην επικράτηση του μικροκρυσταλλικού προσανατολισμού [110]. Η παρουσία του πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν ευνοεί την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος.

Λόγω της αυξημένης τραχύτητας και της ιδιαίτερης μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, δεν κατέστη δυνατή η λήψη αξιόπιστων μετρήσεων μικροσκληρότητας από την επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων. Ως εναλλακτική μέθοδος, επιλέχθηκε η μέτρηση της μικροσκληρότητας σε κάθετη τομή. Έτσι, απουσία SDS, η κακή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα καθώς και η πιθανή συσσωμάτωσή τους, δεν ευνοούν την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας. Αντίθετα, η ταυτόχρονη παρουσία των υβριδικών σωματιδίων με το πρόσθετο SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την επιβολή παλμικού ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα καθώς και την αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων και επομένως την αύξηση της μικροσκληρότητας.

Μελετώντας τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων *Ni/GnPs*, προκύπτει ότι η παρουσία των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, σε συνδυασμό με την επιβολή PC, αυξάνει εν γένει τις τιμές της μικροσκληρότητας. Ωστόσο τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας εμφανίζουν τα σύνθετα αποθέματα *Ni/GnPs (0.1 gL<sup>-1</sup>)* τα οποία παρασκευάστηκαν, απουσία SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος μεσαίων ή και υψηλών τιμών συχνότητας ( $\nu=10$

και 100 Hz) και το οποίο αποδίδεται στα ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης των GnPs (~9% wt.).

Τέλος, για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων *Ni/MWCNTs-SiC*, οι ενδεικτικές μετρήσεις που έγιναν στην επιφάνεια έδειξαν αύξηση της μικροσκληρότητας. Ιδιαίτερα, στην περίπτωση εφαρμογής PC υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz), η μικροσκληρότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή η οποία καλύτερη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος.

### 8.3 Τριβολογική μελέτη απλών και σύνθετων αποθεμάτων Νικελίου

Η μελέτη αντίστασης στην τριβή ολίσθησης των σύνθετων και απλών αποθεμάτων, που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, δηλαδή με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσία ή απουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Πιν. 8.6), πραγματοποιήθηκε με συσκευή ball-on disc (CSM), απουσία λιπαντικού μέσου, όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4.

**Πίνακας 8. 6:** Απλά και σύνθετα αποθέματα που χρησιμοποιήθηκαν για την τριβολογική μελέτη μαζί με κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών) και τραχύτητα επιφάνειας, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσία και απουσία SDS.

| Είδος αποθέματος                              | RTC <sub>(hkl)</sub> (%) |             | Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός | Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) | Τραχύτητα ( $\mu\text{m}$ ) |
|---|--------------------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|   | hkl                      | RTC         |                                   |                           |                             |
| Pure Ni                                       | (111)+(311)              | 41%,29%     | [211]                             | 33.65                     | 1.27                        |
| Pure Ni+SDS                                   | (111)+(311)              | 28%,53%     | [211]                             | 29.32                     | 0.32                        |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | (111),(200),(220),(311)  | $\leq 25\%$ | [R]                               | 29.1                      | 17.42                       |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SDS | (111),(200),(220),(311)  | $\leq 25\%$ | [R]                               | 20.15                     | 17.74                       |
| Ni/MWCNTs-SiC                                 | (111),(200),(220),(311)  | $\leq 25\%$ | [R]                               | 29.26                     | 4.46                        |
| Ni/MWCNTs-SiC+SDS                             | (111),(200),(220),(311)  | $\leq 25\%$ | [R]                               | 22.29                     | 9.22                        |
| Ni/ GnPs (0.1 gL <sup>-1</sup> )              | (111)+(311)              | 32%,34%     | [211]                             | 29.85                     | 4.27                        |
| Ni/ GnPs (0.1 gL <sup>-1</sup> ) +SDS         | (111)+(311)              | 40%,34%     | [211]                             | 28.44                     | 2.91                        |
| Ni/ GnPs (0.5 gL <sup>-1</sup> ) +SDS         | (200)                    | 84%         | [100]                             | 34.82                     | 0.76                        |

Στον Πίνακα 8.7 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες τριβολογικής μελέτης. Ως αντίπαλο σώμα, χρησιμοποιήθηκε κεραμικό σφαιρίδιο αλούμινας, διαμέτρου 6 mm και σκληρότητας 15.7 GPa, ενώ η καταγραφή του συντελεστή τριβής γινόταν αυτόματα, μέσω κατάλληλου λογισμικού, μετρώντας την εφαπτόμενη δύναμη της τριβής.

**Πίνακας 8. 7:** Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών.

| <i>Συνθήκες τριβολογικής μελέτης</i> |                             |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Φορτίο                               | 10 N                        |
| Αντίπαλο σώμα                        | Αλούμινα (d = 6mm)          |
| Κύκλοι ολίσθησης                     | 100.000 Laps                |
| Γραμμική ταχύτητα                    | 0.1 m/s                     |
| Συνθήκες θερμοκρασίας & υγρασίας     | T = 25°C<br>Υγρασία: 42-50% |

Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζεται η μελέτη όλων των συστημάτων συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Ni, ως προς τη διανυθείσα απόσταση, ενώ μελετήθηκαν τα ίχνη φθοράς που δημιουργήθηκαν λόγω τριβής ολίσθησης στην επιφάνεια των αποθεμάτων και των αντίπαλων σωμάτων με την τεχνική SEM, οπτικής προφίλομετρίας και με την τεχνική Raman.

### **8.3.1 Τριβολογική μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

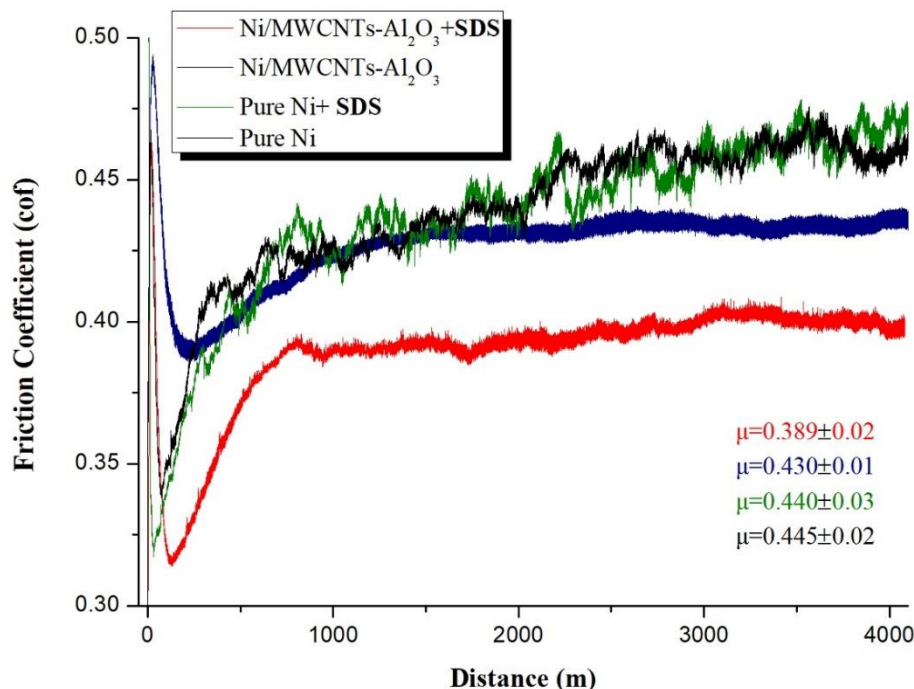
Η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου (dry sliding coefficient of friction- (cof)), για απλά και σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, απουσία και παρουσία SDS, ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m), παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.6.

Όπως φαίνεται, το σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, έχοντας καλύτερη και πιο ομοιόμορφη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα Ni, παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή συντελεστή τριβής, αφού  $\mu = 0.389 \pm 0.02$ . Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό ενός αυτόλιπαινόμενου στρώματος άνθρακα που δημιουργείται μεταξύ του αντίπαλου σώματος και της σύνθετης επιφάνειας μήτρας νικελίου [13].



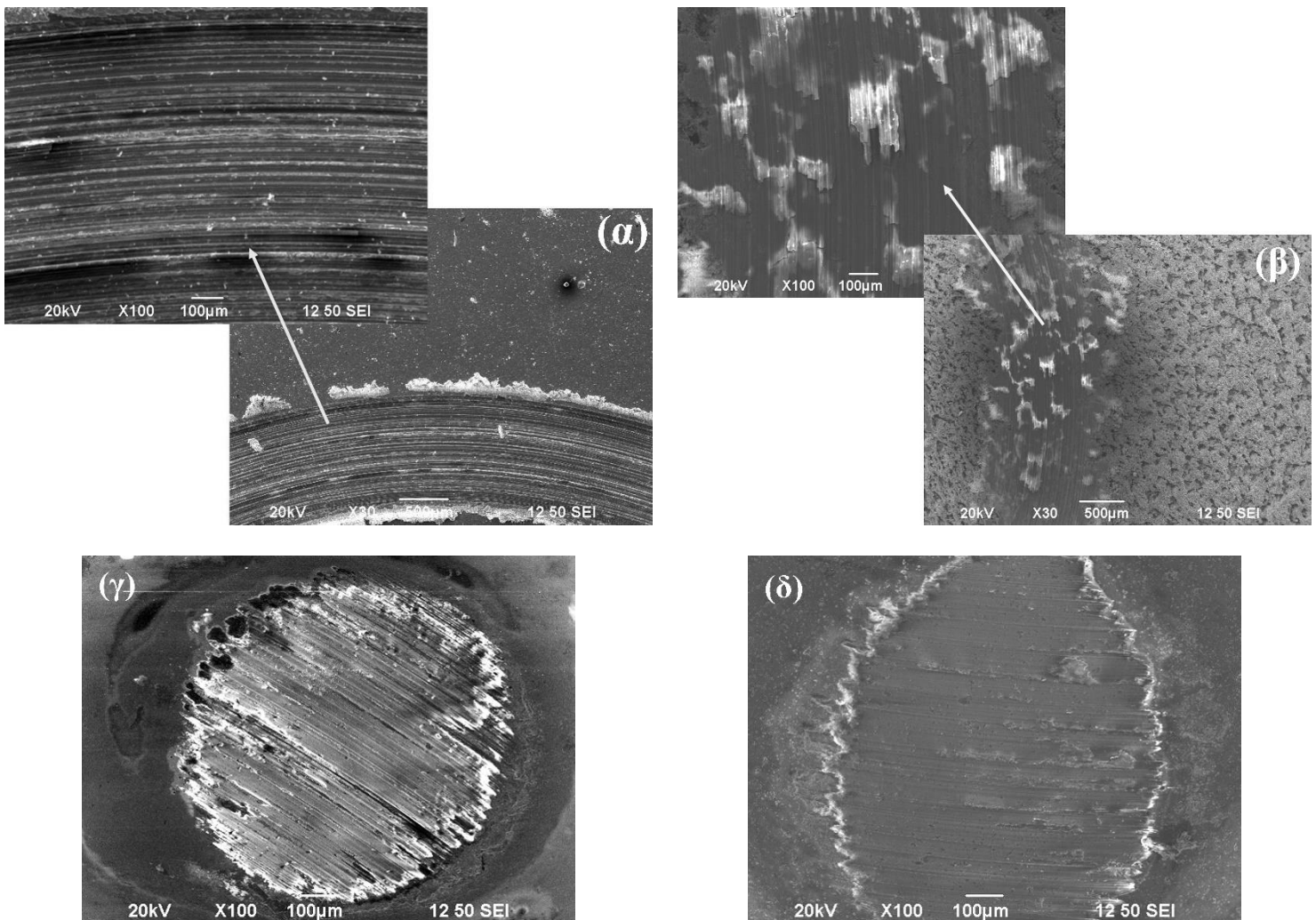
Στην Εικόνα 8.3, παρουσιάζεται η τυπική μορφολογία του ίχνους φθοράς απλού (Εικ.8.3 (α)) και σύνθετου αποθέματος (Εικ.8.3 (β)), καθώς και η επιφάνεια των αντίστοιχων αντίπαλων σωμάτων (Εικ.8.3 (γ),(δ)).

Στο ίχνος φθοράς για την περίπτωση του απλού αποθέματος Ni (Εικ.8.3(α)), φαίνονται έντονα οι πολλές, συνεχόμενες και πλατιές «γραμμές άροσης»-«αυλακώσεις», οι οποίες είναι παράλληλες με την κατεύθυνση της κίνησης του αντίπαλου σώματος, το οποίο είναι χαρακτηριστικό του μηχανισμού φθοράς λόγω εκτριβής (*abrasive wear mechanism*). Επιπλέον από τις μετρήσεις EDX που πραγματοποιήθηκαν στο ίχνος φθοράς του αποθέματος βρέθηκαν κατά τόπους υψηλά ποσοστά οξυγόνου (O~ 27% wt) τα οποία συνδέονται με την δημιουργία NiO λόγω τριβής. Αντίστοιχες «αυλακώσεις» παρατηρούνται και στην επιφάνεια του αντίπαλου σώματος (Εικ.8.3 (γ)). Επιπλέον, η μορφή του ίχνους φθοράς του αντίπαλου σώματος είναι σχεδόν κυκλική υποδεικνύοντας ότι το υλικό παραμορφώνεται ελαστικά (Εικ.8.3 (γ)) [14].



**Σχήμα 8. 6:** Εξέλιξη του συντελεστή τριβή ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για απλό απόθεμα Ni (μαύρη γραμμή), απλό απόθεμα Ni παρουσία SDS (πράσινη γραμμή), σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (μπλε γραμμή) και Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσία SDS (κόκκινη γραμμή). Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=100$  Hz):

Ωστόσο, το σύνθετο απόθεμα παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση στην τριβή ολίσθησης καθώς, όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM (Εικ.8.3 (β)), δεν υπάρχει σαφώς οριοθετημένη πίστα εκτριβής και το ίχνος φθοράς παρουσιάζει ασυνεχείς αυλακώσεις. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί και στη μικρότερη επιφάνεια επαφής του σύνθετου αποθέματος με την επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, λόγω της υψηλής τραχύτητας του αποθέματος, συγκριτικά με το απλό απόθεμα Ni (Πιν.8.6). Ως εκ τούτου, το αντίπαλο σώμα παρουσιάζει εκτεταμένη φθορά καθώς επίσης και μια ελλειπτική μορφή η οποία συνδέεται με αυξημένη διατμητική τάση στα άκρα της επιφάνειας επαφής όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.3 (δ) [14].

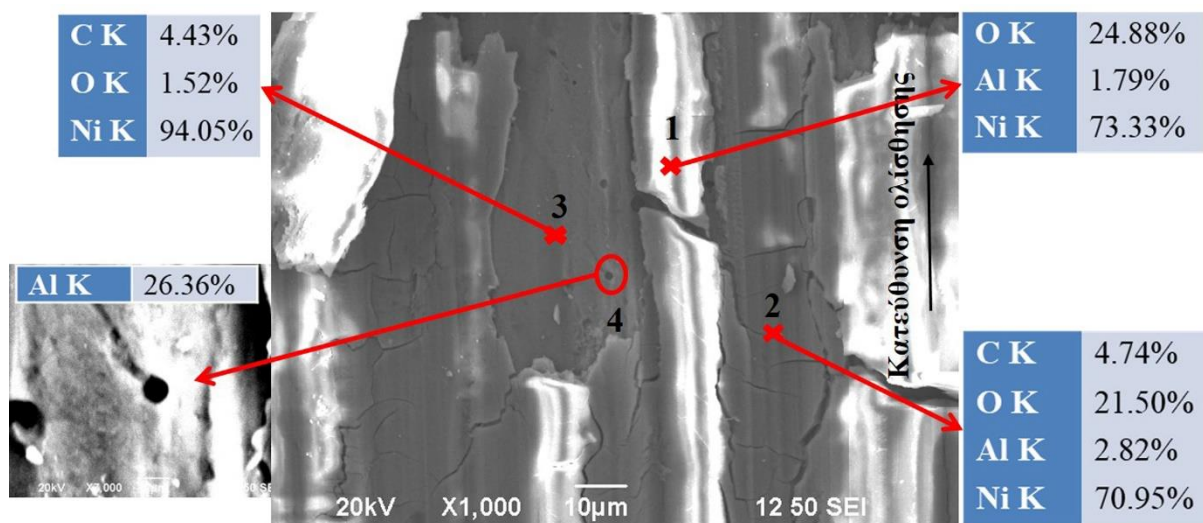


**Εικόνα 8. 3:** Εικόνες SEM από τα ίχνη φθοράς (α) απλού αποθέματος Ni+SDS, (β) σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SDS και (γ),(δ) τα αντίστοιχα σφαιρικά αντίπαλα σώματα.

Η ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με την τεχνική EDX στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος καθώς και στην επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, έδειξε σημαντική

μεταφορά υλικού από το σύνθετο αποθέμα προς την επιφάνεια του αντίπαλου σώματος (Ni~ 2.89% wt), συγκριτικά με την περίπτωση του απλού αποθέματος (Ni~ 0.21% wt).

Από την ανάλυση EDX στην πίστα εκτριβής του σύνθετου αποθέματος (Εικ.8.4), παρατηρούνται περιοχές με υψηλά ποσοστά οξυγόνου (σημεία 1,2), υποδηλώνοντας τον σχηματισμό οξειδίων (*oxide wear debris*), τα οποία είναι χαρακτηριστικά της οξειδωτικής φθοράς. Επιπλέον, λόγω της «απολέπισης» (*flaking*) του αποθέματος από την επιφάνεια, φαίνεται μια άφθαρτη επιφάνεια (σημείο 3) και μια σφαίρα αλούμινας των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποκαλύπτεται (σημείο 4).



