



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ (DES)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικόλαος Τζελέπης
Α.Μ.: 05114069

Επίβλεψη: Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΕΜΠ 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Κόλλια, για την εμπιστοσύνη της και την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής μου. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στη Μυρτώ Δαρδαβίλλα, για την καθοδήγηση που μου προσέφερε και τη βοήθεια για να υλοποιήσω αυτή τη μελέτη. Τέλος, ευχαριστώ από την καρδιά μου, την οικογένεια μου, και τους κοντινούς μου ανθρώπους, για τη στήριξη και την υπομονή που επέδειξαν, συνοδεύοντας με σε αυτό το ταξίδι. Η συμβολή τους ήταν σημαντική και δε θα μπορούσα να φέρω εις πέρας αυτήν τη δοκιμασία, χωρίς την πίστη και την αφοσίωση τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΒΑΘΕΙΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ (DEEP EUTECTIC SOLVENTS, DESs).....	9
1.1 Γενικά.....	9
1.2 Ιοντικά Υγρά	9
1.2.1 Τα ιοντικά υγρά και οι εφαρμογές τους	9
1.2.2 Η τοξικότητα των ιοντικών υγρών	10
1.3 Βαθέως Ευτηκτικοί διαλύτες DESs	11
1.3.1 Ορισμός των DESs	11
1.3.2 Ιστορική ανάδρομή και εφαρμογές DES	13
1.4 Ηλεκτροπόθεση μετάλλων με τη χρήση DESs	14
1.4.1 Γενικά	14
1.4.2 Μειονεκτήματα των υδατικών ηλεκτρολυτικών λουτρών	15
1.4.3 Πλεονεκτήματα χρήσης των DESs σε ηλεκτρολυτικές διεργασίες	15
1.5 Βιομηχανική εφαρμογή εναπόθεσης μετάλλων από DES	16
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1 ^ο Υ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	17
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ	18
2.1 Βασικά στοιχεία ηλεκτροχημείας.....	18
2.1.1 Η Ηλεκτρόλυση	19
2.1.2 Η Διεπιφάνεια Ηλεκτροδίου–Ηλεκτρολύτη	19
2.1.3 Η δομή της διπλοστοιβάδας: Το υπόδειγμα Helmholtz	21
2.1.4 Κινητική των Ηλεκτροδιακών Δράσεων–Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας	23
2.1.5 Υπέρταση.....	24
2.1.6 Ο Νόμος του Faraday	25
2.2 Επιμετάλλωση και ηλεκτρολυτική απόθεση	26
2.2.1 Βασικές αρχές Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης.....	27
2.2.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση	28
2.3 Παράγοντες Ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων	30
2.3.1 Επίδραση της κατανομής και της πυκνότητας του ρεύματος.....	31
2.3.2 Επίδραση του pH	32
2.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	32

2.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος.....	32
2.3.5 Επίδραση της διάρκειας της ηλεκτροαπόθεσης	32
2.3.6 Επίδραση της ανάδευσης.....	33
2.3.7 Η φύση των μετάλλων και η πολωσιμότητα.....	33
2.3.8 Επίδραση οργανικών προσθέτων	33
2.3.9 Επίδραση της Μορφής Πόλωσης της Ηλεκτρολυτικής Κυψελίδας.....	34
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	36
3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	39
3.1 Εισαγωγή.....	39
3.1.1 Το Νικέλιο.....	39
3.1.2 Ηλεκτροαπόθεση Νικελίου	40
3.2 Το πείραμα Abbot et al.	40
3.2.1 Πειραματική διαδικασία.....	42
3.2.2 Ανάλυση επιφανειακής μικροδομής, μικροδομής διατομής και σκληρότητας.....	42
3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	43
3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των DES.....	45
3.3.2 Χαρακτηρισμός των εναποθέσεων.....	49
3.3.2 Η Επίδραση του Υποστρώματος	51
3.4 Άλλες Μελέτες για το Ηλεκτρολυτικό Σύστημα Αιθαλίνης –Νικελίου	53
3.4.1 Η Επίδραση των Προσθέτων	53
3.4.2 Η Επίδραση της Μορφής Πόλωσης	57
3.5 Το ηλεκτρολυτικό Σύστημα $\text{ChCl} - \text{Urea}$ σε εφαρμογές Ηλεκτροαπόθεσης Νικελίου .	59
3.5.1 Σύγκριση Ρελίνης – Αιθαλίνης.....	60
3.5.2 Η Επίδραση της Θερμοκρασίας	61
3.5.3 Η Επίδραση της Παρουσίας Νερού	62
3.5.4 Η Επίδραση του Εφαρμοζόμενου Δυναμικού	63
3.6 Σχολιασμός.....	64
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	65
4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	67
4.1 Εισαγωγή.....	67
4.2 Το Αλουμίνιο	67
4.2.1 Ηλεκτροαπόθεση Νανοκρυσταλλικού Αλουμινίου από Ιοντικά Υγρά	68
4.2.2 Ηλεκτροαπόθεση Αλουμινίου με χρήση DES.....	70

4.3 Ο Χαλκός	73
4.3.1 Ηλεκτροαπόθεση Χαλκού με χρήση DES	74
4.4 Ο Σίδηρος	75
4.4.1 Ηλεκτροαπόθεση Σιδήρου με Χρήση DES	76
4.5 Το Παλλάδιο	78
4.5.1 Ηλεκτροαπόθεση Παλλαδίου με Χρήση DES	79
4.6 Ο Ψευδάργυρος	81
4.6.1 Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου Με Χρήση DES	82
4.7 Ο Άργυρος	84
4.7.1 Ηλεκτροαπόθεση Άργυρου με Χρήση DES	84
4.8 Συμπεράσματα	85
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	86
5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ	89
5.1 Εισαγωγή.....	89
5.2 Κράματα Νικελίου	89
5.2.1 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-Co με Χρήση DES.....	90
5.2.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-P με Χρήση DES.....	93
5.2.3 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-Sn με Χρήση DES.....	94
5.2.4 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-Mo με Χρήση DES	96
5.3 Ηλεκτροαπόθεση Κράματος Zn-Sn με χρήση DES.....	98
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	104

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων, είναι μία διεργασία που εμφανίζει μεγάλη σημασία στον τομέα των Υλικών, καθώς χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές με σκοπό να προσδώσει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά σε μεταλλικές επιφάνειες, όπως σκληρότητα, αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση, ενώ επιπλέον χρησιμοποιείται και για διακοσμητικούς σκοπούς. Ενώ η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων συνήθως συντελείται από υδατικά διαλύματα, αυτά παρουσιάζουν μία σειρά μειονεκτημάτων, τα οποία οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα να ψάχνει βιώσιμες εναλλακτικές σε οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντικατάσταση των υδατικών λουτρών. Τα μειονεκτήματα των τελευταίων, είναι η ανάπτυξη υδρογόνου, η οποία οδηγεί σε φαινόμενα ευθραυστότητας (hydrogen embrittlement), ο περίπλοκος χειρισμός τους και το στενό ηλεκτροχημικό εύρος τους, το οποίο καθιστά την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων όπως το αλουμίνιο απαγορευτικές. Επιπλέον, έχουν τοξικά παραπροϊόντα. Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (DES), αποτελούνται από δύο χημικά είδη, ένα εκ των οποίων δρα ως δότης υδρογόνου και ένα το οποίο δρα ως δέκτης υδρογόνου, που είναι ικανά να συνδέονται μεταξύ τους, συχνά μέσω αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι ένα ευτηκτικό μίγμα με σημείο τήξης σημαντικά χαμηλότερο από αυτό κάθε μεμονωμένου συστατικού. Τα DES, παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα σε οξείδια και άλατα μετάλλων, ενώ ταυτόχρονα αποτρέπουν τα φαινόμενα παθητικοποίησης υδρογόνου και έχοντας ευρύ παράθυρο δυναμικού εν αντιθέσει με τα υδατικά διαλύματα. Επιπρόσθετα, έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής και προετοιμάζονται εύκολα, ενώ ταυτόχρονα είναι βιοδιασπώμενα. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διερευνούμε τη δυνατότητα χρήσης των DES σε εφαρμογές ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και συγκρίνουμε τις επιφάνειες που προκύπτουν με αυτές από υδατικά διαλύματα. Έχει γίνει εκτενής μελέτη της διαθέσιμης βιβλιογραφίας των εναποθέσεων νικελίου, ενώ γίνεται αναφορά και σε εφαρμογές άλλων μετάλλων αλλά και κραμάτων. Τέλος, αναλύονται και καθορίζονται οι συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν τη διεργασία, όπως το pH, η σύνθεση του λουτρού, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, η θερμοκρασία, η πυκνότητα ρεύματος και η προσθήκη οργανικών προσθέτων.