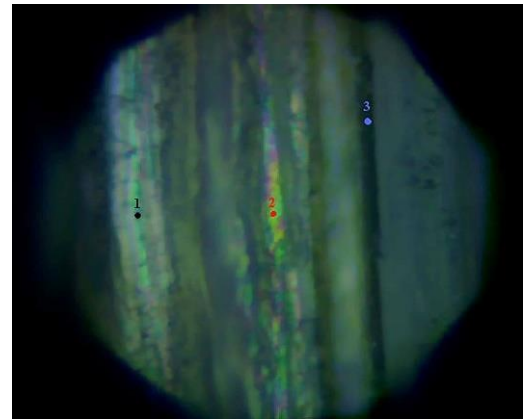
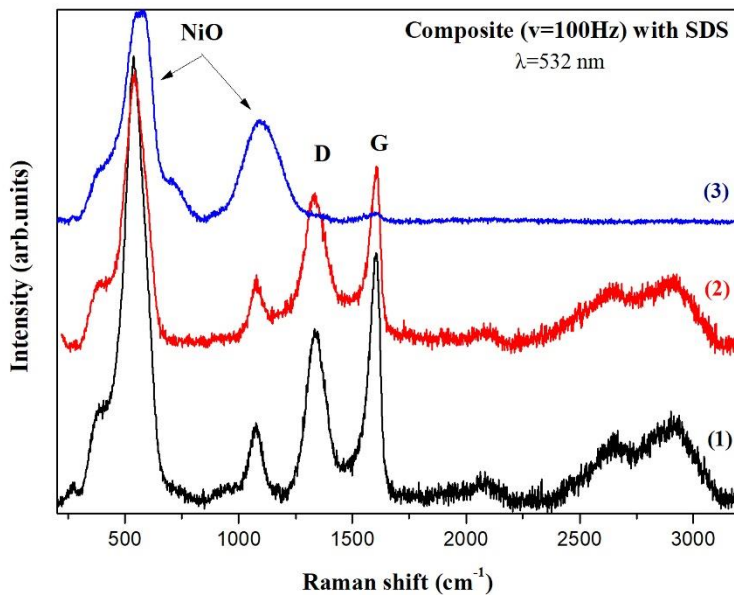
**Εικόνα 8. 4:** Εικόνα SEM και EDX ανάλυση (wt%) σε διάφορα σημεία του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος (PC,  $\nu=100$  Hz, SDS).

Συνεπώς, θα μπορούσε να προταθεί πως κατά τη διάρκεια της δοκιμής ξηρής τριβής ολίσθησης, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας στη διεπαφή μεταξύ της σύνθετης επιφάνειας και του αντίπαλου σώματος, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της ερευνητικής εργασίας των Hatigoglu et al. [13]. Επομένως, στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, ο σχηματισμός των NiO θα μπορούσε να είναι ένας ακόμα λόγος του χαμηλού συντελεστή τριβής ολίσθησης, ωστόσο τέτοια οξείδια σχηματίζονται και στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων Ni.

Φαίνεται λοιπόν ότι, η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη μεταλλική μήτρα Ni, παίζει καθοριστικό ρόλο καθώς, ευνοεί τον σχηματισμό και τη διατήρηση ενός οξειδωτικού στρώματος, γεφυρώνοντας ενδεχομένως τη διεπαφή μεταξύ της

μήτρας Ni και του οξειδωτικού αυτού στρώματος [15] και τελικά να παρατηρείται φθορά λόγω πρόσφυσης (*adhesive wear mechanism*).

Έτσι, το οξειδωτικό στρώμα αυτό φαίνεται να λειτουργεί ως ένα προστατευτικό στρώμα οδηγώντας στη μείωση της φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης [13,15,16].

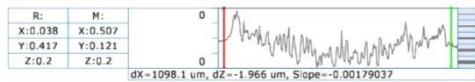


**Σχήμα 8. 7:** Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσία SDS (αριστερά), σε διάφορα σημεία (δεξιά).

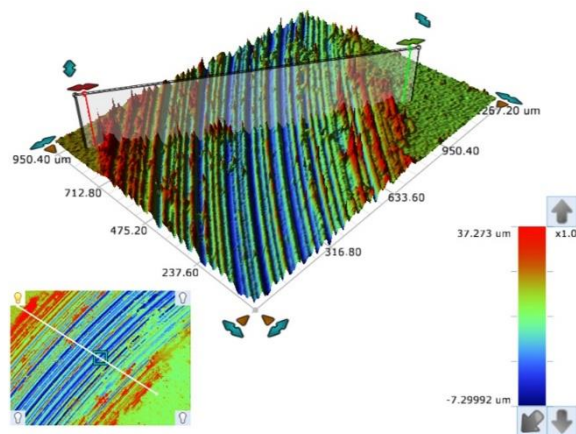
Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός εκτριβής, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman στην επιφάνεια του ίχνους φθοράς των επικαλύψεων. Στο Σχήμα 8.7 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για διάφορα σημεία της πίστας εκτριβής. Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται δύο πλατιές και έντονες κορυφές, περίπου στα  $\sim 565$  και  $1090$   $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία του NiO [13,17,18]. Παρόλο που η σχετική ένταση των κορυφών αυτών διαφέρει από σημείο σε σημείο, το γεγονός ότι εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα Raman αποδεικνύει ότι δημιουργείται ένα στρώμα NiO μετά την τριβολογική δοκιμή.

Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εντοπίστηκε μόνο στα φάσματα που ελήφθησαν από τις ελαφρώς κίτρινες, πιο ανοικτόχρωμες περιοχές που βρίσκονται στην πίστα εκτριβής (Σχ. 8.7), τα οποία, συμπεριλαμβανομένου των κορυφών του NiO, εμφανίζουν τις κορυφές G και D, οι οποίες σχετίζονται με τις δονήσεις που δίνουν τα άτομα του άνθρακα. Ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ποικίλει από σημείο σε σημείο, ωστόσο παρουσιάζει αυξημένες τιμές ως και 2.0, συγκριτικά με τις τιμές που

υπολογίστηκαν στις περιοχές που δεν είχαν υποστεί τριβολογική δοκιμή (βλ. παρ. 5.7), υποδηλώνοντας έναν αυξημένο αριθμό δομικών τροποποιήσεων που προκλήθηκαν έπειτα από την τριβολογική δοκιμή. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυξάνεται η γραφιτικοποίηση της επιφάνειας μετά από τις τριβολογικές δοκιμές, κάτι το οποίο θα μπορούσε να συσχετιστεί με την παρατηρούμενη μείωση του συντελεστή τριβής των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και η οποία συνάδει με τα αποτελέσματα της πρόσφατης τριβολογικής μελέτης που αφορούν σε σύνθετα αποθέματα Ni /MWCNT [13].

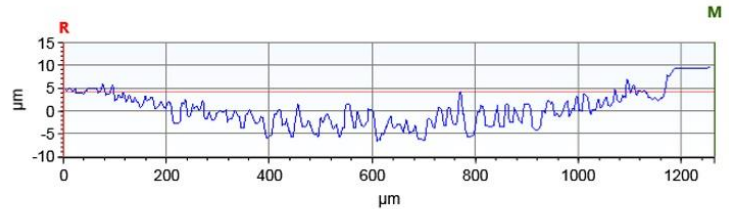


Pure Ni+SDS

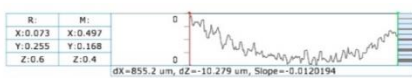
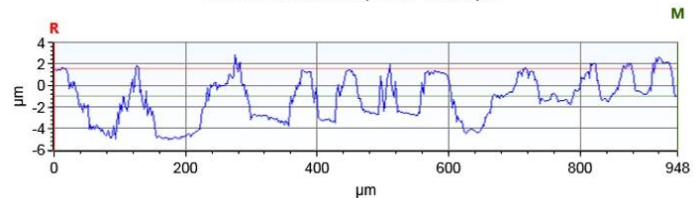


(α)

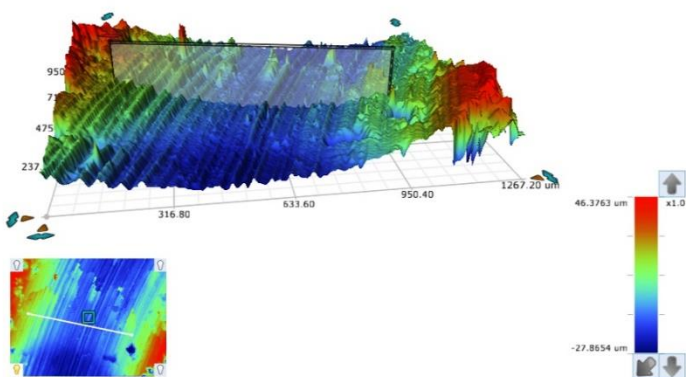
X Profile: ΔX=1265.2200 μm; ΔZ= - μm



Y Profile: ΔX=948.4199 μm; ΔZ=-2.5684 μm

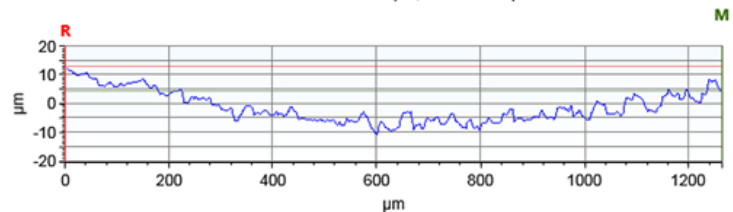


Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SDS

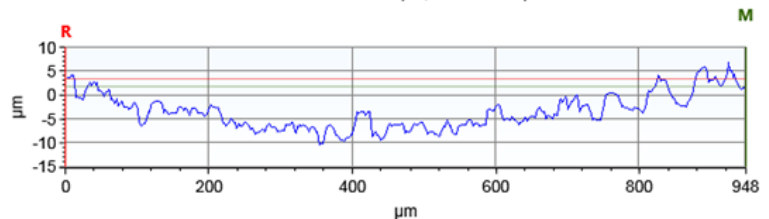


(β)

X Profile: ΔX=1265.2200 μm; ΔZ=-8.7697 μm



Y Profile: ΔX=948.4199 μm; ΔZ=-1.6500 μm

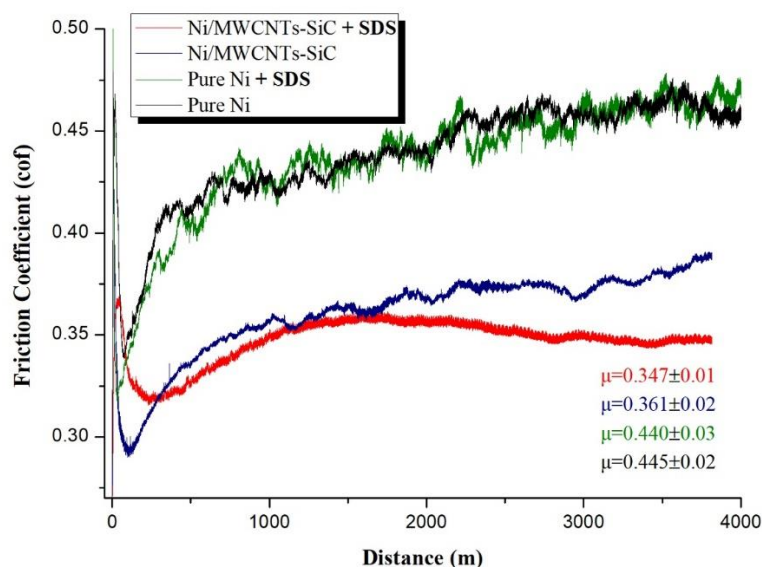


Σχήμα 8. 8: 3D και 2D διαγράμματα της πίτας εκτριβής για αποθέματα (α) απλού Νικελίου και (β) σύνθετου Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσία SDS.

Τέλος, από τα διαγράμματα 3D και 2D τα οποία ελήφθησαν με τη χρήση οπτικού προφιλόμετρου στα ίχνη φθοράς τόσο του απλού αποθέματος Ni (Σχ.8.8 (α)) όσο και του σύνθετου Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχ.8.8 (β)), τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, προκύπτει ότι το πλάτος της πίστας εκτριβής για την περίπτωση του σύνθετου αποθέματος είναι μικρότερο (855.2 μm) σε σχέση με το απλό απόθεμα Ni (1098.1 μm). Επιπλέον φαίνονται οι εντονότερες «αυλακώσεις» που δημιουργούνται στην περίπτωση του απλού Ni (Σχ.8.8(α)).

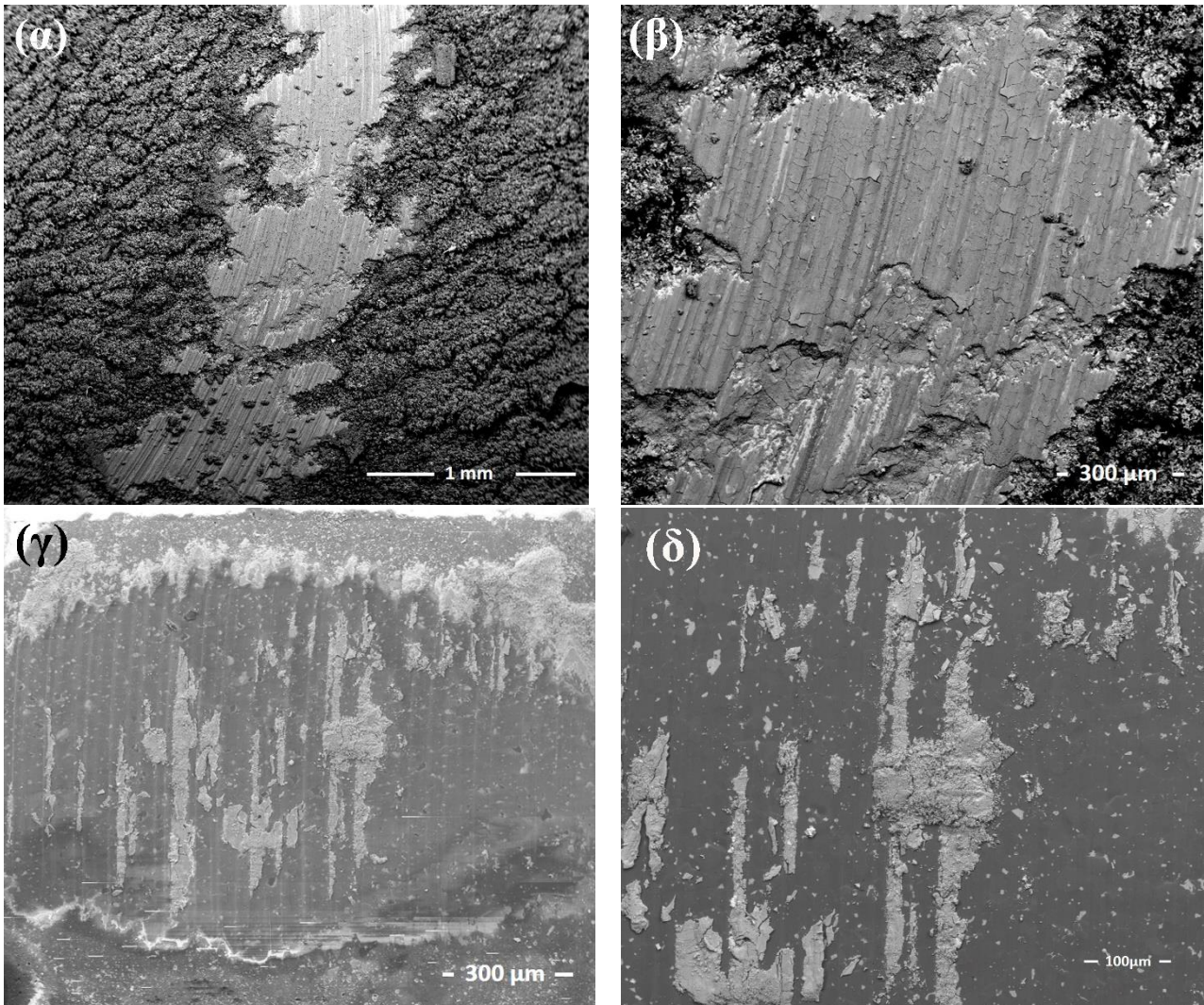
### 8.3.2 Τριβολογική μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC

Αντίστοιχη μελέτη της εξέλιξης του συντελεστή τριβής ολίσθησης (dry sliding coefficient of friction- (cof)), ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) πραγματοποιήθηκε και για τα σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-SiC, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=100$  Hz) απουσία και παρουσία SDS, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.9.



**Σχήμα 8. 9:** Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για απλό απόθεμα Ni (μαύρη γραμμή), απλό απόθεμα Ni παρουσία SDS (πράσινη γραμμή), σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs-SiC (μπλε γραμμή) και Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS (κόκκινη γραμμή). Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=100$  Hz).

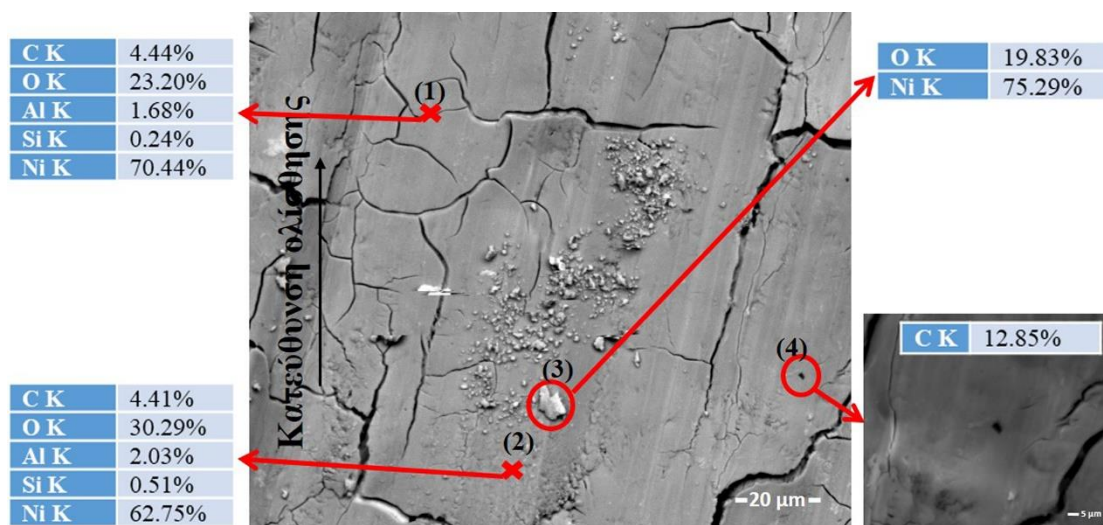
Μελετώντας το διάγραμμα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής ολίσθησης, προκύπτει ότι το απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή συντελεστή τριβής,  $\mu=0.347\pm 0.01$ . Μάλιστα, η τιμή αυτή είναι και η μικρότερη τιμή που καταγράφηκε κατά τη μελέτη των τεσσάρων διαφορετικών συστημάτων (Ni, Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MWCNTs-SiC και Ni/GnPs), απουσία και παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



**Εικόνα 8. 5:** Εικόνες SEM (α), (β) από το ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC+SDS σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και (γ), (δ) του αντίπαλου σώματος.

Από τη μελέτη της μορφολογίας του ίχνους φθοράς με εφαρμογή της τεχνικής SEM, φαίνεται ότι το σύνθετο απόθεμα παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση στην τριβή ολίσθησης καθώς δεν υπάρχει σαφώς οριοθετημένη πίστα εκτριβής και το ίχνος φθοράς παρουσιάζει ασυνεχείς αυλακώσεις (Εικ.8.5 (α), (β)).

Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί, και σε αυτή την περίπτωση, στη μικρότερη επιφάνεια επαφής του σύνθετου αποθέματος με την επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, λόγω της υψηλής τραχύτητας του αποθέματος, συγκριτικά με το απλό απόθεμα Ni (Πιν.8.6). Από την άλλη, η πλαστική παραμόρφωση προκαλεί τη δημιουργία μικρο-ρωγμών με μηχανισμό σκλήρυνσης-παραμόρφωσης και επομένως τα προϊόντα τριβής φαίνεται να απλώνονται στην επιφάνεια του ίχνους φθοράς. Το αντίπαλο σώμα παρουσιάζει εκτεταμένη φθορά, ιδιαίτερα προς τα άκρα της επιφάνειας επαφής αποθέματος – αντίπαλης σφαίρας υποδεικνύοντας εκτεταμένη διαμητική τάση, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.5 (γ). Με εφαρμογή της τεχνικής EDX τόσο στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος όσο και στην επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, διαπιστώθηκε σημαντική μεταφορά υλικού από το σύνθετο απόθεμα προς την επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, συγκριτικά με την περίπτωση του απλού αποθέματος. Μάλιστα, τα ποσοστά αυτά είναι ιδιαίτερα υψηλά με Ni $\approx$ 49.9% wt.



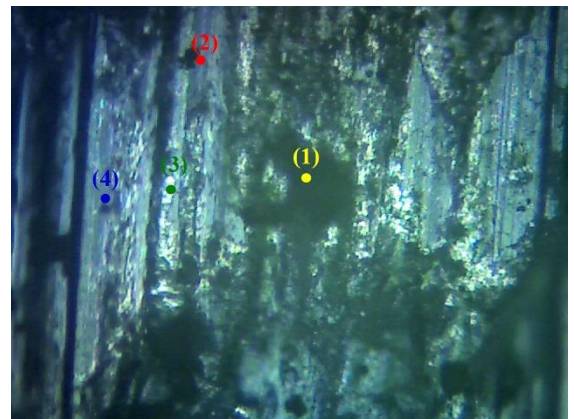
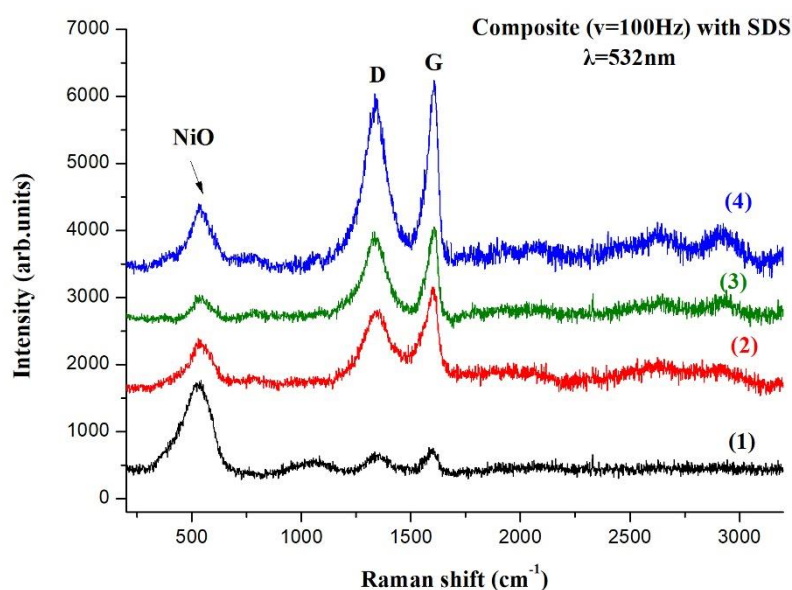
**Εικόνα 8. 6:** Εικόνα SEM και EDX ανάλυση (wt%) σε διάφορα σημεία του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC (PC,  $\nu=100$  Hz, SDS).

Πιο αναλυτικά, παρατηρούνται περιοχές με υψηλά ποσοστά οξυγόνου (Εικ.8.6, σημεία 1,2,3), υποδηλώνοντας τον σχηματισμό οξειδίων (*oxide wear debris*), τα οποία είναι χαρακτηριστικά της οξειδωτικής φθοράς. Τα υψηλά ποσοστά οξυγόνου που παρατηρούνται μπορούν να αποδοθούν στο φαινόμενο τοπικής οξείδωσης της πίστας εκτριβής κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός συνεκτικού στρώματος οξειδίου στίλβωσης γνωστό ως *oxide layer glaze*. Το στρώμα αυτό μειώνει την έκταση επαφής επικάλυψης- αντίπαλου σώματος με αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή τριβής και του ρυθμού φθοράς. Από τις αναλύσεις EDX φαίνεται ότι η μη απομάκρυνση των



προϊόντων τριβής (*debris*) έξω από το ίχνος φθοράς (Εικ.8.6, σημείο 3), έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος τριβής (*tribo-layer*), το οποίο αποτελείται κατά κύριο λόγο από οξειδία. Επιπλέον, εντοπίζεται και ένα MWCNT (Εικ.8.6, σημείο 4).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι κάθετες στη φορά εκτριβής μικρο-ρωγμές που εντοπίζονται στην πίστα τριβής, δεν οφείλονται στην καταπόνηση των αποθεμάτων λόγω τριβή ολίσθησης, αλλά είναι πιθανό να προκαλούνται κατά τη διάρκεια της άντλησης υψηλού κενού στο θάλαμο του SEM η οποία προκαλεί την «χαλάρωση» ή και «εκτόνωση» των εσωτερικών τάσεων του οξειδίου. Ένας επιπλέον λόγος που προκαλεί αυτές τις ρωγμές, θα μπορούσε να ήταν η αφυδάτωση (*de-hydration*) του λεπτού στρώματος οξειδίων [19].

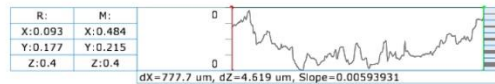


**Σχήμα 8. 10:** Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσία SDS (αριστερά), σε διάφορα σημεία (δεξιά).

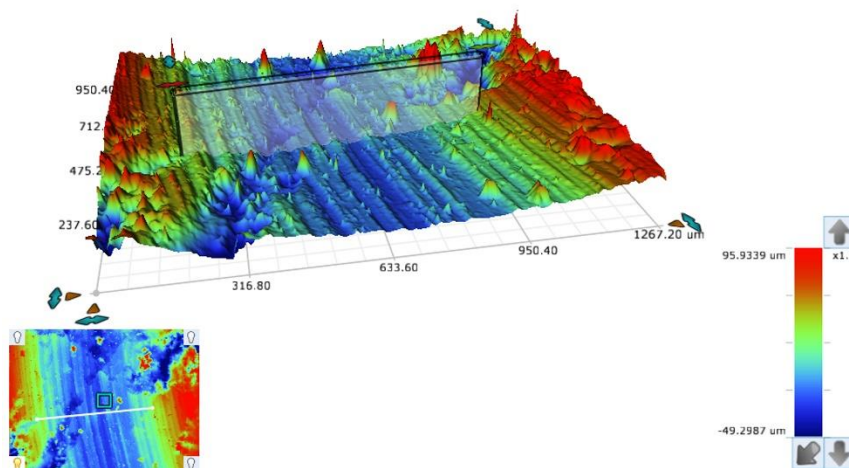
Στο Σχήμα 8.10 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για διάφορα σημεία της πίστας εκτριβής. Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- SiC εντοπίζεται σε όλα τα σημεία που εξετάστηκαν. Έτσι, εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές για τον άνθρακα κορυφές G και D, ενώ ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I_D/I_G$  παραμένει σχεδόν σταθερός από σημείο σε σημείο και ίσως με  $2 \pm 0.5$ , οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι έπειτα από την τριβολογική δοκιμή τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- SiC υπέστησαν έναν αυξημένο αριθμό δομικών τροποποιήσεων, ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της γραφιτικοποίησης της επιφάνειας και το οποίο θα μπορούσε να συσχετιστεί με την

παρατηρούμενη μείωση του συντελεστή τριβής των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNT-SiC [13].

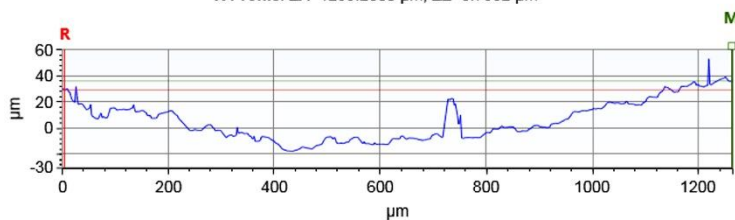
Σε όλα τα φάσματα εμφανίζεται και η χαρακτηριστική κορυφή στους  $\sim 565 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην παρουσία του NiO [13,17,18], το οποίο ταυτοποιήθηκε και από τις μετρήσεις EDX.



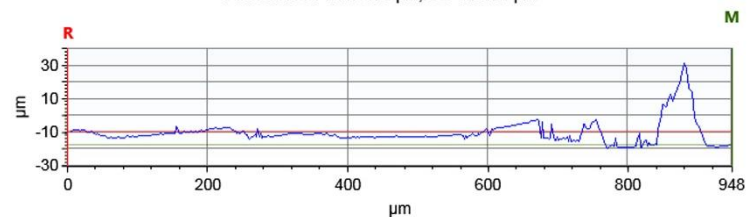
### Ni/MWCNTs-SiC+SDS



X Profile:  $\Delta X=1259.2800 \text{ } \mu\text{m}$ ;  $\Delta Z=6.7932 \text{ } \mu\text{m}$



Y Profile:  $\Delta X=948.4199 \text{ } \mu\text{m}$ ;  $\Delta Z=-8.1199 \text{ } \mu\text{m}$



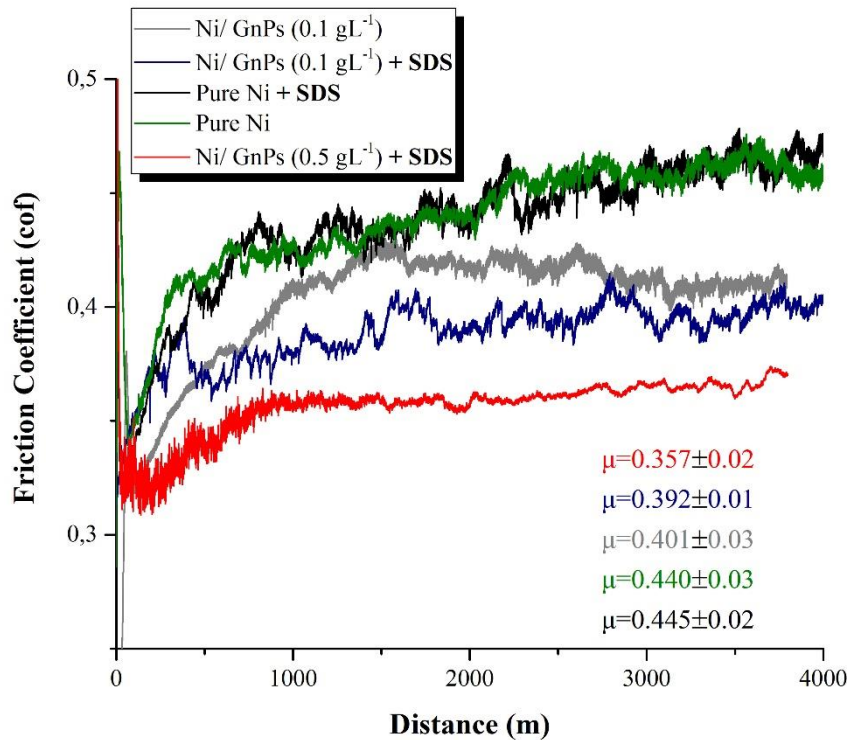
**Σχήμα 8. 11:** 3D και 2D διαγράμματα της πίστας εκτριβής για σύνθετο αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=100 \text{ Hz}$ ), παρουσία SDS.

Από τα διαγράμματα 3D και 2D στο ίχνος φθοράς του σύνθετου Ni/MWCNTs-SiC + SDS (Σχ.8.11), προκύπτει ότι το πλάτος της πίστας εκτριβής είναι μικρότερο ( $777.7 \text{ } \mu\text{m}$ ) σε σχέση με όλα τα απλά αλλά και σύνθετα αποθέματα που μελετήθηκαν. Τέλος, παρατηρούνται οι σχεδόν μηδαμινές αποκλίσεις από τη μέση τιμή της επιφάνειας της πίστας εκτριβής κατά τον άξονα y, επιβεβαιώνοντας την ομοιάζουσα με καθρέφτη (*mirror like*) επιφάνεια πίστας τριβής που δημιουργεί το προστατευτικό στρώμα οξειδίου.

#### 8.3.3 Τριβολογική μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs

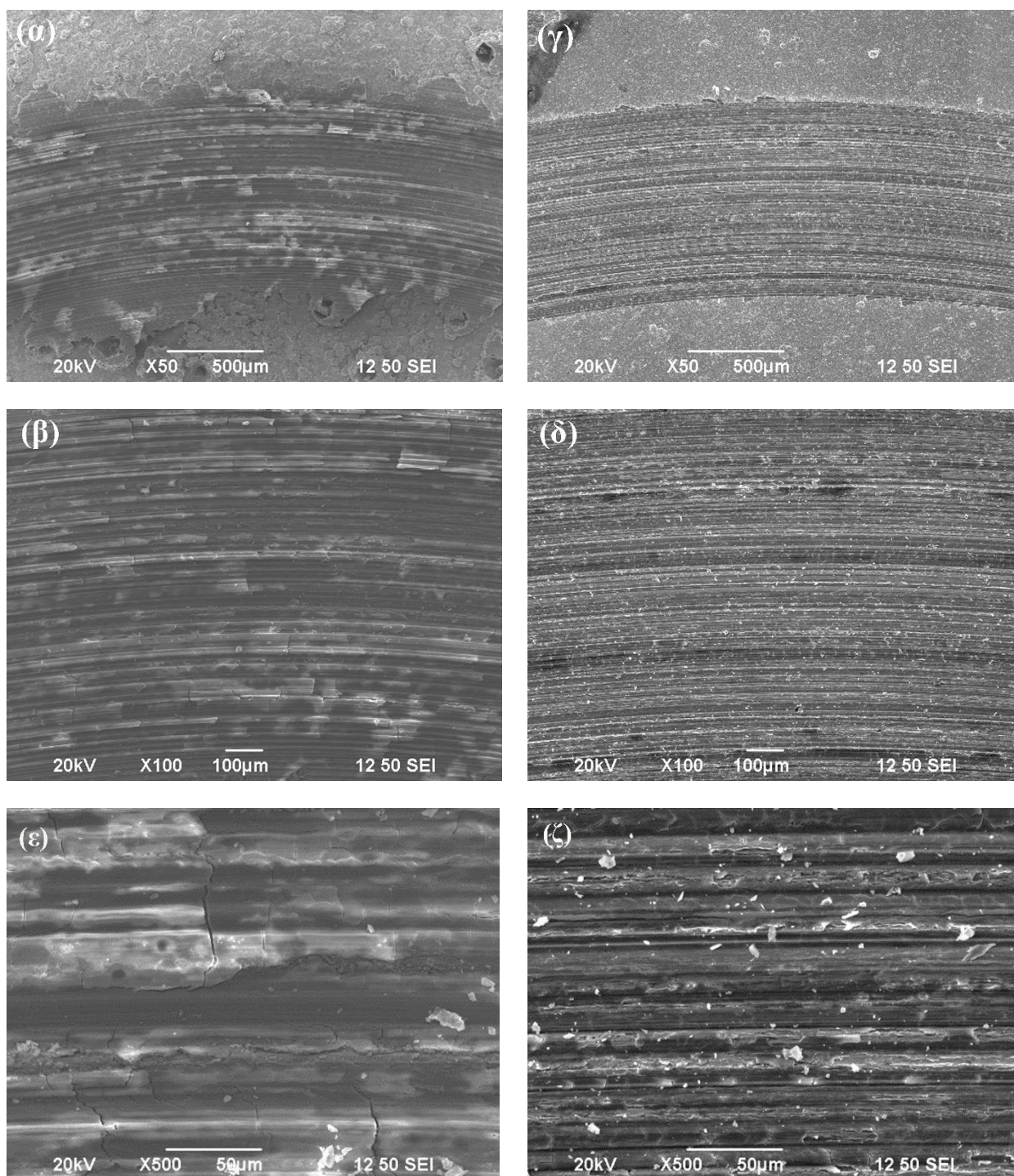
Στο Σχήμα 8.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου (dry sliding coefficient of friction- (cof)), ως

συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m), για τα σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-GnPs, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=100$  Hz), απουσία και παρουσία SDS.



**Σχήμα 8. 12:** Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για: απλό απόθεμα Ni (μαύρη γραμμή), απλό απόθεμα Ni παρουσία SDS (πράσινη γραμμή), σύνθετο απόθεμα Ni/GnPs (0.1gL<sup>-1</sup>) (γκρι γραμμή), Ni/GnPs (0.1gL<sup>-1</sup>)+SDS (μπλε γραμμή) και Ni/GnPs (0.5gL<sup>-1</sup>)+SDS (κόκκινη γραμμή). Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (PC,  $\nu=100$  Hz)

Μελετώντας το διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.12, φαίνεται ότι ο συντελεστής τριβής ολίσθησης για την περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ( $C=0.1$  gL<sup>-1</sup>), είτε απουσία είτε παρουσία του SDS, είναι μικρότερος σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα νικελίου. Ωστόσο, η διαφορά της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης που λαμβάνουν αυτού του είδους τα σύνθετα είναι μικρή και αυτό γιατί, παρά το γεγονός ότι η τιμή της μικροσκληρότητας και της τραχύτητας της επιφάνειας των δύο αποθεμάτων είναι σημαντικά διαφορετική, τα δύο αποθέματα παρουσιάζουν ίδιο κρυσταλλικό προσανατολισμό ([211]) και σχεδόν ίδιο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου (Πιν.8.6).