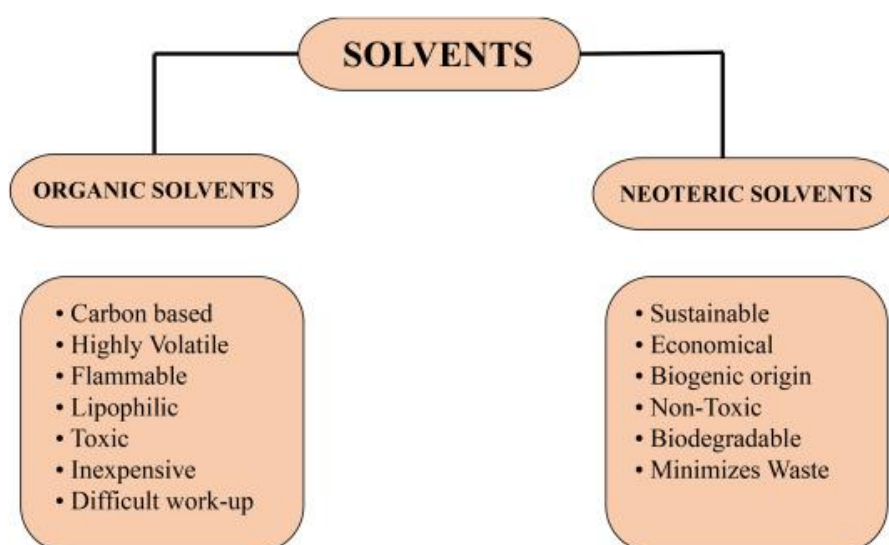
ABSTRACT

Electrolytic deposition of metals is a process that is of great importance in the field of Materials, as it is used in many applications in order to give the desired characteristics to metal surfaces, such as hardness, wear and corrosion resistance, and is also used for decorative purposes. . While metal deposition is usually carried out by aqueous solutions, these have a number of drawbacks, which have led the scientific community to look for viable alternatives to organic solvents, which can be used to replace water baths. The disadvantages of the latter are the development of hydrogen, which leads to hydrogen embrittlement phenomena, their complex operating conditions and their narrow electrochemical window, which makes the electrodeposition of metals such as aluminum prohibitive. In addition, they have toxic by-products. Deep eutectic solvents (DES) consist of two chemical species, one acting as a hydrogen donor and one acting as a hydrogen acceptor, capable of bonding to each other, often through hydrogen bonding interactions, thus forming a mixture with a melting point significantly lower than that of each individual component. DES, show high solubility in oxides and metal salts, while preventing the effects of hydrogen presence in the solution and having a wide window of potential in contrast to aqueous solutions. In addition, they have low production costs and are easy to prepare, while at the same time being biodegradable. In the context of this dissertation, we investigate the possibility of using DES in electrolytic plating applications and compare the resulting surfaces with those of aqueous solutions. An extensive study of the available literature on nickel deposits has been made, while reference is made to applications of other metals and alloys. Finally, the conditions that affect the process are analyzed and determined, such as the pH, the composition of the bath, the polarization form of the electrolytic cell, the temperature, the current density and the addition of organic additives.

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΒΑΘΕΙΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ (DEEP EUTECTIC SOLVENTS, DESs)

1.1 Γενικά

Οι οργανικοί διαλύτες αποτελούν χημικά είδη μεγάλης σημασίας για πολλές χημικές διεργασίες σύνθεσης, αποθήκευσης και διαχωρισμού. Επομένως, υπάρχει μεγάλη εξάρτηση της βιομηχανίας από τους οργανικούς διαλύτες και απαιτείται μεγάλος όγκος τους. Ωστόσο, καθώς οι διαλύτες αυτοί είναι πολύ εύφλεκτοι και συχνά τοξικοί τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον, το επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχει στραφεί σε εναλλακτικούς διαλύτες, οι οποίοι από τη μία είναι φιλικό προς το περιβάλλον και από την άλλη παρουσιάζουν μία σειρά από νέες ιδιότητες. Επιγραμματικά, μερικοί από αυτούς είναι οι εξής: 1. Ιοντικά υγρά (ILs), 2. Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (DESs), 3. Εναλλάξιμοι διαλύτες (switchable solvents) 4. Βιολογικοί διαλύτες (bio-based solvents). Στο πλαίσιο της παρούσας βιβλιογραφικής μελέτης επικεντρώνουμε στους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες και τις εφαρμογές τους, καθώς και στον τρόπο με τον οποίο εξελίχθηκαν από τα ιοντικά υγρά, ξεπερνώντας αρκετά από μειονεκτήματα τους[1].



Εικόνα 1.1: Σύγκριση οργανικών με νέους «πράσινους» διαλύτες[1]

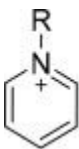
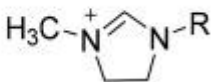
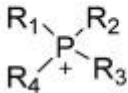
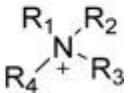
1.2 Ιοντικά Υγρά

1.2.1 Τα ιοντικά υγρά και οι εφαρμογές τους

Τα ιοντικά υγρά, όπως φανερώνει και το όνομα τους είναι υγρά που αποτελούνται από ιόντα και παραμένουν σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C. Συνήθως αποτελούνται από οργανικά κατιόντα (π.χ. κατιόν τετρααιθυλαμμωνίου, κατιόν

διαλκυλιμιδαζολίου, κατιόν 1αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου) και οργανικά ή και ανόργανα ανιόντα (νιτρικά, χλωροαργιλικά, χλωρικά, θειοκυανικά, υπερχλωρικά, γλυκολικά κ.ά.).

Πίνακας 1.1: Ιόντα σύνθεσης των ιοντικών υγρών [1]

Types of cations				Types of anions
				[PF ₆] ⁻ , [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻ ; [BR ₁ R ₂ R ₃ R ₄] ⁻ , [BF ₄] ⁻ , [CF ₃ SO ₂] ⁻ , [CH ₃ CO ₂] ⁻ , [CF ₃ CO ₂] ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , [NO ₃] ⁻ , [Al ₂ Cl ₇] ⁻

Η παρουσία τουλάχιστον ενός οργανικού χημικού είδους ευθύνεται για την υγρή κατάσταση των ILs σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C. Επιπλέον, παρουσιάζουν σχετικά υψηλό ιξώδες και πυκνότητα. Το χαρακτηριστικό το οποίο κάνει τους ιοντικούς διαλύτες χρήσιμους στη βιομηχανία είναι οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους (π.χ. θερμική σταθερότητα, ρυθμιζόμενη αναμειξιμότητα και πολικότητα, χαμηλό σημείο ανάφλεξης κ.ά.)