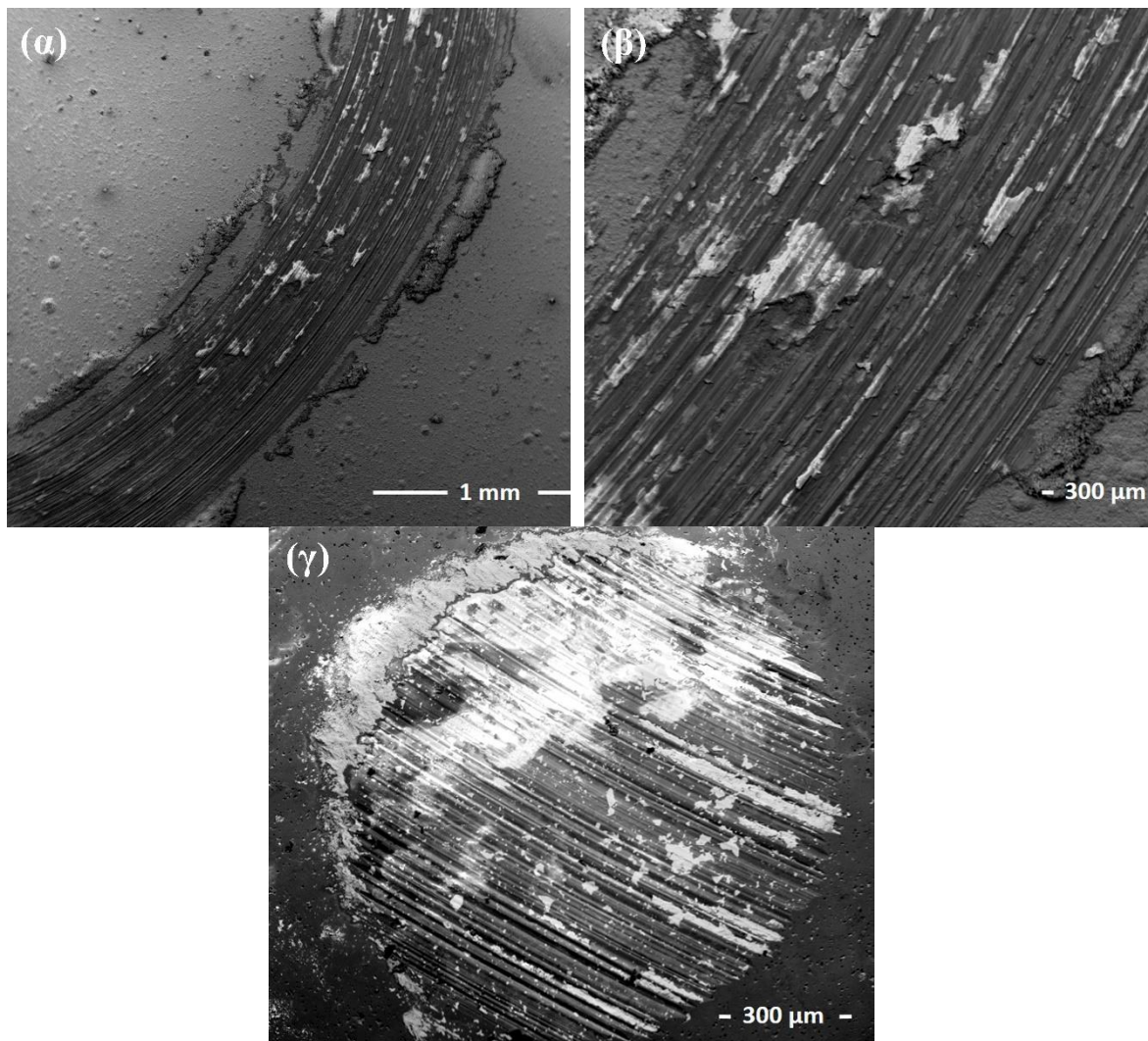


**Εικόνα 8. 7:** Εικόνες SEM από το ίχνος φθοράς σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnP s ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) (α), (β),(ε) απουσία SDS και (γ),(δ),(ζ) παρουσία SDS, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Επομένως, όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM (Εικ.8.7), οι πίστες τριβής των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnP s ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) τα οποία παρασκευάστηκαν τόσο απουσία του SDS (Εικ.8.7 (α),(β)), όσο και παρουσία του SDS (Εικ.8.7 (γ),(δ)), δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μορφολογικές διαφορές. Ωστόσο από μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (Εικ.8.7 (ε),(ζ)), παρατηρείται ότι παρουσία SDS (Εικ.8.7 (ζ)), οι γραμμές άρσης είναι πιο πυκνές με

διάσπαρτα προϊόντα εκτριβής ενώ η παρουσία του οξυγόνου και στις δύο περιπτώσεις των σύνθετων αποθεμάτων κυμαίνεται από 20 έως 30% wt. Η παρουσία του SDS στο σύνθετο συνοδεύεται από μικρή μείωση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στην πίστα εκτριβής. Από το σύνολο των εξεταζόμενων εικόνων SEM, διακρίνεται ότι τα ίχνη φθοράς των σύνθετων αποθεμάτων εμφανίζουν χαραγές εκτριβής, παράλληλες με τη φορά κίνησης του αντίπαλου σώματος, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη φθοράς εκτριβής (*abrasive wear*) με μηχανισμούς μικρο-άρωσης καθώς επίσης από φθορά οξείδωσης.

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ( $C=0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) και παρουσία SDS, ο συντελεστής τριβής ολίσθησης λαμβάνει τη μικρότερη τιμή όλων των συγκρινόμενων αποθεμάτων.

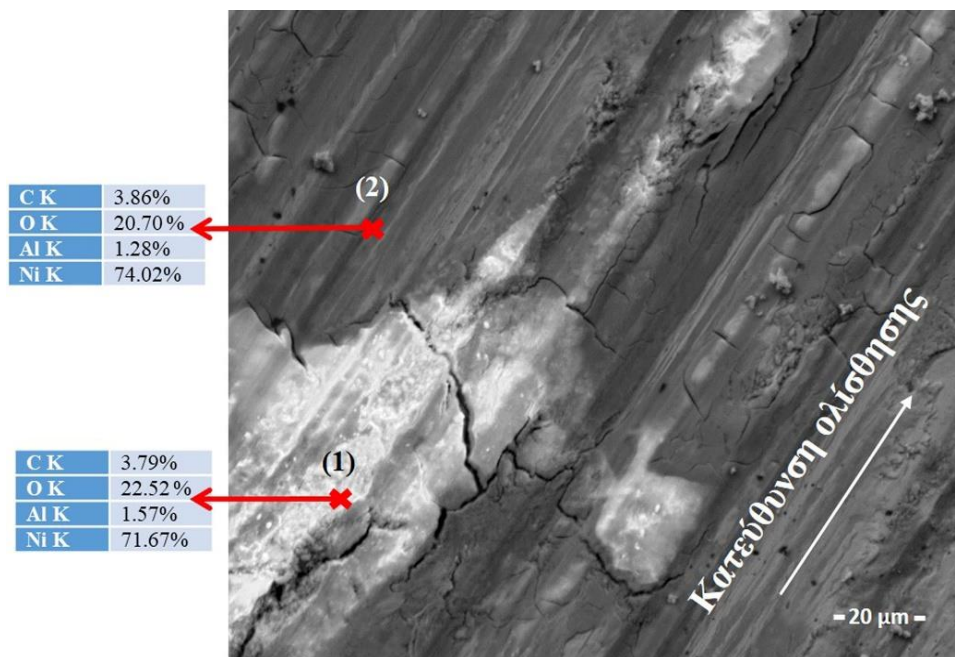


**Εικόνα 8. 8:** Εικόνες SEM (α), (β) από το ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/ GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ )+SDS σε διαφορετικές μεγεθύνσεις και (γ) του αντίπαλου σώματος.

Μελετώντας τη μορφολογία του ίχνους φθοράς με εφαρμογή της τεχνικής SEM, για την περίπτωση του σύνθετου αποθέματος Ni/ GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ )+SDS, παρατηρούνται προϊόντα

τριβής που μεταφέρονται στο εσωτερικό και στο εξωτερικό μέρος της πίστας (Εικ.8.9 (α),) ενώ η μεγαλύτερη περιοχή της πίστας χαρακτηρίζεται από βαθιές γραμμές άροσης με περιοχές αποφλοιώσης - *delamination* (Εικ.8.8 (β)) .

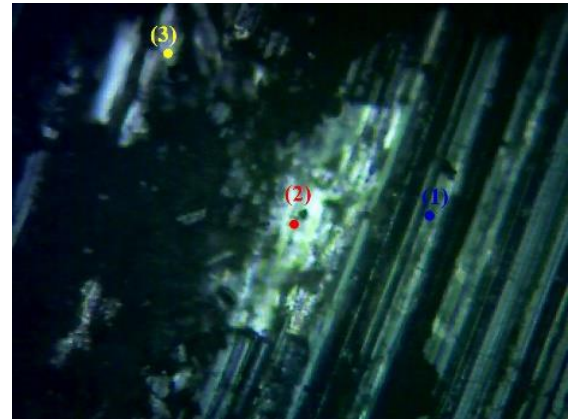
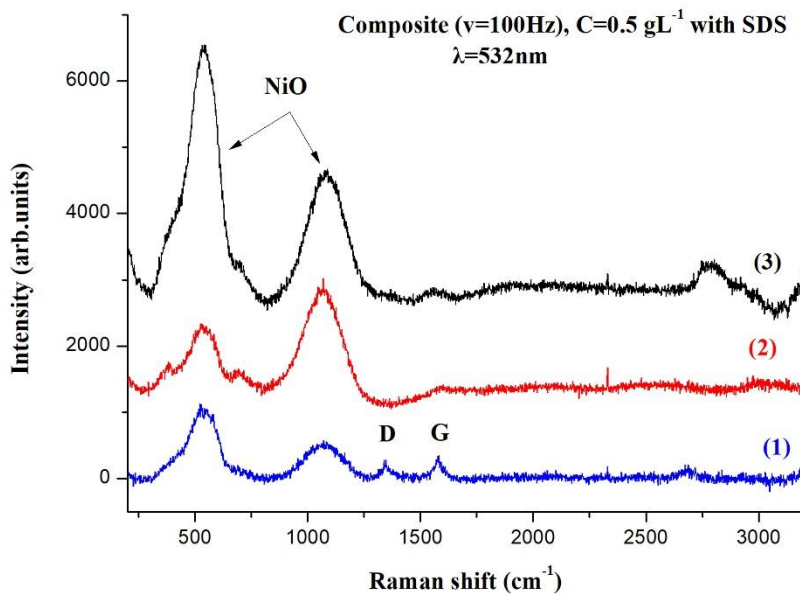
Στο αντίπαλο σώμα (Εικ.8.8 (γ)) με εφαρμογή της τεχνικής EDX, διαπιστώθηκε εξαιρετικά σημαντική μεταφορά υλικού από το σύνθετο απόθεμα προς την επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, τα ποσοστά αυτά είναι ιδιαίτερα υψηλά στο μπροστινό μέρος της σφαίρας όπου συσσωρεύονται τα προϊόντα εκτριβής φτάνοντας μέχρι και Ni $\approx$ 51% wt. Αξίζει να σημειωθεί ότι το σφαιρικό σχήμα του αντίπαλου σώματος, διατηρείται μετά από τη δοκιμή τριβής.



**Εικόνα 8. 9:** Εικόνα SEM και EDX ανάλυση (wt%) σε διάφορα σημεία του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος ( $C=0.5gL^{-1}$ , PC,  $\nu=100$  Hz, SDS).αρίθμηση

Από την εικόνα SEM (Εικ.8.9), σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, της πίστας τριβής του σύνθετου αποθέματος που παρουσιάζει τον μικρότερο συντελεστή  $\mu\approx 0.36$ , παρατηρούνται περιοχές με σημαντικά ποσοστά οξυγόνου ( $O\approx 20-23\%$  wt.) (Εικ.8.9, σημείο 1,2). Επομένως, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μηχανισμού οξείδωσης.

Έτσι, ο συνολικός μηχανισμός φθοράς φαίνεται να είναι ένας συνδυασμός φθοράς πρόσφυσης με οξείδωση και εκτριβή.



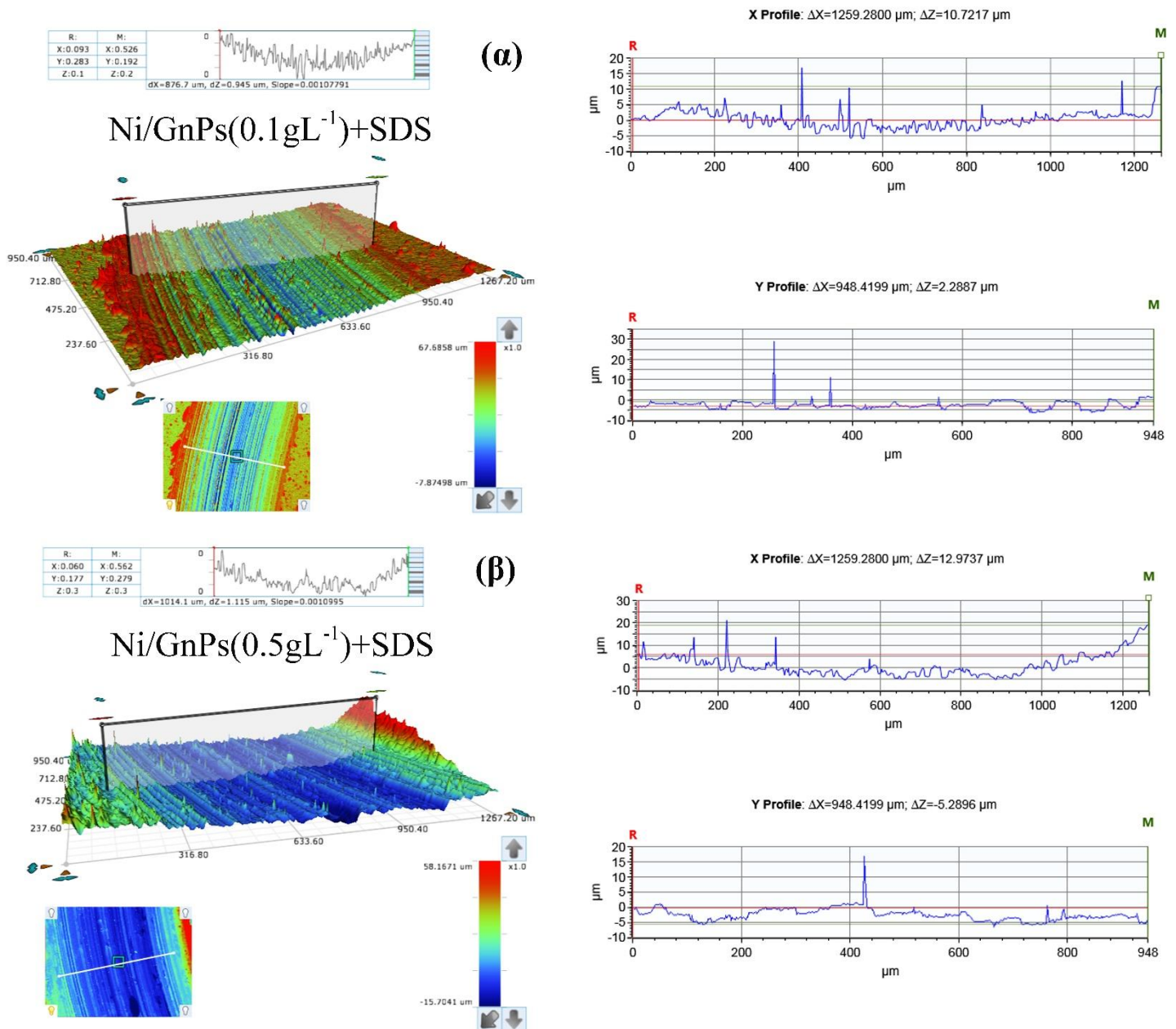
**Σχήμα 8. 13:** Φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/ GnPs ( $C=0.5 \text{ gL}^{-1}$ ), που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=100 \text{ Hz}$ ), παρουσία SDS (αριστερά), σε διάφορα σημεία (δεξιά).

Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman που πραγματοποιήθηκαν στην επιφάνεια του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος Ni/ GnPs ( $C=0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) + SDS (Σχ.8.13) σε διάφορα σημεία της πίστας εκτριβής, εμφανίζονται οι δύο κορυφές στους  $\sim 565$  και  $1090 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται στην παρουσία του NiO [13,17,18]. Επιβεβαιώνεται επομένως, η δημιουργία ενός στρώματος NiO κατά την τριβολογική δοκιμή σε συμφωνία με τα αποτελέσματα EDX που παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

Η παρουσία των GnPs εντοπίστηκε σε διάφορα στην πίστα εκτριβής (Σχ. 8.13, Σημείο 1,3) και ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I_D/I_G$  υπολογίστηκε  $0.6 \pm 0.07$ . Το γεγονός ότι αυξάνεται η ένταση της κορυφής D, ενώ σχεδόν εξαφανίζεται η 2D κορυφή, σε σύγκριση με τα φάσματα Raman των GnPs στα σύνθετα αποθέματα (βλ. παρ. 7.7), μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο αριθμό διαταραχών που υπέστησαν τα σωματίδια γραφενίου κατά την τριβολογική δοκιμή [12,20-23].

Μελετώντας τα διαγράμματα 3D και 2D από τα ίχνη φθοράς των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs, τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσία SDS και για διαφορετικές συγκεντρώσεις GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ( $C= 0.1, 0.5 \text{ gL}^{-1}$ ), προκύπτει ότι το πλάτος της πίστας εκτριβής για την περίπτωση του σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε με τη μικρότερη συγκέντρωση σωματιδίων ( $C=0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) στο λουτρό είναι μικρότερο ( $876.7 \mu\text{m}$ ) (Σχ.8.14 (α)) σε σχέση με αυτό που παρασκευάστηκε με μεγαλύτερη συγκέντρωση ( $C=0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) ( $1014.1 \mu\text{m}$ ) (Σχ.8.14 (β)). Σημειώνεται ότι και οι δύο πίστες εκτριβής παρουσιάζουν μικρότερο πλάτος σε σχέση με το απλό απόθεμα Ni ( $1098.1 \mu\text{m}$ ) (Σχ.8.8(α)) και ότι το

σύνθετο που παρασκευάστηκε με τη μικρότερη συγκέντρωση σωματιδίων παρουσιάζει μικρότερο μήκος φθοράς μιας και χαρακτηρίζεται από το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου περίπου 29nm προσανατολισμένα κατά τον άξονα [211] βλ. πιν. 8.6.