Η ανακάλυψη και εφαρμογή των ιοντικών υγρών, απλοποίησε τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως η απομάκρυνση περιβαλλοντικών ρύπων, η διάσπαση των αζεοτρόπων και ο καθαρισμός των καυσίμων. Επιπρόσθετα, σε τεχνικές όπως: η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE), εκχύλιση στερεού-υγρού (SPE), εκχύλιση υγρού υπό πίεση (PLE) και η μικροεκχύλιση υγρής φάσης (LPME) έχουν χρησιμοποιηθεί ILs με πολύ υψηλό συντελεστή απόδοσης (EF)[1-5].

1.2.2 Η τοξικότητα των ιοντικών υγρών

Ενώ οι ILs θεωρούνται ως φιλικές προς το περιβάλλον ενώσεις, υπάρχουν λίγα μόνο δεδομένα που μπορούν να υποστηρίξουν αυτόν τον ισχυρισμό. Ο χαρακτηρισμός τους ως «πράσινοι» διαλύτες οφείλεται κυρίως στην υψηλή θερμική σταθερότητα και την αμελητέα τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου που τους καθιστά μη πτητικούς, εμποδίζοντας επομένως την απελευθέρωση τους μέσα στην ατμόσφαιρα. Παρ'όλα αυτά, η επέκταση του φάσματος των εφαρμογών των ILs σε πολλούς τομείς της χημικής βιομηχανίας έχει οδηγήσει σε αυξανόμενη απειλή μόλυνσης του υδάτινου και χερσαίου περιβάλλοντος καθώς η πιθανότητα απελευθέρωσης τους στο περιβάλλον αυξάνεται συστηματικά. Έπειτα από πολλές βιολογικές δοκιμές για την αξιολόγηση της τοξικότητας και βιοαποδομησιμότητας των ILs αποδείχτηκε ότι είναι τοξικοί για μια σειρά οργανισμών

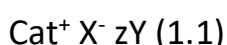
από ποικίλα τροφικά επίπεδα τόσο σε χερσαία όσο και σε υδάτινα περιβάλλοντα, ενώ για ορισμένους IIs αναφέρθηκε ότι η τοξικότητα τους είναι δύο έως τέσσερις τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή των οργανικών διαλυτών. Πιο συγκεκριμένα, τοξικολογικές μελέτες έδειξαν ότι οι IIs έχουν σημαντικές επιδράσεις σε ενζυμικό επίπεδο και επηρεάζουν επίσης τα βακτήρια, τα φύκια, άλλα κύτταρα, τα υδρόβια φυτά, τα ασπόνδυλα και τα σπονδυλωτά. Αυτό συμβαίνει καθώς οι μακριές αλκυλικές αλυσίδες που εμφανίζονται συνήθως στο κατιονικό τμήμα των IIs συνδέονται τόσο με τη διπλοστοιβάδα φωσφολιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης όσο και με τις υδρόφοβες περιοχές των πρωτεϊνών της μεμβράνης με αποτέλεσμα τη διαρροή κυτταρικού περιεχομένου και εν τέλη τον κυτταρικό θάνατο.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δημιούργησαν την ανάγκη για την εύρεση εναλλακτικών διαλυτών οι οποίοι θα υποκαταστήσουν τη χρήση των IIs ενώ ταυτόχρονα θα είναι και πιο φιλικό προς το περιβάλλον. Ως τέτοιοι, αναδείχθηκαν οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (DES)[3-7].

1.3 Βαθέως Ευτηκτικοί διαλύτες DESs

1.3.1 Ορισμός των DESs

Γενικά, ευτηκτικό μείγμα είναι η ειδική σύνθεση τουλάχιστον δύο στερεών συστατικών που προκαλεί αλλαγή φάσης σε υγρό σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Αυτή η θερμοκρασία λαμβάνει το όνομα της ευτηκτικής θερμοκρασίας σημείου και αντιστοιχεί στην ελάχιστη θερμοκρασία τήξης των διαφόρων πιθανών συνθέσεων. Στην περίπτωση των DESs όμως, παρατηρήθηκε πολύ μεγαλύτερη πτώση του σημείου τήξης του μίγματος από τη συνηθισμένη. Ως αποτέλεσμα τα DESs βρίσκονται σε υγρή μορφή σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών. Οι Abbot et al, που δημιούργησαν το πρώτο βαθέως ευτηκτικό διαλύτη, απόδοσαν το αποτέλεσμα αυτό στους δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι συνδέουν τα συστατικά του. Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες μπορούν να περιγραφούν με τον γενικό τύπο:



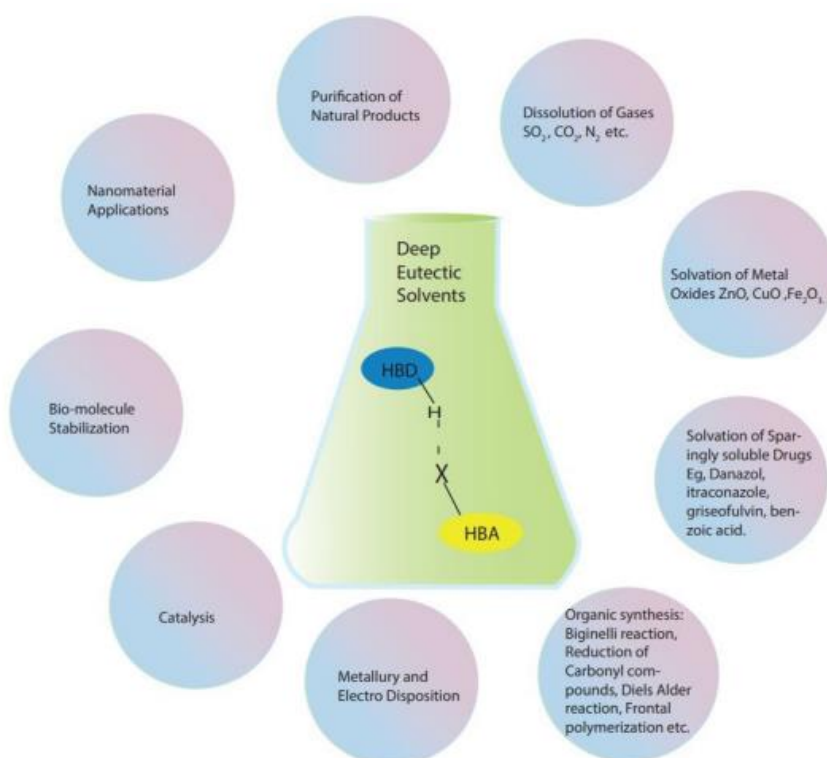
Όπου, Cat^+ είναι οποιοδήποτε αμμώνιακό, φωσφόνικό ή σουλφονικό κατιόν, X^- είναι μια βάση κατά Lewis, γενικά, ένα ανιόν αλογονιδίου. Τα σύμπλοκα ανιονικά είδη σχηματίζονται μεταξύ του X^- και του, είτε κατά Lewis είτε κατά Brønsted, οξέως Y (το z αναφέρεται στον αριθμό των μορίων που αλληλοεπιδρούν με το ανιόν). Ανάλογα με τη φύση του συμπλοκοποιητικού παράγοντα που χρησιμοποιείται, τέσσερις τύποι DESs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν. Μια τέτοια ταξινόμηση παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.2. Η πλειοψηφία των μελετών έχει επικεντρωθεί σε κατιόντα (Cat^+) τεταρτοταγούς αμμωνίου και ιμιδαζολίου με ιδιαίτερη έμφαση στα πιο πρακτικά συστήματα που χρησιμοποιούν χλωριούχο χολίνη, $[\text{ChCl}, \text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$ [4-6].