**Σχήμα 8. 14:** 3D και 2D διαγράμματα της πίστας εκτριβής για σύνθετα αποθέματα Ni/GnPs (α)  $C=0.1 \text{ gL}^{-1}$  και (β)  $C=0.5 \text{ gL}^{-1}$  και τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100 \text{ Hz}$ ), παρουσία SDS.

### 8.3.4 Συμπεράσματα τριβολογικής μελέτης

Από τη μελέτη των δοκιμών τριβής ολίσθησης απουσία λιπαντικού μέσου των σύνθετων και απλών αποθεμάτων νικελίου, που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές



συνθήκες (PC,  $\nu = 100$  Hz), παρουσία ή απουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, προκύπτει ότι η ενσωμάτωση των υβριδικών σωματιδίων και των GnPs στη μεταλλική μήτρα Ni έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης, συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Ni. Παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του συντελεστή τριβής ολίσθησης μ, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.8.

**Πίνακας 8. 8:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης  $\mu$ , απλών αποθεμάτων Ni και σύνθετων Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$ , Ni/MWCNTs-SiC, Ni/ GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) και Ni/ GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ), παρουσία και απουσία SDS.

| Είδος αποθέματος                        | Συντελεστής τριβής ολίσθησης $\mu$ |
|---|------------------------------------|
| Pure Ni                                 | $0.445 \pm 0.02$                   |
| Pure Ni+SDS                             | $0.440 \pm 0.03$                   |
| Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$                    | $0.430 \pm 0.01$                   |
| Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$ +SDS               | $0.389 \pm 0.02$                   |
| Ni/MWCNTs-SiC                           | $0.361 \pm 0.02$                   |
| <b>Ni/MWCNTs-SiC+SDS</b>                | <b><math>0.347 \pm 0.01</math></b> |
| Ni/ GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ )      | $0.401 \pm 0.03$                   |
| Ni/ GnPs ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$ ) +SDS | $0.392 \pm 0.01$                   |
| Ni/ GnPs ( $0.5 \text{ gL}^{-1}$ ) +SDS | $0.357 \pm 0.02$                   |

Ειδικότερα, τα σύνθετα αποθέματα **Ni/MWCNTs-SiC+SDS** παρουσιάζουν τη χαμηλότερη τιμή συντελεστή τριβής  $\mu$  καθώς και πλάτους πίστα τριβής όπως μελετήθηκε με τη χρήση οπτικού προφίλομέτρου, αναδεικνύοντας την καλύτερη τριβολογική συμπεριφορά μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών ειδών επικαλύψεων (Ni, Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$ , Ni/MWCNTs-SiC και Ni/GnPs).

Τέλος, σε όλα τα εξεταζόμενα ίχνη φθοράς των σύνθετων αποθεμάτων που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκαν διαπιστώθηκε ότι ο συνολικός μηχανισμός περιγράφεται από φθορά πρόσφυσης, οξείδωσης και εκτριβής.

## 8.4 Μελέτη διάβρωσης απλών και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 8.4.1 Μελέτη δυναμικού ανοικτού κυκλώματος E<sub>oc</sub>

Τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των απλών και σύνθετων επικαλύψεων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που μελετήθηκαν ως προς την αντίστασή τους στη διάβρωση, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.9.

Αρχικά μελετήθηκε η εξέλιξη του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (E<sub>oc</sub>) ως προς το δυναμικό κορεσμένου καλομέλανα (SCE) απλών και σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC ή PC ( $\nu=100, 1000$  Hz), παρουσία ή απουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Σχήμα 8.15).

**Πίνακας 8. 9:** Απλά και σύνθετα αποθέματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη αντίστασης στη διάβρωση μαζί με κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών) και τραχύτητα επιφάνειας, που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC, PC ( $\nu=100, 1000$  Hz), παρουσία και απουσία SDS.

| Είδος αποθέματος   | RTC <sub>(hkl)</sub> (%)   |                          | Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός | Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm) | S <sub>a</sub> ( $\mu$ m) |
|--|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
|  | (hkl)                      | RTC                      |                                   |                                |                           |
| Pure Ni (DC)   | (200)                      | 92%                      | [100]                             | 42.1                           | 0.5                       |
| Pure Ni (PC, $\nu=100$ Hz)                                       | (220)                      | 43%                      | [110]                             | 40.9                           | 0.9                       |
| Pure Ni with SDS (PC, $\nu=100$ Hz)                              | (111)+(311)                | 30+40%                   | [211]                             | 36.5                           | 0.6                       |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PC, $\nu=100$ Hz)      | (111), (200), (220), (311) | RTC <sub>(hkl)</sub> ≤25 | Random                            | 31.0                           | 7                         |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SDS (PC, $\nu=100$ Hz) | (111), (200), (220), (311) | RTC <sub>(hkl)</sub> ≤25 | Random                            | 27.5                           | 14                        |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PC, $\nu=1000$ Hz)     | (111), (200), (220), (311) | RTC <sub>(hkl)</sub> ≤25 | Random                            | 27.7                           | 20.8                      |

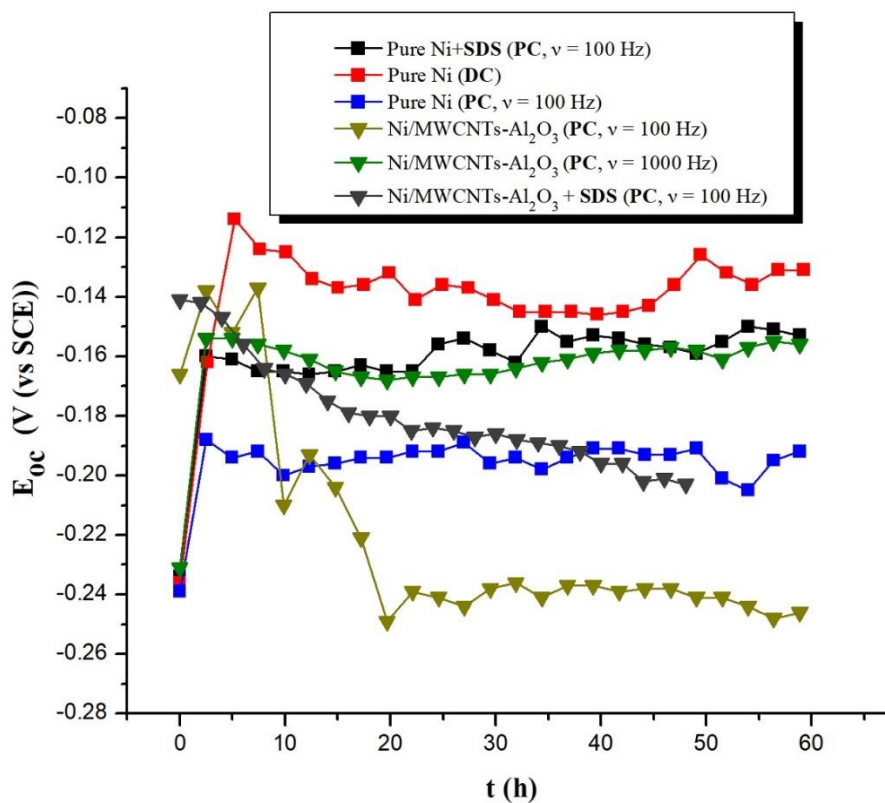
Όπως φαίνεται, στην αρχή της εμφάνισης ( $t=0$  h), για τα αποθέματα απλού νικελίου που παρασκευάστηκαν τόσο με την επιβολή DC όσο και με την επιβολή PC παρουσία και απουσία SDS, οι τιμές του δυναμικού E<sub>oc</sub> είναι σχεδόν ταυτόσημες με τιμή περίπου -0.235 V. Ωστόσο, μετά από κάποιες ώρες εμφάνισης, το E<sub>oc</sub> τείνει σε πιο θετικές τιμές (noble values) για όλα τα αποθέματα, πιθανόν λόγω της δημιουργίας ενός παθητικού στρώματος στην επιφάνεια (παθητικοποίηση). Έπειτα από 60 h εμφάνισης, οι τιμές του E<sub>oc</sub> παραμένουν σταθερές, υποδηλώνοντας δεν εμφανίζονται ιδιαίτερες αλλαγές στην επιφάνειά τους μετά από την επαφή τους με το διαβρωτικό μέσο.

Από τη σύγκριση των εξεταζόμενων δειγμάτων, το απόθεμα απλού νικελίου που παρασκευάστηκε με την επιβολή DC, φαίνεται να τείνει σε πιο θετικές τιμές, (περίπου -0.140 V) ενώ το απόθεμα που παρασκευάστηκε με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz) σε λιγότερο θετικές τιμές (περίπου -0.195 V).

Τόσο το σύνθετο απόθεμα (PC,  $\nu=1000$  Hz) όσο και το απλό απόθεμα Ni (PC,  $\nu=100$  Hz, SDS) παρουσιάζουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά με τιμή του  $E_{OC} = -0.165$  V.

Από την άλλη, τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), απουσία ή παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, παρουσιάζουν τις πιο θετικές τιμές  $E_{OC}$  αμέσως μετά την εμβάπτιση (-0.165 V και -0.140 αντίστοιχα) σε σύγκριση με τα προαναφερθέντα αποθέματα. Όμως με την πάροδο του χρόνου, οι τιμές του  $E_{OC}$  τείνουν σε λιγότερο θετικές τιμές.

Μάλιστα, μετά από 60 h εμβάπτισης, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για την περίπτωση του σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε απουσία SDS και με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz) λαμβάνει την πιο αρνητική τιμή, περίπου -0.245 V.



**Σχήμα 8. 15:** Εξέλιξη του  $E_{OC}$  για αποθέματα απλού Ni τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC (κόκκινο), PC ( $\nu=100$  Hz) (μαύρο), PC ( $\nu=100$  Hz)+SDS (μπλε) και σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz) (κίτρινο), PC ( $\nu=$

1000 Hz) (πράσινο) και PC ( $\nu = 100$  Hz) + SDS (γκρι). Όλα τα εξεταζόμενα αποθέματα εμβαπτίστηκαν σε 0.6M NaCl.

## 8.4.2 Μελέτη με τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy / EIS)

### 8.4.2.1 Μελέτη απλών αποθεμάτων Ni

Μελετώντας τα απλά αποθέματα Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC ή PC, παρουσία και απουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, φαίνεται ότι παρουσιάζουν μια μόνο χρονική σταθερά (Σχ. 8.16). Εφόσον η διεπιφάνεια συμπεριφέρεται σχεδόν ως ιδανικός πυκνωτής, με γωνία φάσης περίπου ίση με  $-1.5$  rad, ένα ισοδύναμο κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από την αντίσταση του διαλύματος ( $R_s$ ) σε σειρά με έναν πυκνωτή ( $C_p$ ) και μια αντίσταση πόλωσης ( $R_p$ ) εν παραλλήλω μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των τιμών  $C_p$  και  $R_p$  (Πιν.8.10).

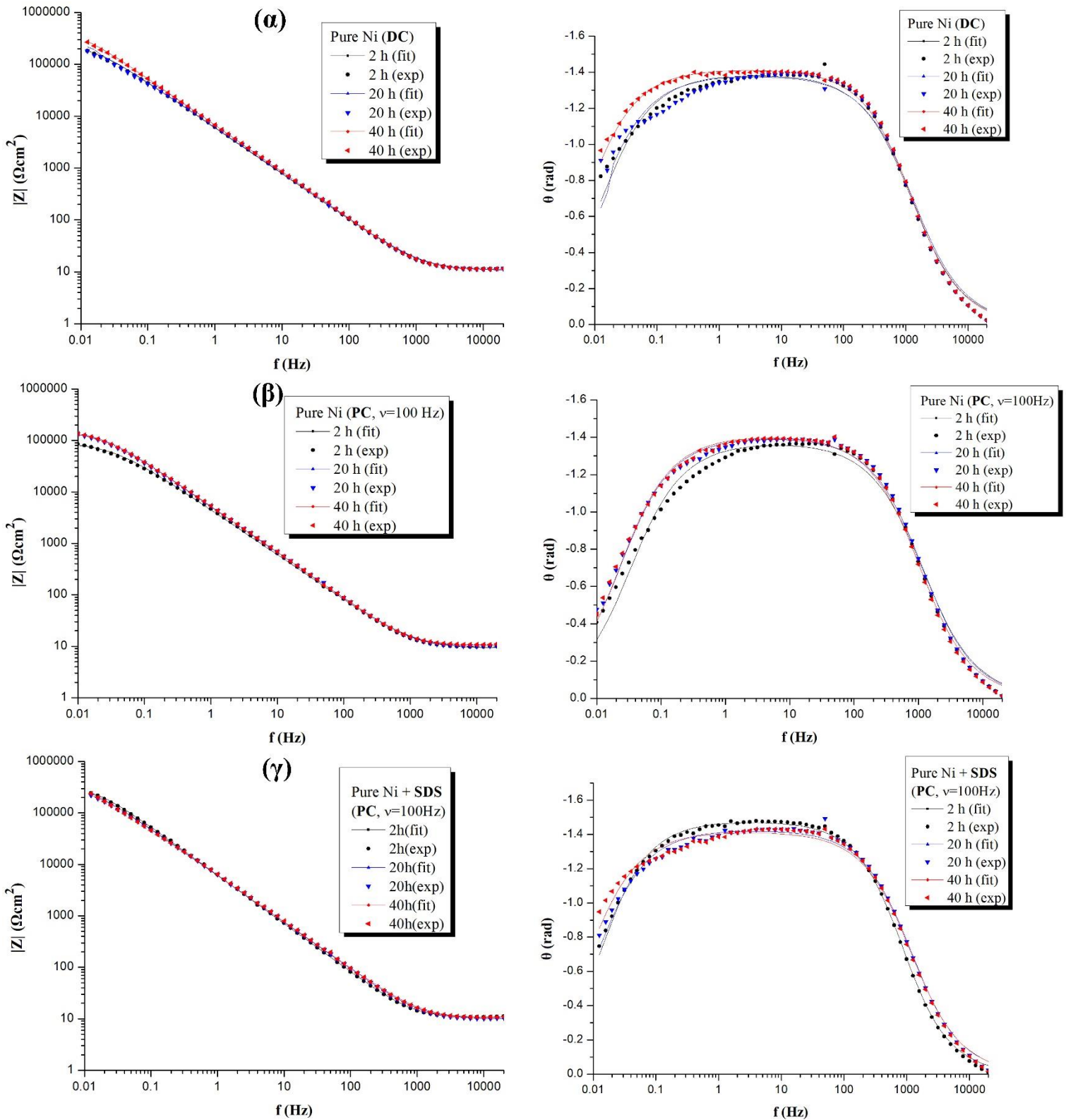
**Πίνακας 8. 10:** Ηλεκτροχημικές παράμετροι από την προσαρμογή των δεδομένων της ηλεκτροχημικής εμπέδησης για αποθέματα απλού Ni μετά από 60 h εμβάπτισης σε διάλυμα 0.6M NaCl.

| Είδος αποθέματος                | $E_{oc}$<br>(V vs SCE) | $R_p$<br>(k $\Omega$ cm <sup>2</sup> ) | $C_p$<br>( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------------------------|------------------------|--|--------------------------------------|
| Pure Ni+ SDS (PC, $\nu=100$ Hz) | -0.153                 | 365                                    | 30.7                                 |
| Pure Ni (DC)                    | -0.131                 | 637                                    | 28.2                                 |
| Pure Ni (PC, $\nu=100$ Hz)      | -0.192                 | 138                                    | 36.4                                 |

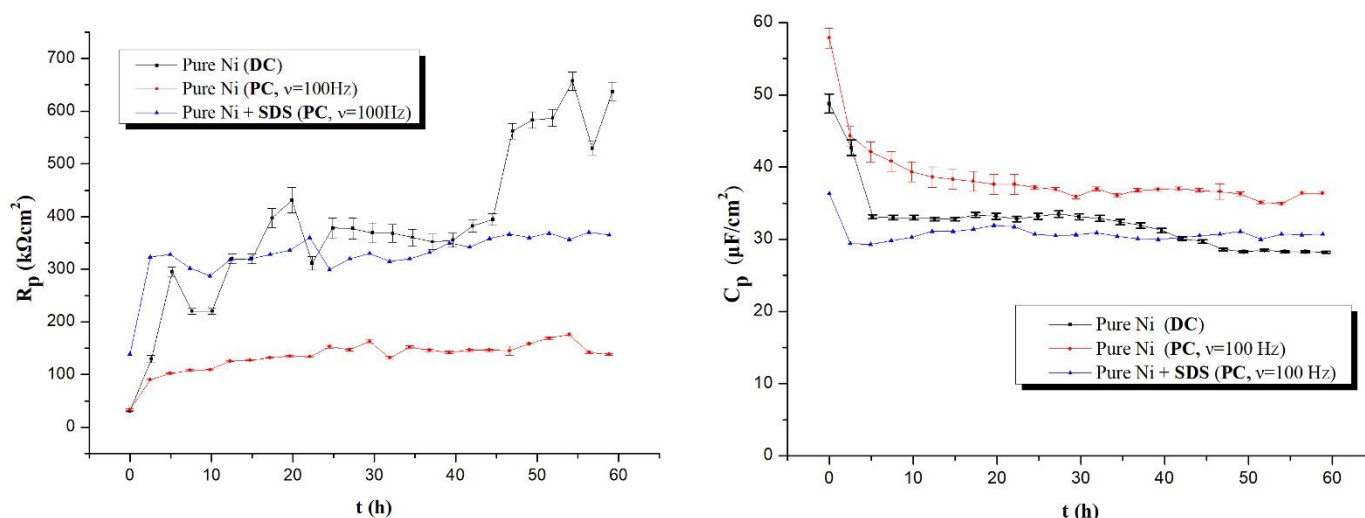
Έτσι, από τα προσαρμοσμένα αποτελέσματα (fitting results), φαίνεται ότι η αντίσταση πόλωσης για τα απλά αποθέματα Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC, λαμβάνει την υψηλότερη τιμή και αυτό συνεπάγεται μια εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, έπειτα από 60 h εμβάπτισης (Σχ.8.16). Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές του  $E_{oc}$  (Σχ.8.15). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz) παρουσία πρόσθετου.