Type	General formula	Examples of terms
Type I	$Ca^{+} X^{-} zMCl_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Type II	$Ca^{+} X^{-} zMCl_y \cdot H_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Type III	$Ca^{+} X^{-} zRZ$	Z = CONH ₂ , COOH, OH
Type IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^{-} \cdot RZ + MCl_{x+1}^{+}$	M = Al, Zn and Z = CONH ₂ , OH

Πίνακας 1.2: Ταξινόμηση των DESs και παραδείγματα[4]

Οι DESs περιέχουν μεγάλα, μη συμμετρικά ιόντα που έχουν χαμηλή ενέργεια πλέγματος και επομένως χαμηλά σημεία τήξης. Αποτελούνται γενικά από δύο συστατικά που είναι ικανά να συνδέονται μεταξύ τους μέσω αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου για να σχηματίσουν ευτηκτικό μείγμα με σημείο τήξης χαμηλότερο από αυτό κάθε μεμονωμένου συστατικού. Συνήθως, λαμβάνονται από την συμπλοκοποίηση ενός τεταρτοταγούς άλατος αμμωνίου με ένα μεταλλικό άλας ή έναν δότη υδρογόνου (HBD).

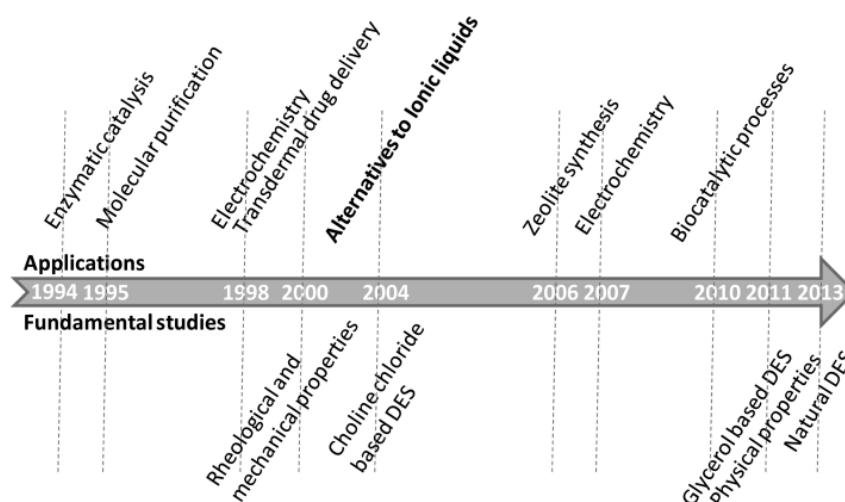
Ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα συστατικά που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό των DESs είναι η χλωριούχος χολίνη (ChCl). Το ChCl είναι ένα πολύ οικονομικό, βιοαποικοδομήσιμο και μη τοξικό άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου, το οποίο μπορεί να εξαχθεί από βιομάζα ή να συντεθεί εύκολα. Σε συνδυασμό με ασφαλείς δότες δεσμών υδρογόνου όπως ουρία, ανανεώσιμα καρβοξυλικά οξέα ή ανανεώσιμες πολυόλες, το ChCl μπορεί να σχηματίσει εύκολα και γρήγορα DESs. Αν και τα περισσότερα DESs παράγονται από ChCl ως ιοντικά είδη, τα DES δεν μπορούν να θεωρηθούν ιοντικά υγρά καθώς μπορούν επίσης να ληφθούν από μη ιοντικά είδη.



Εικόνα 1.2: Εφαρμογές DESs [1]

1.3.2 Ιστορική ανάδρομή και εφαρμογές DES

Οι ευτηκτικοί διαλύτες είχαν ελάχιστα αναφερθεί στη βιβλιογραφία μέχρι τις αρχές του 21^{ου} αιώνα. Οι λίγες βιβλιογραφικές αναφορές που είχαν εμφανιστεί τη δεκαετία του 1990 σχετίζονται με κάποιες πολύ συγκεκριμένες εφαρμογές αυτών των υγρών μιγμάτων. Μια σύντομη επισκόπηση των εφαρμογών των DESs που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα απεικονίζεται σχηματικά στην *Εικόνα 1.3*.



Εικόνα 1.3: Χρονοδιάγραμμα των αναφερόμενων εξελίξεων, τόσο σε εφαρμογές όσο και σε θεμελιώδεις μελέτες των DESs [6]

Το 1994, ο Gill και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη χρήση ευτηκτικών μειγμάτων ως υποστρώματα για ενζυμικές αντιδράσεις. Αυτό το πρωτοποριακό έργο απέδειξε ότι τα ένζυμα είναι σε θέση να διατηρήσουν τη δραστηριότητά τους όταν διαλύονται σε ευτηκτικά μείγματα, παρέχοντας καλύτερο περιβάλλον για ενζυμικές αντιδράσεις συγκριτικά με αυτό των συμβατικών οργανικών διαλυτών. Τέσσερα χρόνια αργότερα, οι Erbeidinger et al. αναφέρουν στο έργο τους ότι η χρήση ετερογενών ευτηκτικών μιγμάτων για ενζυμική σύνθεση αποδίδει έως και 80 wt % ανάκτηση. Αυτά τα ευρήματα, πυροδότησαν μία σειρά από νέες βιομηχανικές εξελίξεις, αφού οι βιοκαταλυτικές διεργασίες αποτέλεσαν το επόμενο βήμα των εφαρμογών των ευτηκτικών διαλυτών. Το 2010, ο Gutierrez περιέγραψε τη δυνατότητα διατήρησης της βιωσιμότητας ολόκληρων οργανισμών, όπως τα βακτήρια, σε DESs, ενώ μετέπειτα οι διαδικασίες κατάλυσης και βιοκατάλυσης ολόκληρων κυττάρων αναθεωρήθηκαν από τον Clouthier. Η εκτεταμένη έρευνα που αναφέρεται σε αυτό το θέμα προέκυψε λόγω της ανάγκης βελτίωσης της σταθεροποίησης και ανακύκλωσης του βιοκαταλύτη, με σκοπό τη μείωση του κόστους της διεργασίας. Πάνω σε αυτή τη λογική, οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες αναδείχθηκαν ως πιο πράσινες εναλλακτικές λύσεις των ιοντικών υγρών, τα οποία είχαν πληθώρα εφαρμογών στη βιοκατάλυση. Το 1995, μια εργασία που δημοσιεύτηκε στο Nature αποκάλυψε τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ευτηκτικά μείγματα ως εναλλακτική λύση για το διαχωρισμό και καθαρισμό μοριακών μιγμάτων. Επιπλέον, το 1998 οι Stott et al,

περιέγραψαν με επιτυχία τη σύζευξη φαρμακευτικών δραστικών ουσιών με άλλα συστατικά δημιουργώντας βιοενεργά ευτηκτικά συστήματα, με σκοπό τη διαδερμική χορήγηση φαρμάκων.

Αν και όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η έρευνα για τους ευτηκτικούς διαλύτες ήταν σε ανοδική τάση για μία δεκαετία, η πρώτη αναφορά στους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες, έγινε μόλις το 2004 από τους Abbot et al, οι οποίοι δημιούργησαν μίγμα χλωριούχου χολίνης με κρυσταλλική ουρία σε μολαρική αναλογία 1:2, με ευτηκτική θερμοκρασία 12°C. Επιπρόσθετα εξερεύνησαν τις φυσικοχημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών, θέτοντας ισχυρά θεμέλια για τις έρευνες που ακολούθησαν για τις εφαρμογές των DESs.