Από την άλλη, τα απλά αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία πρόσθετου και με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz), παρουσιάζουν τη χαμηλότερη τιμή αντίστασης πόλωσης συγκριτικά με τα άλλα αποθέματα που μελετήθηκαν. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα αποθέματα απλού Ni είχαν μια αύξηση της  $R_p$  με την πάροδο του χρόνου εμβάπτισης, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την δημιουργία ενός παθητικοποιημένου στρώματος που

αντιστέκεται στην επίδραση των χλωριόντων. Οι τιμές της χωρητικότητας για τα αποθέματα απλού νικελίου που μελετήθηκαν είναι μεταξύ 28 και 37  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  και οι μικρές διαφορές που εντοπίζονται στις τιμές αυτές μπορούν να αποδοθούν στις μικρές διαφορές της μελετώμενης επιφάνειας των αποθεμάτων (Σχ.8.17).



**Σχήμα 8. 16:** Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Bode) για αποθέματα απλού Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή (α) DC, (β) PC,  $\nu=100$  Hz και (γ) PC,  $\nu=100$  Hz παρουσία SDS για χρόνους εμβάπτισης 2, 20 και 40 h. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες καμπύλες (fitting curves).



**Σχήμα 8. 17:** Εξέλιξη της αντίστασης πόλωσης και της χωρητικότητας διπλού στρώματος για αποθέματα απλού Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC (μαύρη γραμμή), PC ( $\nu=100$  Hz) (κόκκινη γραμμή) και PC ( $\nu=100$  Hz) παρουσία SDS (μπλε γραμμή).

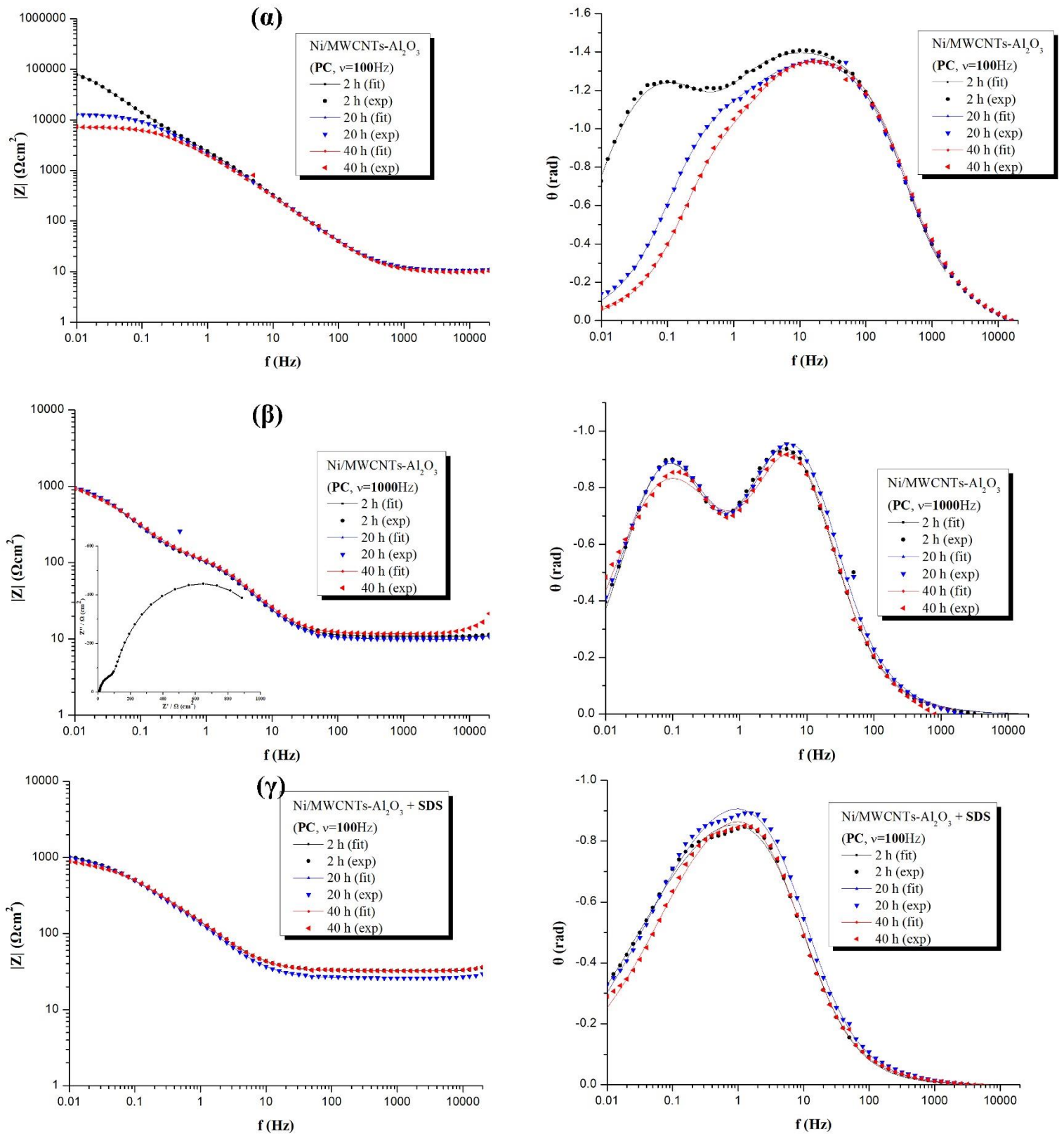
#### 8.4.2.2 Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs- $Al_2O_3$

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz, 1000 Hz) απουσίας και παρουσίας πρόσθετου ( $\nu=100$  Hz) είναι εμφανές ότι υπάρχουν δύο χρονικές σταθερές (Σχ.8.18). Πιο συγκεκριμένα, η μια χρονική σταθερά εμφανίζεται από τις υψηλές συχνότητες έως την συχνότητα  $\nu=1$  Hz και η δεύτερη για συχνότητες μικρότερες των 1 Hz. Στην περίπτωση απουσίας πρόσθετου, ο διαχωρισμός των χρονικών σταθερών είναι ακόμα πιο έντονος για τους αρχικούς χρόνους εμβάπτισης ενώ μετά από την πάροδο 10 h, τείνει να εξαφανίζεται.

Παρουσία πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το διάγραμμα παραμένει σχεδόν αναλλοίωτο καθ' όλη τη διάρκεια της εμβάπτισης, ενώ ο διαχωρισμός των χρονικών σταθερών είναι ελαφρώς ορατός.

Στον αντίποδα, ο διαχωρισμός των χρονικών σταθερών απουσία SDS είναι εμφανής σε όλη τη διάρκεια της εμβάπτισης.

Επιπλέον θα πρέπει να επισημανθεί ότι για όλα τα εξεταζόμενα αποθέματα οι τιμές της εμπέδησης στις χαμηλές συχνότητες είναι πάρα πολύ μικρές συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Ni (Σχ.8.18).



**Σχήμα 8. 18:** Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Bode) για σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC (α)  $\nu = 100$  Hz, (β)  $\nu = 1000$  Hz και (γ)  $\nu = 100$  Hz παρουσία SDS για χρόνους εμφότισης 2, 20 και 40 h. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες καμπύλες (fitting curves).

Τίθεται επομένως το ερώτημα εάν τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν κατώτερα αντιδιαβρωτικά χαρακτηριστικά ή αν οι διαφορές που εμφανίζουν σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα οφείλονται στη διαφορετική μορφολογία της επιφάνειάς τους.

Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα χρειάστηκε να δημιουργηθεί ένα μοντέλο που θα περιγράφει τα διαγράμματα εμπέδησης και θα βασίζεται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σύνθετων αποθεμάτων. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η ανοικτού τύπου, πορώδης δομή της επιφάνειας των Ni/MWCNTs- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποθεμάτων (Κεφ.5). Μάλιστα, το διάγραμμα Nyquist για το σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε απουσία SDS (PC,  $\nu=1000$  Hz) (Εικ.8.18 (β)), φαίνεται να μοιάζει ποιοτικά με το διάγραμμα ενός πορώδους ηλεκτροδίου, το οποίο προσομοιώνεται από ένα στοιχείο τύπου DeLevie, χωρίς όμως αυτό να επαρκεί. Έτσι ένα ισοδύναμο κύκλωμα το οποίο βασίζεται στους Mansfeld et al. [24-28] φαίνεται να είναι καταλληλότερο (Σχ.8.19).

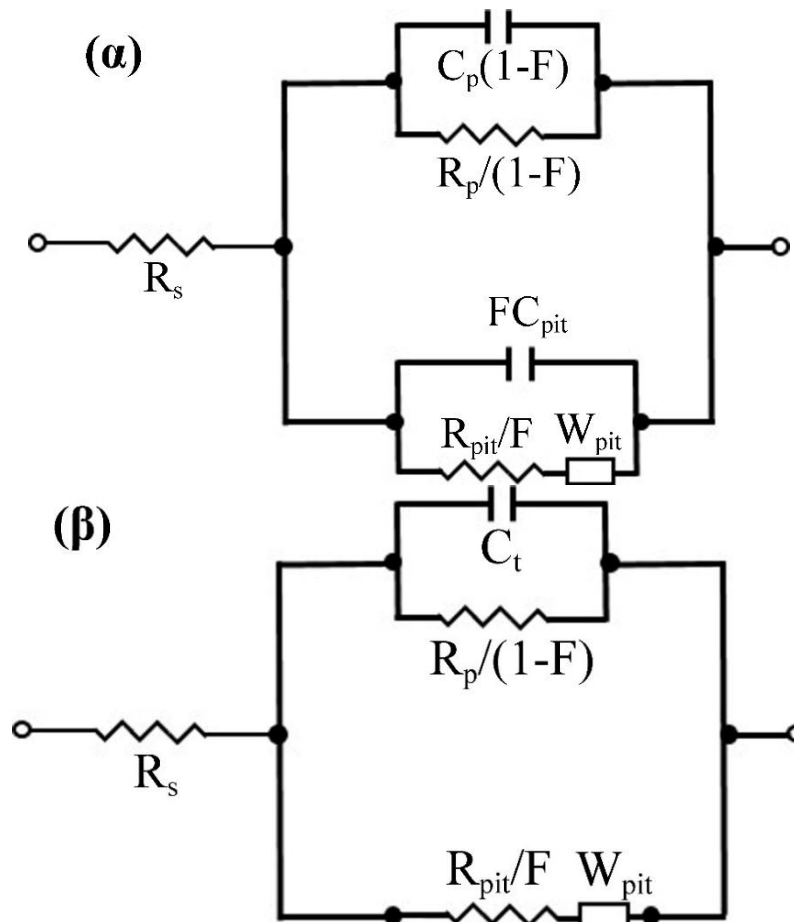
Τα δεδομένα από τις μετρήσεις EIS που αφορούν στα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC για συχνότητα  $\nu=100$  Hz παρουσία πρόσθετου SDS και για συχνότητα  $\nu=1000$ Hz απουσία SDS, χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση μέσω του ισοδύναμου κυκλώματος που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.19. Για τη δημιουργία αυτού του μοντέλου θεωρήθηκε ότι τα σύνθετα αποθέματα είναι πορώδη με ένα συγκεκριμένο και σταθερό αριθμό μικροσκοπικών πόρων που καλύπτουν ένα μέρος F της επιφάνειάς τους. Επίσης, θεωρήθηκε ότι οι πόροι αυτοί διαβρέχονται από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και εμφανίζεται μια αντίσταση  $R_{pit}$  μέσα σε αυτούς. Τα τοιχώματα των πόρων θεωρήθηκαν διπλότοιχα με χωρητικότητα  $C_{pit}$ . Όλες οι προαναφερθείσες υποθέσεις δίνουν τη δυνατότητα οι πόροι να μοντελοποιηθούν ως μια γραμμή μεταφοράς, ενώ πέρα από αυτή την περιοχή των πόρων, το υπόλοιπο απόθεμα είχε θεωρητικά μια αντίσταση πόλωσης  $R_p$  και μια χωρητικότητα  $C_p$  (Πιν. 8.11).

Ο πυκνωτής  $C_t$  μοντελοποιήθηκε ως ένα στοιχείο με σταθερή φάση και εμπέδηση  $Z_t=1/(j\omega C_t)^a$  [29]. Οι τιμές των  $C_t$  και  $a$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.19 (α),(β) (σύμβολο αστερίσκο) για τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz), ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο πυκνωτής  $C_t$  αναπαριστά ουσιαστικά τον συνδυασμό δύο πυκνωτών εν παραλλήλω:

$$C_t = C_p (1-F) + FC_{pit} \quad (1)$$



όπου  $C_p$  η χωρητικότητα του σύνθετου αποθέματος,  $C_{pit}$  η χωρητικότητα του πόρου και  $F$  το μέρος της επιφάνειας το οποίο διαπερνάται από τους πόρους. Για μικρό  $F$ , δηλαδή μικρό αριθμό πόρων ισχύει  $C_t = C_p$ .



**Σχήμα 8. 19:** Σχηματική αναπαράσταση (α) ισοδύναμου κυκλώματος για σύνθετο απόθεμα-ηλεκτρόδιο ( $R_s$ : αντίσταση διαλύματος,  $C_p$  και  $R_p$ : Χωρητικότητα και αντίσταση πόλωσης του ηλεκτροδίου,  $C_{pit}$  και  $R_{pit}$ : Χωρητικότητα και αντίσταση των πόρων,  $W_i$ : γραμμή μεταφοράς, και  $F$ : κλάσμα επιφάνειας πόρων) (β) ισοδύναμο κύκλωμα του κυκλώματος (α).

Η τιμή της χωρητικότητας παραμένει σχετικά σταθερή σε όλη τη διάρκεια (60 h) της εμβάπτισης (Σχ.8.20 (α)) κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο μιας και ο αριθμός των πόρων, δηλαδή η τιμή  $F$ , παραμένει σταθερός. Επιπλέον η παράμετρος  $\alpha$  λαμβάνει τιμές κοντά στο 1 υποδηλώνοντας ότι δεν υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση από έναν ιδανικό πυκνωτή (Σχ.8.20 (β)). Αντίστοιχα και η αντίσταση πόλωσης του σύνθετου αποθέματος- ηλεκτροδίου  $R_p$  (Σχ.8.20 (γ)) καθώς και η αντίσταση των πόρων  $R_{pit}$  (Σχ.8.20 (δ)), παραμένουν σταθερές σε όλη τη διάρκεια της εμβάπτισης, μιας και ο αριθμός των πόρων  $F$  έχει θεωρηθεί σταθερός.

Τέλος τα χαρακτηριστικά της εμπέδησης της γραμμής μεταφοράς (W) παρουσιάζονται με αστερίσκους στο Σχήμα 8.20 (ε) και (ζ). Ως εμπέδηση της γραμμής μεταφοράς ορίζεται:

$$Z_W = KF^{-1}/(j\omega)^n \quad (2)$$

όπου K η χαρακτηριστική εμπέδηση των πόρων.

Φαίνεται ότι η τιμή F/K παραμένει σταθερή και επομένως παραμένει σταθερή και η τιμή K. Η τιμή n παρουσιάζει μια μικρή μείωση κατά τη διάρκεια των 60 h εμβάπτισης.

Από όλα τα παραπάνω, προκύπτει ότι το σύνθετο απόθεμα το οποίο παρασκευάστηκε με την επιβολή PC, υψηλής συχνότητας ( $\nu=1000$  Hz), παραμένει ανέπαφο καθ' όλη τη διάρκεια της εμβάπτισης του (60 h) σε NaCl, μιας και τόσο οι χαρακτηριστικές παράμετροι του αποθέματος ( $C_t$ ,  $\alpha$ ,  $R_p$ ) όσο και οι παράμετροι των πόρων ( $R_{pit}$ , F/K, n), παραμένουν σχετικά σταθερές.

**Πίνακας 8. 11:** Ηλεκτροχημικές παράμετροι από την προσαρμογή των δεδομένων της ηλεκτροχημικής εμπέδησης για σύνθετα αποθέματα Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από 60 h εμβάπτισης σε διάλυμα 0.6M NaCl.

| Είδος αποθέματος  | $E_{oc}$<br>(V (vs SCE)) | $C_t$<br>(Scm <sup>-2</sup> ) <sup>1/a<sub>s</sub></sup> | $R_p/(1-F)$<br>(Ωcm <sup>2</sup> ) | $R_{pit}/F$<br>(Ωcm <sup>2</sup> ) | F/K<br>(Scm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> ) |
|---|--------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|--|
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>( $\nu=1000$ Hz)      | -0.156                   | 0.00103  | 1142                               | 140                                | 0.00363                                    |
| Ni/MWCNTs-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SDS<br>( $\nu=100$ Hz) | -0.203                   | 0.00108  | 1061                               | 229                                | 0.00118                                    |

Για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσία πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και με την επιβολή PC, οι τιμές των παραμέτρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.20 (σύμβολο κύκλος). Φαίνεται λοιπόν ότι η χωρητικότητα του σύνθετου αποθέματος- ηλεκτροδίου  $C_t$  παραμένει σταθερή και για τις 60 h της εμβάπτισης, το οποίο είναι αναμενόμενο αφού ο αριθμός των πόρων (F) παραμένει σταθερός. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως η τιμή της  $C_t$  είναι ίδια με αυτή των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν απουσία SDS (PC,  $\nu=1000$  Hz), και ίση περίπου με 0.0011 F/cm<sup>2</sup>.