Εκτός από τις εφαρμογές των DESs στη χημεία, τη φυσική και τη βιοτεχνολογία, οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται και σε τομείς όπως η ηλεκτροχημεία και η παρασκευή διαφόρων υλικών. Χαρακτηριστικό τέτοιο παράδειγμα, αποτελεί η χρήση τους στην παραγωγή ζεόλιθων, δρώντας ταυτόχρονα ως διαλύτης και μήτρα. Τέλος, η υψηλή αγωγιμότητα συγκεκριμένων DES σε συνδυασμό με την υψηλή διαλυτότητα των μεταλλικών αλάτων σε αυτούς τους καθιστά ιδανικούς ως ηλεκτρολύτες σε εφαρμογές ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων, φαινόμενο το οποίο θα αναπτυχθεί εκτενέστερα στην επόμενη παράγραφο.

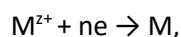
1.4 Ηλεκτραπόθεση μετάλλων με τη χρήση DESs

1.4.1 Γενικά

Η ηλεκτραπόθεση είναι μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους φινιρίσματος επιφανειών στη βιομηχανία. Συνίσταται στο σχηματισμό μιας στερεάς μεταλλικής επίστρωσης (M) υπό την επίδραση κατάλληλου δυναμικού στην επιφάνεια ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου το οποίο είναι εμβαπτισμένο σε ένα διάλυμα άλατος του ίδιου μετάλλου (MA) το οποίο αποκαλείται ηλεκτρολύτης ή ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το άλας αυτό βρίσκεται σε πλήρη διάσταση εντός του ηλεκτρολύτη σύμφωνα με το σχήμα:



Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο καθίσταται κάθοδος, οπότε πάνω σε αυτό γίνεται η αναγωγική αντίδραση ηλεκτραπόθεσης:



δηλαδή το προϊόν M επικάθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως στερεό και δεν επιστρέφει στο διάλυμα.

Αυτή η ηλεκτροχημική διεργασία, χρησιμοποιείται για την απόκτηση των απαιτούμενων ιδιοτήτων σε μεταλλικές επιφάνειες όπως: σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση και στη φθορά κ.ά. Αν και η ηλεκτραπόθεση μετάλλων και κραμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους ηλεκτρολύτες, κατά κανόνα πραγματοποιείται σε υδατικούς λόγω της

εκτεταμένης τεχνολογίας που υπάρχει σχετικά με τη χημεία και τον χειρισμό των υδατικών ηλεκτρολυτικών λουτρών[2,8-10].

1.4.2 Μειονεκτήματα των υδατικών ηλεκτρολυτικών λουτρών

Για να καθίσταται εφικτή η μεταλλική επικάλυψη σε υδατικό λουτρό, απαραίτητη προϋπόθεση είναι το μέταλλο το οποίο επικάθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου να έχει μεγαλύτερη οξειδωτική ικανότητα από το νερό. Αυτός ο περιορισμός, σε συνδυασμό με το φαινόμενο ευθραυστότητας των επικαλύψεων που προκαλείται από την προσρόφηση υδρογόνου στο μεταλλικό επίστρωμα (hydrogen embrittlement phenomenon) και το σχηματισμό αδιάλυτων οξειδίων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, αποτελούν τροχοπέδη για την εναπόθεση ορισμένων μετάλλων στην καθοδική επιφάνεια. Επιπλέον, πολλά από τα παραδοσιακά υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα απαιτούν τη χρήση τοξικών συστατικών και παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση ρεύματος. Για τους λόγους αυτούς, καθώς και για την ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων που έχουν δυναμικό Nernst πολύ χαμηλότερο από αυτό του νερού, όπως για παράδειγμα το τιτάνιο, το αλουμίνιο και το βολφράμιο, γεννάται η ανάγκη για χρήση εναλλακτικών διαλυμάτων ως ηλεκτρολύτες στις εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης[6].

1.4.3 Πλεονεκτήματα χρήσης των DESs σε ηλεκτρολυτικές διεργασίες

Τα οξείδια και υδροξείδια μετάλλων εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα στα DESs και έτσι αποτρέπονται τα φαινόμενα παθητικοποίησης κατά την ηλεκτροαπόθεση ή την ηλεκτροστίλβωση. Έτσι, καθίσταται δυνατή η απόθεση παχύτερων μεταλλικών επιστρωμάτων. Επίσης, τα DESs μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικές διεργασίες ανάκτησης και διαχωρισμού μετάλλων. Επιπλέον, το ευρύτερο παράθυρο δυναμικού τους, η απουσία νερού (δεν εμφανίζονται φαινόμενα ευθραυστότητας), η σχετικά υψηλή αγωγιμότητά τους σε σύγκριση με άλλους μη υδατικούς διαλύτες, το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής τους, η απλή προετοιμασία τους και η βιοαποικοδομησιμότητάς τους καθιστούν τα DESs κατάλληλα για διεργασίες ηλεκτροαπόθεσης. Η ηλεκτροαπόθεση από DESs θα μπορούσε να συντελέσει στην παράκαμψη των νομοθετικών περιορισμών που σχετίζονται με την τοξικότητα των υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται σε τρέχοντα τεχνολογικά συστήματα ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (Ni, Cr, Co). Αυτά τα υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι τοξικά και καρκινογόνα, ενώ παρουσιάζουν σχετικά υψηλό κόστος παρασκευής και συντήρησης. Σε περίπτωση εναπόθεσης μέσω DESs, η μορφολογία και η πρόσφυση των αναπτυσσόμενων μεταλλικών επικαλύψεων εξαρτώνται από την εφαρμοσμένη πυκνότητα ρεύματος, τη σύνθεση του DES και την παρουσία ή μη πρόσθετου. Όπως και στην περίπτωση των υδατικών λουτρών, η διαδικασία της επιμετάλλωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό καθεστώς σταθερού ρεύματος ή σταθερής τάσης. Επιπλέον, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση DESs στην ηλεκτροαπόθεση κραμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί η χρήση απρωτικών υγρών (π.χ. DESs) μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης της διεργασίας καθώς δεν εκδηλώνονται φαινόμενα αναγωγής του υδρογόνου όπως στους υδατικούς ηλεκτρολύτες. Έτσι, ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών μετάλλων για την παραγωγή κραμάτων αυξάνεται σε

μεγάλο βαθμό. Παρά τα πλεονεκτήματά τους, η αστάθεια των λουτρών DESs όσο προχωρά η ηλεκτροαπόθεση αποτελεί ένα πρόβλημα προς επίλυση ώστε να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικό επίπεδο[8-9].

1.5 Βιομηχανική εφαρμογή εναπόθεσης μετάλλων από DES

Ορισμένοι προβληματισμοί πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την αξιολόγηση της ρεαλιστικής εφαρμογής των DESs ως μέσα για ηλεκτροαπόθεση στη βιομηχανία. Η βασική κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη νέων τεχνικών φινιρίσματος επιφανειών είναι η ανάγκη βελτίωσης των υφιστάμενων βιομηχανικών διεργασιών ή η εισαγωγή νέων περισσότερο αποδοτικών. Για το λόγο αυτό, η ηλεκτροαπόθεση από βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες πρέπει να εισάγει νέες δυνατότητες προκειμένου να εφαρμοστεί ως βιομηχανική διεργασία φινιρίσματος. Σχεδόν όλες οι τεχνολογίες επιμετάλλωσης που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας χρησιμοποιούν υδατικά διαλύματα. Τα υδατικά διαλύματα είναι ευρέως διαδεδομένα, η τεχνογνωσία χρήσης τους είναι εκτενής και στις περισσότερες περιπτώσεις το κόστος τους είναι πολύ ανταγωνιστικό. Για το λόγο αυτό, για να γίνουν αποδεκτοί ως ρεαλιστική εναλλακτική οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε DESs, θα πρέπει να παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υδατικών ομόλογών τους [8-9].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

[1]Madhur Babu Singh, Vaishnu S. Kumar, Mansi Chaudhary, Prashant Singh: «A mini review on synthesis, properties and applications of deep eutectic solvents», Journal of the Indian Chemical Society, Volume 98, Issue 11 (2021)

[2]ASM International Handbook Committee: «ASM Handbook- Surface Engineering, 11th Edition», Chapter 5, ASM International (1990)

[3]Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder: «Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications», Chem. Rev. 2014, 114, 21, 11060–11082, (2014)

[4]Qinghua Zhang, Karine De Oliveira Vigier, Sebastien Royer, Francois Jerome: «Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications» Chem. Soc. Rev., 41, 7108-7146 (2012)

[5]Keith E. Gutowski: «Industrial uses and applications of ionic liquids», Physical Sciences Reviews, vol. 3, no. 5, 2018, pp. 20170191. (2018)

[6] Alexandre Paiva, Rita Craveiro, Ivo Aroso, Marta Martins, Rui L. Reis and Ana Rita C. Duarte: «Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century», ACS Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 5, 1063–1071, (2014)

[7] Yu Chen, Tiancheng Mu: «Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents», Green Chemical Engineering, Volume 2, Issue 2, Pages 174-186 (2021)

[8] R. Bernasconi, G. Panzeri, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili and L. Magagnin: « Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents», Progress and Developments in Ionic Liquids, InTech Open, Chapter 11, 2017, 235-262 (2017)

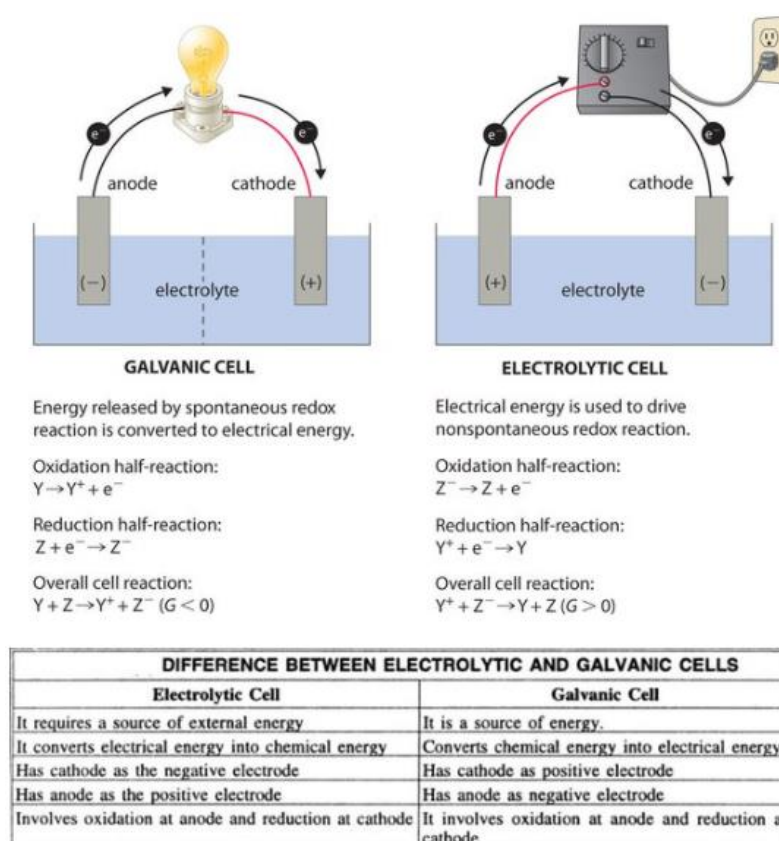
[9] Andrew P. Abbott, Khalid El Ttaib, Gero Frisch, Karl S. Rydera and David Westonb: «The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents», Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 2443-2449, (2012)

[10] Χημική και Ηλεκτροχημική Κινητική. Αντιδράσεις σε ομογενή, ετερογενή και ηλεκτροχημικά συστήματα. Α. Καραντώνης, Εκδ. Παπαζήζη, 2020

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

2.1 Βασικά στοιχεία ηλεκτροχημείας

Ως Ηλεκτροχημεία ορίζεται ο κλάδος της φυσικοχημείας που ασχολείται με την μελέτη όλων των χημικών αντιδράσεων κατά τη διάρκεια των οποίων παρατηρείται συνεχής μεταφορά ελεύθερων φορτισμένων σωματιδίων, και πιο συγκεκριμένα ηλεκτρονίων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων καταναλώνεται ή παράγεται ηλεκτρική ενέργεια ως αποτέλεσμα χημικών μετασχηματισμών. Οι χημικές αντιδράσεις αυτού του είδους ονομάζονται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε ηλεκτρισμένες διεπιφάνειες αγωγών (ηλεκτροδίων- διαλύματος) και οφείλονται στη διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται στη διεπιφάνεια. Το σύστημα στο οποίο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια σαν αποτέλεσμα χημικών ή φυσικών μετατροπών ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο ή κελλί (από τον αγγλικό όρο cell) ενώ το σύστημα στο οποίο οι φυσικές ή οι χημικές μετατροπές πραγματοποιούνται καταναλώνοντας ηλεκτρική ενέργεια ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή κελλί [1-5].



Εικόνα 2.1: Διαφορές γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού κελλιού [5].

2.1.1 Η Ηλεκτρόλυση

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελλί, όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη (διάλυμα ή τήγμα), τότε πραγματοποιείται το χημικό φαινόμενο που ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Στον ηλεκτρολύτη βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή πλησίον αυτής, πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα, ελεύθερα να κινηθούν. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται κάθοδος. Εκεί, πραγματοποιείται η λεγόμενη ημιαντίδραση αναγωγής, σύμφωνα με την οποία τα θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια (ανάγονται). Αντιθέτως, τα ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο το οποίο αποκαλείται άνοδος. Εκεί, πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξειδωσης, δηλαδή τα ανιόντα αποφορτίζονται αποβάλλοντας τα επιπλέον ηλεκτρόνια (οξειδώνονται). Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν από τις δύο αυτές αντιδράσεις είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Σημειώνεται πως προκειμένου να αποφορτισθεί κάθε ιόν απαιτεί ορισμένη τάση, η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος και διαφέρει ως προς την τιμή της ανάλογα με τον τύπο του ιόντος [1-6,10].



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση των εφαρμογών της ηλεκτροχημείας και των παραμέτρων τους [6].

2.1.2 Η Διεπιφάνεια Ηλεκτροδίου-Ηλεκτρολύτη

Ηλεκτρόδιο ορίζεται κάθε ηλεκτρικός αγωγός, οποίος χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει ηλεκτρικό πεδίο ή ηλεκτρικό ρεύμα. Στον τομέα της ηλεκτροχημείας, ο μεταλλικός αγωγός που είναι εμβαπτισμένος μέσα στο ηλεκτρολυτικό

διάλυμα, ορίζεται ως ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο είναι η περιοχή στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική διεργασία.

Βάσει της κατεύθυνσης του ρεύματος ή της φύσης της αντίδρασης, ορίζεται ως κάθοδος (όπου συμβαίνει αναγωγή) ή άνοδος (όπου συμβαίνει οξειδωση).