Επιπλέον, και σε αυτή την περίπτωση, η παράμετρος  $\alpha$  λαμβάνει τιμές κοντά στο 1, γεγονός το οποίο δείχνει ελάχιστη διαφοροποίηση από έναν ιδανικό πυκνωτή, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

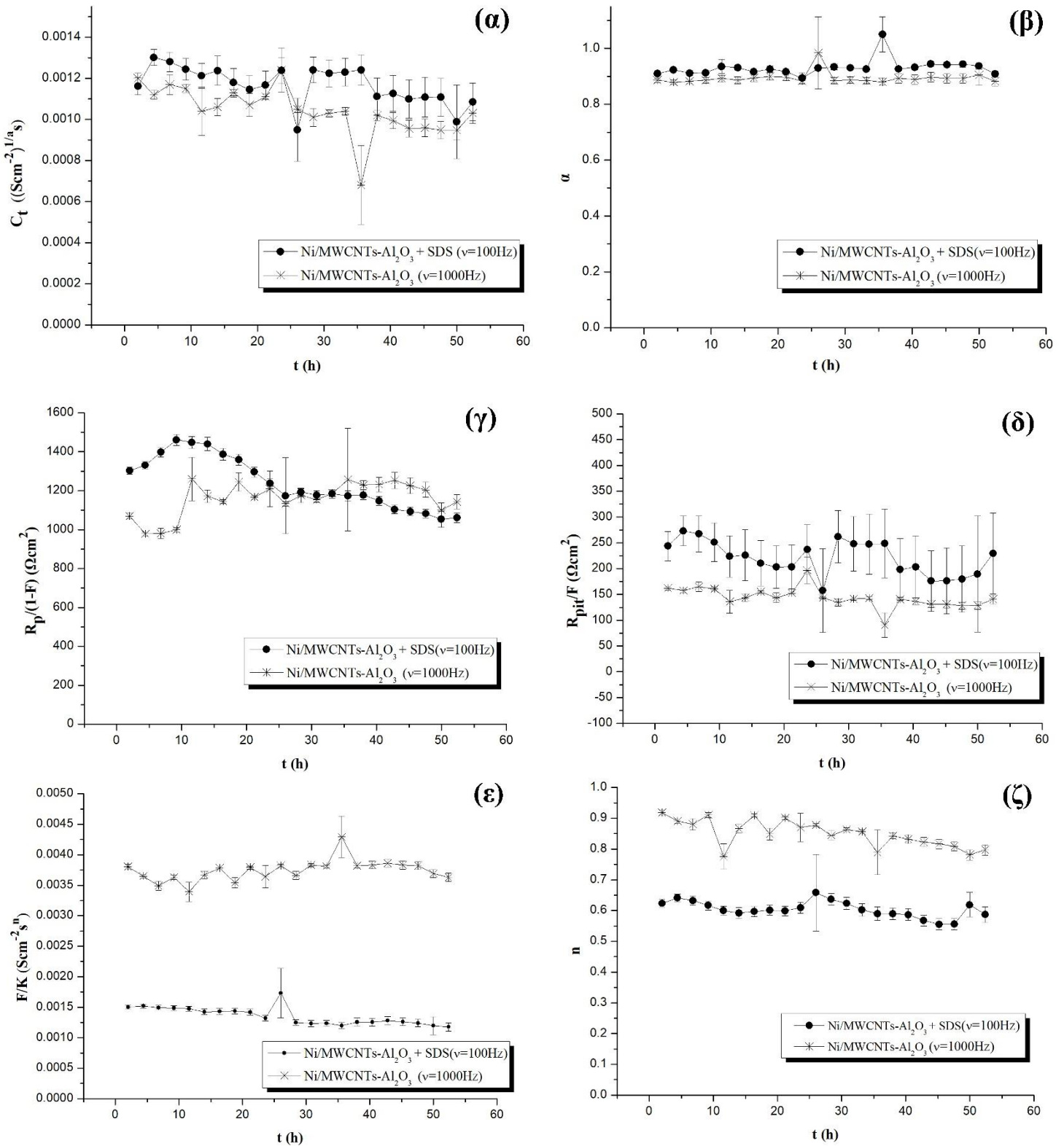
Για δεδομένο αριθμό πόρων, η αντίσταση πόλωσης του αποθέματος  $R_p$  μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, με τιμή περίπου ίση με 1100 Ω cm<sup>2</sup>, ίδια με αυτή για την περίπτωση του

σύνθετου αποθέματος που παρασκευάστηκε απουσία SDS (PC,  $\nu=1000$  Hz) (Σχ.8.20(γ)). Αντίστοιχα, σταθερή θεωρείται και η αντίσταση των πόρων  $R_{pit}$  σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (60 h). Η τιμή  $R_{pit}/F$  είναι περίπου ίση με  $225 \Omega \text{ cm}^2$ , και είναι υψηλότερη συγκριτικά με το σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PC,  $\nu=1000$  Hz) (περίπου  $150 \Omega \text{ cm}^2$ ) (Σχ.8.20(δ)).

Η τιμή του  $F/K$  παραμένει σταθερή (Σχ.8.20(ε)), και επομένως παραμένει σταθερή και η παράμετρος  $K$  με τιμή περίπου ίση με  $0.00118 \text{ S cm}^{-2}\text{s}^n$ , ενώ, απουσία SDS, η παράμετρος αυτή είχε τιμή περίπου ίση με  $0.00363 \text{ S cm}^{-2}\text{s}^n$  μετά από 60h εμβάπτισης. Τέλος, η σταθερά  $n$  λαμβάνει μια τιμή 0.6 κοντά στην αναμενόμενη.

Συγκρίνοντας τα δύο σύνθετα αποθέματα φαίνεται ότι οι βασικές διαφορές εντοπίζονται κυρίως στα χαρακτηριστικά των πόρων και όχι στις ιδιότητες της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος-ηλεκτροδίου.

Ωστόσο η παραπάνω ανάλυση δείχνει ότι και τα δύο σύνθετα αποθέματα παρέμειναν ανέπαφα σε όλη τη διάρκεια της εμβάπτισής τους σε διάλυμα NaCl, αφού τόσο οι χαρακτηριστικές παράμετροι του αποθέματος ( $C_t$ ,  $\alpha$ ,  $R_p/(1-F)$ ), όσο και οι χαρακτηριστικές παράμετροι των πόρων ( $R_{pit}/F$ ,  $F/K$ ,  $n$ ) παρέμειναν, και στις δύο περιπτώσεις, σχετικά σταθερές.



**Σχήμα 8. 20:** (α) Χωρητικότητα αποθέματος, (β) εκθέτης  $\alpha$ , (γ) αντίσταση πόλωσης, (δ) αντίσταση πόρων, (ε) παράγοντας  $F/K$  και (ζ) παράγοντας  $n$ , για σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC ( $\nu=100$  Hz) παρουσία SDS (κύκλοι) και απουσία πρόσθετου (PC,  $\nu=1000$  Hz) (αστερίσκοι).

### 8.4.3 Συμπεράσματα μελέτης διάβρωσης απλών και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Από τη μελέτη δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και με τη τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης προκύπτει ότι τα αποθέματα Ni που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, έπειτα από 60 h εμβάπτισης σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC παρουσία ή απουσία προσθέτου. Σε όλα τα αποθέματα απλού νικελίου παρατηρήθηκε αύξηση της αντίστασης Rp με την πάροδο του χρόνου εμβάπτισης, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την δημιουργία ενός παθητικοποιημένου στρώματος που αντιστέκεται στην επίδραση των χλωριόντων.

Τα δεδομένα από τις μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης που αφορούν στα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC για συχνότητα  $\nu=100$  Hz παρουσία πρόσθετου SDS και για συχνότητα  $\nu=1000$ Hz απουσία SDS, χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση μέσω του ισοδύναμου κυκλώματος ενώ θεωρήθηκε ότι είναι πορώδη με ένα συγκεκριμένο και σταθερό αριθμό μικροσκοπικών πόρων. Η ανάλυση έδειξε ότι οι χαρακτηριστικές παράμετροι του αποθέματος όσο και οι χαρακτηριστικές παράμετροι των πόρων, παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της εμβάπτισής τους σε διάλυμα NaCl. Συγκρίνοντας τα δύο σύνθετα αποθέματα φαίνεται ότι οι βασικές διαφορές εντοπίζονται κυρίως στα χαρακτηριστικά των πόρων και όχι στις ιδιότητες της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος-ηλεκτροδίου. Τέλος, και τα δύο εξεταζόμενα σύνθετα Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PC,  $\nu=1000$ Hz και PC=100Hz+SDS), παρέμειναν ανέπαφα, διατήρησαν τα ηλεκτροχημικά τους χαρακτηριστικά καθ' όλη τη διάρκεια της εμβάπτισής τους (60 h) σε 0.6M NaCl, υποδεικνύοντας ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H.S. Maharana, Prvan Kumar Katiyar, K. Mondal, *Appl. Surf. Sci.*, 478 (2019) 26–37.
2. N.D. Boscher, V. Vaché, P. Carminati, P. Grysan, P. Choquet, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 5744–5750.
3. S. Spanou, E. A. Pavlatou, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010), 1325–1336..
4. L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006), 599.
5. R.K. Saha, T.I. Khan, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010), 890.
6. P. Narasimann, M. Pushpavanam, V.M. Periasamy, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2011), 590.
7. S.T. Aruna, V.K. William Grips, K.S. Rajam, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010), 2161.
8. Yahia H. Ahmad, Adel M. A. Mohamed, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014), 1942 – 1963.
9. F. Daneshvar-Fatah, F. Nasirpour, *Surf. Coat. Technol.*, 248 (2014), 63–73.
10. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Wear*, 271 (2011), 2100–2105.
11. M. Kartal, M. Uysal, H. Gul, A. Alp, H. Akbulut., *Appl. Surf. Sci.*, 354 (2015), 328–336.
12. N. Chronopoulou, D. Vozios, P. Schinas, E. A. Pavlatou, *Mater. Today: Proc.*, 5 (2018), 27653–27661.
13. G. Hatipoglu, M. Kartal, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, *Tribol. Int.*, 98 (2016), 59–73.
14. Annelise Jean-Fulcrand, Marc A. Masen, Tim Bremner, Janet S.S. Wong, *Polymer*, 128 (2017), 159-168.
15. C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, *Wear*, 271 (2011), 2100–2105.
16. N. Chronopoulou, E. Siranidi, A.-M. Routsis, H. Zhao, J. Bai, A. Karantonis, E.A. Pavlatou, *Surf. Coat. Technol.*, 350 (2018), 672–685.
17. J.H. Ouyang, X.-S. Liang, J. Wen, Z.-G. Liu, Z.-L. Yang, *Wear*, 271 (2011), 2037–2045.
18. S. Spanou, A.I. Kontos, A. Siokou, A.G. Kontos, N. Vaenas, P. Falaras, E.A. Pavlatou, *Electrochim. Acta*, 105 (2013), 324–332.
19. Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2009.
20. H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp, *Appl. Surf. Sci.*, 359 (2015), 340–348.
21. J. Chen, J. Li, D.Xiong, Y.He, Y. Ji, Y. Qin, *Appl. Surf. Sci.*, 361 (2016), 49–56.
22. Guanchen Lua, Xiaoliang Shia, Xiyao Liu, Hongyan Zhou, Yuan Chen, Zhenyu Yang, Yuchun Huang, *Wear*, (2019), 428–429.
23. Na Li, Lan Zhang, Yongchao Zhu, Miting Xu, Yuxi Xu, Xinwei Ruan, Huizhong Maz, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (5) (2018), D215-D222.
24. F. Mansfeld, S. Lin, K. Kim, H. Shih, *Corros. Sci.*, 27 (1987), 997–1000.
25. F. Mansfeld, *Electrochim. Acta*, 35 (1990), 1533–1544.
26. F. Mansfeld, H. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 1171–1172.
27. F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 78–82.
28. F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, *Electrochim. Acta*, 34 (1989), 1123–1132.
29. Piotr Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 149–154.



Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα & Προτάσεις  
μελλοντικής έρευνας

## 9.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν *για πρώτη φορά* σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενίσχυση σωματιδίων με βάση τον άνθρακα, όπως *υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , MWCNTs-SiC* αλλά και νανοσωματιδίων *GnPs*, από λουτρό τύπου Watts, με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης. Διερευνήθηκε η επίδραση του τύπου του σωματιδίου, του πρόσθετου SDS στο λουτρό και της επιβολής συνεχούς και παλμικού ρεύματος στη μορφολογία, στη δομή, στη σύσταση, στη μικροσκληρότητα, στην αντοχή στην τριβή ολίσθησης και στην αντίσταση στη διάβρωση. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν και *απλές* επικαλύψεις νικελίου, απουσία και παρουσία SDS, σε διαφορετικές συνθήκες εφαρμοζόμενου τύπου ρεύματος.

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με τον δομικό χαρακτηρισμό, τη δομή και τη σύσταση των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων.

### A. Απλές επικαλύψεις Νικελίου

Για την περίπτωση των απλών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου, η *παρουσία του SDS* με επιβολή συνεχούς ρεύματος (*DC*) βρέθηκε ότι μεταβάλλει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό(χωρίς SDS) των κρυσταλλιτών του νικελίου  $[100]$  σε  $[211]$ . Η επιβολή παλμικού ρεύματος- *PC*, με *αυξανόμενη συχνότητα* (από 0.1Hz έως 1000Hz), έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού κατά την ακολουθία  $[211+100] \rightarrow [211] \rightarrow [110]$ , η οποία συνοδεύεται από *μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών*, από ~32nm στα ~27nm.

### B. Επικαλύψεις Ni/ MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$

Για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , διαπιστώθηκε ότι η επιβολή *DC*, *απουσία SDS*, δεν επηρεάζει τον αρχικό (χωρίς την παρουσία των σωματιδίων στο λουτρό) εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυστάλλων του νικελίου  $[100]$ , ενώ η *παρουσία SDS*, οδηγεί σε *τυχαίο*. Με την επιβολή *PC*, επικρατεί *τυχαίος προσανατολισμός*, ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία SDS ή από την τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας. Επιπλέον, το *μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών* του νικελίου μειώνεται στα *~20 nm με την επιβολή υψηλών τιμών συχνότητας των επιβαλλόμενων παλμών δυναμικού*.

Από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , με την τεχνική SEM, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία *ανοικτού τύπου, πορώδη δομή*, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (DC ή PC) ή την παρουσία ή απουσία SDS. Ωστόσο, οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζονται *σχετικά συμπαγή στην*



*κάθετη τομή τους*, με καλή διασπορά των υβριδικών σωματιδίων κατά μήκος της, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι οι κρύσταλλοι νικελίου *ηλεκτρο-αποτίθενται στους νανοσωλήνες άνθρακα με προτίμηση στις θέσεις ατελειών/ «defect sites» της επιφάνειας των MWCNTs*. Η επιβολή *PC υψηλής συχνότητας* ( $\nu=1000\text{Hz}$ ), *απουσία SDS*, οδηγεί σε μια αξιοσημείωτη *αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του C* (~7.6% wt) στη μεταλλική μήτρα νικελίου. Η *παρουσία* όμως του *SDS μειώνει* εν γένει *τα ποσοστά ενσωμάτωσης* των σωματιδίων, ωστόσο οδηγεί σε μια πιο *ομοιόμορφη διασπορά* και κατανομή των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman προκύπτει ότι τα σύνθετα αποθέματα *Ni/MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$* , που παρασκευάστηκαν *απουσία SDS*, χαρακτηρίζονται από *μεγάλο βαθμό δομικής διαταραχής των συν-αποτιθέμενων υβριδικών σωματιδίων* στη μεταλλική μήτρα, ο οποίος φαίνεται να *οφείλεται στον υψηλό βαθμό συσσωμάτωσης* των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , συγκριτικά με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία SDS.

*Παρουσία των MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$*  στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η *απόδοση ρεύματος* ήταν *μικρότερη* σε σχέση με το καθαρό ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και αυτό αποδίδεται κυρίως *στην ενίσχυση της έκλυσης υδρογόνου*. Όμως, η ταυτόχρονη *παρουσία SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα τη *μέγιστη απόδοση ρεύματος*, η οποία αποδίδεται *στην αναγωγή των ιόντων του νικελίου*. Επιπλέον, προτάθηκε ένας πιθανός *μηχανισμός* για τον τρόπο ηλεκτροαπόθεσης των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου με βάση την τεχνική καθοδικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης και σε συνδυασμό με την τεχνική φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι λόγω της μεγάλης ενεργούς επιφάνειας αλλά και της χαμηλής υπέρτασης της αναγωγής υδρογόνου στην επιφάνεια των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αυξάνεται ο ρυθμός αναγωγής των πρωτονίων. Ωστόσο, ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου μειώνεται λόγω της προσρόφησης του SDS στην επιφάνεια των MWCNTs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , με αποτέλεσμα να μειώνονται και τα πιθανά σημεία που θα μπορούσε να λάβει χώρα η έκλυση του υδρογόνου.

### *Γ. Επικαλύψεις Ni/MWCNTs-SiC*

Η μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων *Ni/MWCNTs-SiC* έδειξε ότι με την επιβολή *DC*, *απουσία ή παρουσία SDS*, δεν επηρεάζεται ο αρχικός (απουσία των υβριδικών σωματιδίων στο λουτρό) εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυστάλλων του νικελίου [*100*], ωστόσο *ενισχύεται η (111)* γραμμή περίθλασης, ενώ *το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων μειώνεται*

από τα ~38nm στα ~30nm. Η *επιβολή PC*, *χαμηλών* τιμών *συχνοτήτων*, *ανεξάρτητα* από την *παρουσία* ή την *απουσία SDS* δεν μεταβάλλει και πάλι τον *[100]* εκλεκτικό προσανατολισμό, όμως η *επιβολή υψηλών* τιμών *συχνοτήτων* έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση ενός *τυχαίου προσανατολισμού*. Επομένως, τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs/SiC φαίνεται να παρεμποδίζουν σε σημαντικό βαθμό την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, αυξάνοντας τον αριθμό των σημείων πυρηνο-γένεσης με αποτέλεσμα να επικρατεί ένας τυχαίος προσανατολισμός κρυσταλλιτών, η οποία συνοδεύεται και από σημαντική *μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου στα ~20 nm* σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα νικελίου (~32nm).

Από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων **Ni-MWCNTs/SiC**, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μία σχετικά *συμπαγή δομή*. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι νικελίου *ηλεκτρο-αποτίθενται κατά προτίμηση στα «σημεία ατελειών- defect sites» της επιφάνειας των MWCNTs*. Η *επιβολή PC*, *υψηλής συχνότητας* σε συνδυασμό με την παρουσία *SDS* οδηγεί σε σημαντική *αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του C (~5% wt.)* στη μεταλλική μήτρα του νικελίου.

Τέλος, από τα φάσματα Raman που καταγράφηκαν για τις επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων, προκύπτει ότι η *παρουσία SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε μια πιο *ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων* στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος, σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία *SDS*. Επίσης, ανιχνεύτηκε *έντονη διαταραχή* της μορφολογίας *των MWCNTs-SiC* κατά τη συναπόθεσή τους με τη μεταλλική μήτρα.

#### **Δ. Επικαλύψεις Ni/GnPs**

Μελετώντας τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/GnPs διαπιστώθηκε ότι με την *επιβολή DC*, ο κρυσταλλογραφικός εκλεκτικός προσανατολισμός παραμένει *[100]*, ανεξάρτητα από την τιμή της συγκέντρωσή τους στο λουτρό ή την παρουσία και την απουσία *SDS*, ωστόσο *ενισχύεται η (111)* γραμμή περίθλασης. Το *μέσο μέγεθος* των κρυσταλλιτών του νικελίου *μειώνεται* στα 30nm, αυτό όμως αποδίδεται περισσότερο στην *παρουσία SDS* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και όχι τόσο στην παρουσία των GnPs.

Με την *επιβολή παλμικού ρεύματος* και για συγκέντρωση *GnPs 0.1 g/L*, *απουσία πρόσθετου*, παρατηρείται η ίδια ακολουθία εκλεκτικού προσανατολισμού *[100]→[211]→[110]* με αύξηση της συχνότητας με αυτήν των καθαρών επικαλύψεων νικελίου, με παράλληλη *ενίσχυση* της γραμμής περίθλασης (*111*), η οποία συνδέεται με την ιδιαίτερη μορφολογία των GnPs πάνω στα οποία αποτίθενται οι κρύσταλλοι νικελίου. Με

αύξηση της συχνότητας και *παρουσία SDS*, επικρατεί η ακολουθία  $[100] \rightarrow [R] \rightarrow [211] \rightarrow [111+110]$ , όπου η *ενίσχυση της (111)* γραμμής γίνεται ακόμα *εντονότερη*, ενώ *το μέσο μέγεθος* των κρυσταλλιτών του νικελίου *μειώνεται* στα ~25 nm.

Για τιμή συγκέντρωσης των *GnPs 0.5 g/L* στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, *απουσία SDS* προέκυψε *μη αποτελεσματική συναπόθεση* των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου. Όμως *παρουσία SDS*, βελτιώνεται η ποιότητα των σύνθετων επικαλύψεων και η δομική ακολουθία που επικρατεί με αύξηση της συχνότητας είναι  $[100] \rightarrow [110]$ . Παρατηρείται και πάλι *ενίσχυση της (111)* κρυσταλλογραφικής γραμμής περίθλασης, ενώ *το μέσο μέγεθος* των κρυσταλλιτών του νικελίου *αυξάνεται* συγκριτικά με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, αλλά με χαμηλότερη συγκέντρωση GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (~27 nm).

Από τη μελέτη της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων προκύπτει ότι πρόκειται για μια *συμπαγή δομή με «διογκώσεις»*, η οποία οφείλεται στις προεξοχές που σχηματίζονται από τους κρυστάλλους του νικελίου που αναπτύσσονται *πάνω* στα πετάλια γραφενίου. Επιπλέον, φαίνεται ότι η *επιβολή παλμικού ρεύματος* καθώς και η *παρουσία SDS*, οδηγούν σε *πιο ομαλή και ομοιόμορφη* κατανομή των *GnPs* στην επιφάνεια του αποθέματος. Η *αύξηση της συγκέντρωσης* των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό *δε φαίνεται να επηρεάζει τη μορφολογία των αποθεμάτων*.

Ανεξάρτητα από την απουσία ή την παρουσία SDS ή τη συγκέντρωση σωματιδίων GnPs στο λουτρό, φαίνεται ότι η *επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας* ( $\nu=1\text{Hz}$ ) οδηγεί σε *αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του άνθρακα* στη μεταλλική μήτρα νικελίου, το οποίο συνδέεται με το μέγεθος των πεταλιών και την κινητική ενσωμάτωσής τους στη μήτρα νικελίου.

Τέλος, από τη μελέτη της επιφάνειας των αποθεμάτων με την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman προκύπτει ότι η *επιβολή υψηλής συχνότητας* συνοδεύεται από *μεγαλύτερη διαταραχή* της δομής των σωματιδίων που αποδίδεται στην αναδίπλωση - «*ζάρωμα-wrinkled sheets*» των σωματιδίων κατά τη συναπόθεση με τους κρυστάλλους του νικελίου. Η διαταραχή αυτή συνοδεύεται με αυξημένο αριθμό κρυσταλλικών ατελειών του γραφενίου και γίνεται εντονότερη όταν η *συγκέντρωσή* τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και στο σύνθετο απόθεμα *αυξάνεται*.

### ***E. Τραχύτητα***

Από το σύνολο των επικαλύψεων, η μελέτη της **τραχύτητας** ανέδειξε ότι η παρουσία τόσο των υβριδικών σωματιδίων *MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *MWCNTs-SiC* όσο και των *GnPs* απουσία SDS, στο ηλεκτρολυτικό λουτρό **αυξάνει τις τιμές της** σε σύγκριση με τα αποθέματα απλού νικελίου (PC,  $\nu = 100\text{Hz}$ ). Παρουσία *SDS*, **οι τιμές της τραχύτητας και του δείκτη ασυμμετρίας** των σύνθετων αποθεμάτων Ni/GnPs **μειώνονται**. Για την περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* και *Ni/MWCNTs-SiC* οι τιμές της τραχύτητας παραμένουν υψηλές, ωστόσο παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη μορφολογία, δεδομένου ότι ο δείκτης ασυμμετρίας μειώνεται και προσεγγίζει το μηδέν.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μικροσκληρότητας, αντίστασης στην τριβή ολίσθησης και στη διάβρωση για επιλεγμένα σύνθετα αποθέματα.

### ***ΣΤ. Μικροσκληρότητα***

Από τη μελέτη της **μικροσκληρότητας** των **απλών αποθεμάτων Ni** σε συνάρτηση με τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος και την τιμή της συχνότητας των επιβαλλόμενων παλμών, παρουσία ή απουσία SDS, προκύπτει ότι η επιβολή PC υψηλής συχνότητας  $\nu = 1000\text{ Hz}$  συνοδεύεται με τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας, οι οποίες αποδίδονται στην επικράτηση του μικροκρυσταλλικού προσανατολισμού [110]. Η παρουσία του πρόσθετου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό **δεν εννοεί την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας** ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος.

Λόγω της αυξημένης τραχύτητας και της ιδιαίτερης μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, δεν κατέστη δυνατή η λήψη αξιόπιστων μετρήσεων μικροσκληρότητας από την επιφάνεια. Ως εναλλακτική μέθοδος, επιλέχθηκε η μέτρηση της μικροσκληρότητας **σε κάθετη τομή**. Διαπιστώθηκε ότι, **απουσία SDS**, η κακή διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα **δεν εννοεί την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας**. Αντίθετα, η **ταυτόχρονη παρουσία των υβριδικών σωματιδίων με το πρόσθετο SDS** στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και η **επιβολή παλμικού ρεύματος**, έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, την αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων και επομένως την **αύξηση της μικροσκληρότητας**.

Μελετώντας τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων *Ni/GnPs*, προκύπτει ότι η παρουσία των GnPs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, σε συνδυασμό με την επιβολή *PC*, **αυξάνει εν γένει τις τιμές της μικροσκληρότητας**. Ωστόσο τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας εμφανίζουν τα σύνθετα αποθέματα *Ni/GnPs* ( $0.1\text{ gL}^{-1}$ ), τα οποία παρασκευάστηκαν **απουσία SDS** και με την **επιβολή παλμικού ρεύματος μεσαίων ή και υψηλών τιμών συχνοτήτων**

( $\nu=10$  και 100 Hz) και το οποίο αποδίδεται στα ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης των **GnPs**.

Τέλος, για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων *Ni/MWCNTs-SiC*, οι τιμές της τραχύτητας αλλά και η ιδιαίτερη μορφολογία τους δεν επέτρεψαν την συστηματική μελέτη της μικροσκληρότητάς τους. Ωστόσο, οι ενδεικτικές μετρήσεις που έγιναν στην επιφάνεια έδειξαν **αύξηση της μικροσκληρότητας**. Ιδιαίτερα, στην περίπτωση εφαρμογής **PC υψηλής συχνότητας** ( $\nu=1000$  Hz), **η μικροσκληρότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή**, η οποία αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος.

### **Z. Αντοχή σε τριβή ολίσθησης**

Από τη μελέτη των δοκιμών **τριβής ολίσθησης**, απουσία λιπαντικού μέσου, των σύνθετων και απλών αποθεμάτων νικελίου, προκύπτει ότι η **ενσωμάτωση των υβριδικών σωματιδίων** και των **GnPs** στη μεταλλική μήτρα Ni έχει ως αποτέλεσμα τη **μείωση της τιμής του συντελεστή ξηρής τριβής ολίσθησης** συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Ni. Φαίνεται ότι η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και MWCNTs-SiC στη μεταλλική μήτρα Ni, ευνοεί τον σχηματισμό και τη διατήρηση ενός οξειδωτικού στρώματος, γεφυρώνοντας ενδεχομένως τη διαπαφή μεταξύ της μήτρας Ni και του οξειδωτικού αυτού στρώματος και ,τελικά παρατηρείται μηχανισμός **φθοράς λόγω πρόσφυσης** (adhesive wear mechanism). Το οξειδωτικό στρώμα φαίνεται να λειτουργεί ως ένα προστατευτικό στρώμα οδηγώντας στη μείωση της φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης. Η παρουσία **SDS** στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οδηγεί σε **περεταίρω μείωση** του συντελεστή τριβής ολίσθησης  $\mu$ , ενώ τα σύνθετα αποθέματα **Ni/MWCNTs-SiC + SDS** παρουσίασαν **τη χαμηλότερη τιμή συντελεστή τριβής  $\mu$**  καθώς και **πλάτους της πίστας τριβής**.

Τα φάσματα Raman στην πίστα εκτριβής υποδεικνύουν ότι αυξάνεται η **γραφίτικοποίηση** της επιφάνειας μετά από τις τριβολογικές δοκιμές, γεγονός που μπορεί να συσχετιστεί με την παρατηρούμενη μείωση του συντελεστή τριβής των σύνθετων αποθεμάτων. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι για όλες τις εξεταζόμενες σύνθετες επικαλύψεις ο μηχανισμός φθοράς περιγράφεται από **φθορά πρόσφυσης, οξείδωσης και εκτριβής**.

### **H. Αντοχή σε διάβρωση**

Από τη **μελέτη δυναμικού ανοικτού κυκλώματος** και με τη τεχνική **φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης** προκύπτει ότι τα **αποθέματα Ni** που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC παρουσιάζουν **εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση**, έπειτα από 60 h εμφάνισης σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC

παρουσία ή απουσία προσθέτου. Σε όλα τα αποθέματα απλού νικελίου παρατηρήθηκε *αύξηση της αντίστασης Rp με την πάροδο του χρόνου εμφάνισης*, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την δημιουργία ενός *παθητικοποιημένου στρώματος* που αντιστέκεται στην επίδραση των χλωριόντων.

Τα δεδομένα από τις μετρήσεις *ηλεκτροχημικής εμπέδησης* που αφορούν στα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC για συχνότητα  $\nu=100$  Hz, παρουσία πρόσθετου SDS και για συχνότητα  $\nu=1000$ Hz, απουσία SDS, χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση μέσω του ισοδύναμου κυκλώματος ενώ θεωρήθηκε ότι είναι πορώδη με ένα συγκεκριμένο και σταθερό αριθμό μικροσκοπικών πόρων. Η ανάλυση έδειξε ότι οι χαρακτηριστικές παράμετροι του αποθέματος όσο και οι χαρακτηριστικές παράμετροι των πόρων, παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της εμφάνισής τους σε διάλυμα NaCl. Συγκρίνοντας τα δύο σύνθετα αποθέματα φαίνεται ότι οι βασικές διαφορές εντοπίζονται κυρίως στα χαρακτηριστικά των πόρων και όχι στις ιδιότητες της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος-ηλεκτροδίου. Τέλος, και τα δύο εξεταζόμενα σύνθετα *Ni/MWCNTs-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (PC,  $\nu=1000$ Hz και PC=100Hz+SDS), παρέμειναν *ανέπαφα, διατήρησαν τα ηλεκτροχημικά τους χαρακτηριστικά καθ' όλη τη διάρκεια της εμφάνισής τους* (60 h) σε 0.6M NaCl, υποδεικνύοντας *ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση*.

Συνοπτικά, για όλες τις μελετώμενες σύνθετες επικαλύψεις, οι οποίες παρασκευάστηκαν με τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης ( $J=5$  A/dm<sup>2</sup>, pH=3.5,  $\omega=400$  rpm), συμπεραίνεται ότι:

- ◆ Η επιβολή **DC** δεν μεταβάλλει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του νικελίου που εμφανίζεται απουσία των σωματιδίων στο λουτρό.
- ◆ Η επιβολή **PC** έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων, ευνοώντας σε υψηλές συχνότητες τα υβριδικά MWCNTs- $\mu$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNTs-SiC, ενώ για ενδιάμεσες συχνότητες τα GnPs.
- ◆ Η παρουσία **SDS** με ταυτόχρονη επιβολή **PC**, οδηγεί σε μια πιο ομοιόμορφη κατανομή και διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις, οδηγεί σε μείωση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.
- ◆ Για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ MWCNTs- $\mu$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni/ MWCNTs-SiC, φαίνεται ότι αρχικά δημιουργείται ένα στρώμα νικελίου και στη συνέχεια

αποτίθενται τα υβριδικά σωματίδια, αφού οι κρύσταλλοι νικελίου *ηλεκτρο-αποτίθενται κυρίως στα «σημεία ατελειών- defect sites» της επιφάνειας των MWCNTs.*

- ◆ Οι τιμές της τραχύτητας και της μικροσκληρότητας αυξήθηκαν σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου, ενώ η παρουσία SDS μειώνει αισθητά τις τιμές του δείκτη ασυμμετρίας.
- ◆ Οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσιάζουν γενικά *αυξημένη μικροσκληρότητα, μικρότερο συντελεστή τριβής ξηρής ολίσθησης και ικανοποιητική αντοχή στη διάβρωση.*

## 9.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Με βάση τα παραπάνω τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, και ειδικότερα εκείνα που παρασκευάστηκαν παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα νικελίου, θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική βιομηχανία, καθώς παρουσιάζουν ενισχυμένη αντίσταση στην τριβή ολίσθησης, αλλά και αυξημένη μικροσκληρότητα [1]. Επιπλέον, λόγω της αυξημένης ενεργούς επιφάνειας και των ιδιαίτερων αντιδιαβρωτικών χαρακτηριστικών τους, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction -HER) [1-3] σε πλήθος εφαρμογών.

Σε επίπεδο βασικής έρευνας θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNTs-SiC και να συγκριθεί με αυτά των Ni/MWCNTs-μ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της μορφολογίας στην αντίσταση στη διάβρωση των επικαλύψεων. Επίσης, θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί μελέτη διηλεκτρικών ιδιοτήτων όλων των ειδών των βέλτιστα παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων. Επιπροσθέτως, για τη συστηματικότερη μελέτη της μικροσκληρότητας θα μπορούσε να γίνει μια γρήγορη επικάλυψη Ni (flash plating).

Στα αποτελέσματα της παρούσας ερευνητικής εργασίας, αναδείχθηκε η θετική επίδραση του οργανικού, ανιονικού προσθέτου SDS στις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων, τόσο σε συνθήκες συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Επομένως, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μία *συγκριτική μελέτη επίδρασης και άλλων πρόσθετων οργανικών ουσιών*, όπως το CTAB, το NaDDBS, το Triton X-100 κ.ά, τα οποία αποτελούν δημοφιλή μέσα διασποράς των CNTs στη βιβλιογραφία. Στα πλαίσια αυτά, κρίνεται σημαντική η *διερεύνηση* του ρυθμού *εξάντλησης ή μείωσης της συγκέντρωσης του ενισχυτικού μέσου*

με τον χρόνο λειτουργίας του λουτρού. Θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση ενός φάσματος τιμών πυκνότητας ρεύματος ( $J$ ), αλλά και της χρήσης *υπερήχων* στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων.

Εξαιρετικά ενδιαφέροντα θα ήταν και η *συγκριτική μελέτη* σύνθετων επικαλύψεων  $Ni/MWCNTs$ , αλλά και  $Ni/Al_2O_3$ ,  $Ni/SiC$ , οι οποίες θα παραχθούν με τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, με στόχο την ανάδειξη των βελτιωμένων ιδιοτήτων που προσδίδουν τα υβριδικά σωματίδια  $MWCNTs-\mu Al_2O_3$  και  $MWCNTs-SiC$ . Επιπλέον, σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του J. Bai του εργαστηρίου MSSMat του πανεπιστημίου École Centrale Paris, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν *υβριδικά σωματίδια με μικρότερες διαστάσεις*, όπως και να παραχθούν σύνθετα αποθέματα με *υβριδικά σωματίδια  $MWCNTs/GnPs$* .

Χρήσιμη κρίνεται και η *μελέτη κόστους* προς ανάδειξη του μακροπρόθεσμου οικονομικού οφέλους που θα προέκυπτε από την αντικατάσταση των συμβατικών επιφανειών Ni με νέων, ενισχυμένων σύνθετων επικαλύψεων λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων με στόχο τη δυνατότητα παροχής μίας ολοκληρωμένης πρότασης στην βιομηχανία. Τέλος, όπως επισημαίνεται και στη βιβλιογραφία ενδιαφέροντα θα ήταν μια προσπάθεια *προσομοίωσης του μηχανισμού της συναπόθεσης* των υβριδικών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα με υπολογιστικές μεθόδους, η οποία να λαμβάνει υπόψη την πολύπλοκη γεωμετρία των σωματιδίων καθώς και τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιφανειοδραστικών ουσιών και των υβριδικών σωματιδίων.



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, *Int. Mater.Rev.* (2010), 55:1, 41-64.
2. Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, *J. Electroanal. Chem.* 829 (2018) 194–207.
3. S. Wang, X. Zou, T. Shi, K. Ding, Z. Pang, Y. Huang, W. Tang, Q. Xu, Z. Zhou, X. Lu, *Appl. Surf. Sci.* 498 (2019) 143768.