Το ηλεκτρόδιο περιλαμβάνει και καθοδικές και ανοδικές περιοχές σε κάποιες περιπτώσεις. Η λειτουργία του ηλεκτροδίου ως τροφοδότη ηλεκτρικού ρεύματος είναι αδύνατη χωρίς την παρουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος σε επαφή με το ηλεκτρόδιο. Η ονομασία «ηλεκτρόδιο» περιλαμβάνει τον μεταλλικό αγωγό και το ιοντικό διάλυμα, ειδικότερα περιγράφει το συνδυασμό του στερεού ηλεκτροδίου και της περιοχής του ηλεκτρολύτη με την οποία βρίσκεται σε επαφή.

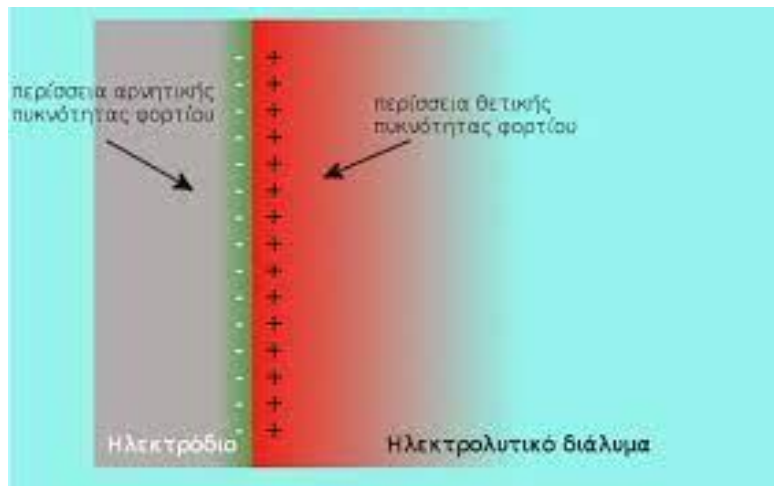
Σε συνθήκες ισορροπίας, στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων και των ιόντων του, είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις. Επομένως, υπάρχει απουσία προνομιακής, προτιμητέας κατεύθυνσης. Η κατανομή θετικών και αρνητικών φορτίων είναι ίση σε κάθε περιοχή του ηλεκτρολύτη και ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος, με αποτέλεσμα την επικράτηση ηλεκτροουδετερότητας.

Όμως, οι δυνάμεις που υφίσταται ένα ιόν στην επιφάνεια επαφής μεταλλικού ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη (διεπιφάνεια), είναι διαφορετικές από αυτές που δέχεται στον κύριο όγκο του ισότροπου ηλεκτρολύτη.

Επιπλέον, ένα ιόν που βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, θα αλληλεπιδρά με τα γειτονικά ιόντα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν θα διαφέρουν αν το ιόν βρίσκεται σε κάποιο άλλο τυχαίο σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, μακριά πάντα από τη διεπιφάνεια, δεδομένου ότι το διάλυμα είναι ομογενές σύστημα.

Αν όμως, το ιόν βρίσκεται πλησίον της διεπιφάνειας, θα αλληλεπιδρά τόσο με τα γειτονικά του ιόντα, όπως όταν βρίσκονταν μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όσο και με τα σωματίδια του ηλεκτροδίου. Έτσι, στην περιοχή κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια οι δυνάμεις που ασκούνται στο ιόν θα είναι διαφορετικές από εκείνες που ασκούνται όταν αυτό βρίσκεται στον κύριο όγκο του διαλύματος και μάλιστα θα εξαρτώνται και από την απόσταση του ιόντος από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Συνεπώς, προκαλείται ανομοιομορφία των ιδιοτήτων του ηλεκτρολύτη, στη διεπιφανειακή περιοχή, σε σχέση με εκείνες του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Η περιοχή κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπου οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα είναι διαφορετικές, ονομάζεται ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια ή ηλεκτροχημική (ή ηλεκτρική) διπλοστοιβάδα.



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής πυκνότητας φορτίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια [1].

Αν προκύψει προσαναλοτισμός ιόντων, που να προκαλεί περίσσεια θετικών ιόντων κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, τότε ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου θα προσανατολιστούν προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου έτσι ώστε να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο του διαλύματος.

Η απεικόνιση της σταδιακής μεταβολής του χρώματος της κάθε φάσης παριστάνει τη μεταβολή της πυκνότητας φορτίου στη φάση αυτή και συναντάται στην Εικόνα 2.2.

Εξετάζοντας τις δύο πλευρές της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη παρατηρείται εμφάνιση φορτίου (θετικού ή αρνητικού και αντίστροφα), η διεπιφάνεια συνολικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερη.

Ο διαχωρισμός του φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια, προκαλεί την ανάπτυξη μιας διαφοράς δυναμικού, η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό $\Delta\Phi_{MS}$ ίση με $(\Phi_M - \Phi_S)$, όπου Φ_M το δυναμικό του μετάλλου και Φ_S το δυναμικό του διαλύματος. Η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη (της τάξης του 1 V), αλλά επειδή το μήκος της διεπιφάνειας είναι της τάξης των 0.1 nm, η ένταση του πεδίου είναι τεράστια (της τάξης των $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Η ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα, καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού της διεπιφάνειας, γεγονός που επιβεβαιώνει και την μεγάλη σημασία της.

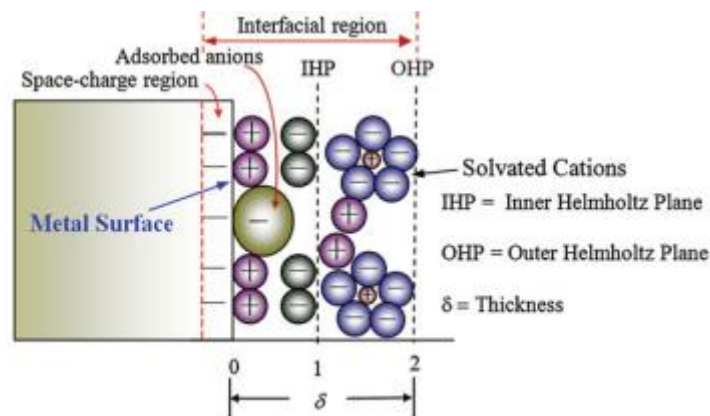
2.1.3 Η δομή της διπλοστοιβάδας: Το υπόδειγμα Helmholtz

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα για την περιγραφή της διπλής στρώσης του ηλεκτρολύτη, τα οποία επί της ουσίας ερμηνεύουν πειραματικές παρατηρήσεις. Επιγραμματικά, τα πιο διαδεδομένα μοντέλα διπλοστοιβάδας ηλεκτρολυτών είναι τα εξής:

- Μοντέλο Helmholtz (1879).
- Μοντέλο Gouy–Chapman (1910–1913).
- Μοντέλο Stern (1924)
- Μοντέλο Grahame (1947)
- Μοντέλο Bockris, Devanathan και Muller (1963)
- Μοντέλο Trasatti–Buzzanca (1971)

- Μοντέλο Conway (1975–1980)
- Marcus model (1992).

Το πιο παλιό και απλούστερο μοντέλο είναι αυτό του Helmholtz, σύμφωνα με το οποίο το επιφανειακό φορτίο εξουδετερώνεται από αντίθετα ιόντα που τοποθετούνται σε απόσταση d από την επιφάνεια. Το δυναμικό επιφανειακής φόρτισης διαχέεται γραμμικά από την επιφάνεια στις παραλλαγές που ικανοποιούν το φορτίο. (Εικόνα 2.4) Η απόσταση, d , θα είναι αυτή προς το κέντρο των αντίθετων, δηλαδή η ακτίνα τους. Η θεωρητική επεξεργασία του Helmholtz δεν εξηγεί επαρκώς όλα τα χαρακτηριστικά, αφού υποθέτει άκαμπτα στρώματα αντίθετων φορτίων [1-4,6,7].



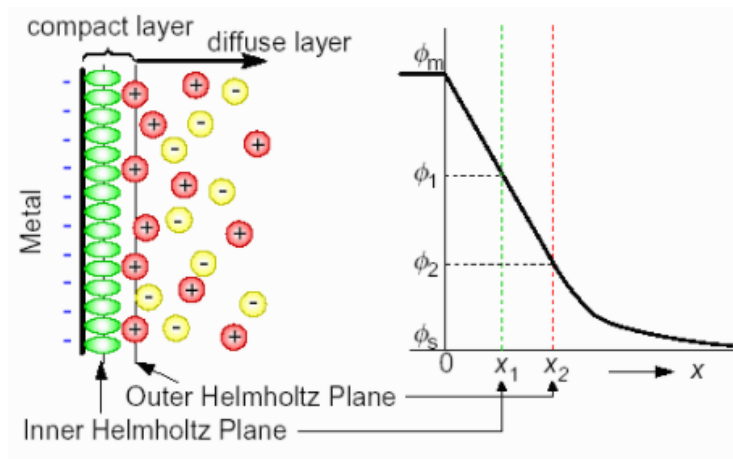
Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας και της δομής της σύμφωνα με το υπόδειγμα Helmholtz[6]

Σύμφωνα με το υπόδειγμα Helmholtz, η ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες με ίσα και αντίθετα φορτία (στοιβάδα Helmholtz–Helmholtz layer). Η μία πλάκα του πυκνωτή ταυτίζεται με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των φορτίων στην επιφάνεια του μετάλλου (εσωτερική πλάκα Helmholtz–Inner Helmholtz Plane) ενώ η άλλη πλάκα με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των ιόντων στο διάλυμα που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (εξωτερική πλάκα Helmholtz–Outer Helmholtz Plane).

Το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP) είναι ένα ιοντικό στρώμα που αποτελείται από προσροφημένα διπολικά μόρια H_2O . Η πλειοψηφία των ανιόντων δεν διεισδύει σε αυτό το στρώμα, εκτός από μερικά που το κάνουν όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3

Το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP) αποτελείται ενός επιπέδου προσροφημένων ιόντων λόγω χημικών δυνάμεων σε επαφή με ένα διάχυτο ιοντικό στρώμα σε εσωτερικό δυναμικό. Καθώς απομακρυνόμαστε από την ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα προς τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου σταδιακά επικρατεί απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα, μεσολαβεί μία περιοχή που ονομάζεται στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer). Σε αυτή επικρατούν ιόντα με φορτίο αντίθετο προς αυτό του ηλεκτροδίου (Εικόνα 2.2), ενώ, το

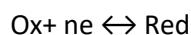
πάχος της εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms[6].



Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας και της πτώσης δυναμικού κατά μήκος της στοιβάδας Helmholtz [7]

2.1.4 Κινητική των Ηλεκτροδιακών Δράσεων–Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας

Γενική μορφή ηλεκτροδιακής αντίδραση:



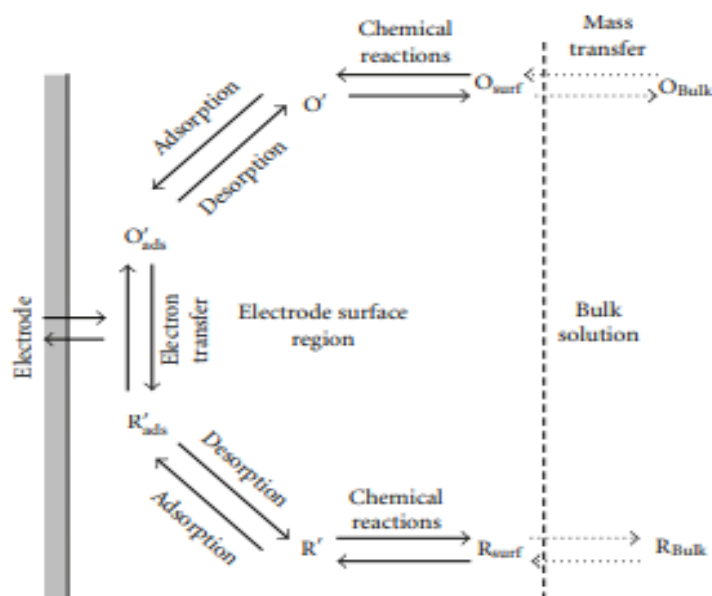
Η αναγωγή του διαλυμένου στον ηλεκτρολύτη Ox (οξειδωμένη κατάσταση) σε Red (ανηγμένη κατάσταση) που είναι επίσης διαλυτό στον ηλεκτρολύτη θα ολοκληρωθεί έπειτα από μια σειρά διαδοχικών διαδικασιών, η οποία απεικονίζεται στην εικόνα 2.5.

Οι πιο διαδεδομένες διαδικασίες είναι οι ακόλουθες:

- Μεταφορά μάζας Ox και Red με
 - (i) μετανάστευση (migration) από και προς τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου,
 - (ii) με διάχυση (diffusion),
 - (iii) συναγωγή ή εξαναγκασμένη ροή (convection) λόγω κίνησης του ρευστού ηλεκτρολύτη. Η κίνηση προκαλείται είτε με ανάδυσή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (μαγνητική, μηχανική, δόνηση) είτε με εξαναγκασμένη κίνηση του ηλεκτροδίου της καθόδου (περιστροφή κ.τ.λ.).
- Με χημικές αντιδράσεις ομοιογενείς ή ετερογενείς, που γίνονται στη στοιβάδα διάχυσης πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροδιακή δράση-αντίδραση μεταφοράς φορτίου, όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί κ.ά.
- Φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες που γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και εντός της στοιβάδας Helmholtz. Όπως, η προσρόφηση (adsorption) και εκρόφηση (desorption) αντιδρώντων και προϊόντων, η ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution)

και η ηλεκτροαπόθεση-ηλεκτροκρυστάλλωση (electrodeposition–electrocrystallization) του ηλεκτροδιακού υλικού, η σύσταση και η αποικοδόμηση επικαλύψεων αδιάλυτων συστατικών κ.ά.

- Η κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου



Εικόνα 2.5: Πορεία μίας γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης [8]

2.1.5 Υπέρταση

Η απαίτηση για την εκκίνηση της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, είναι η περαιτέρω ενέργεια, εκτός από την θερμοδυναμικά προβλεπόμενη στην κατάσταση ισορροπίας για πλήρως αντιστρεπτή δράση. Η ενέργεια αυτή εξασφαλίζεται μέσω της τάσης του ηλεκτροδίου που ορίζεται ως «υπέρταση ηλεκτροδίου» (electrode overpotential/overvoltage) και είναι αρνητική για τις αναγωγικές ή καθοδικές ημιαντιδράσεις (καθοδική υπέρταση) και θετική για τις οξειδωτικές ή ανοδικές ημιαντιδράσεις (ανοδική υπέρταση).

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί απαιτείται δηλαδή, περισσότερη ενέργεια από αυτή που αναμένεται θερμοδυναμικά για να προκληθεί μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Αντίστοιχα, σε ένα γαλβανικό κελί ανακτάται λιγότερη ενέργεια από αυτή που προβλέπεται. Σε κάθε περίπτωση η επιπλέον ενέργεια ή η υπολειπόμενη ενέργεια χάνεται ως θερμότητα.

Η διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού και οι συνθήκες λειτουργίας του, επιδρούν σημαντικά στον καθορισμό της υπέρτασης. Με την μεταβολή τους μπορεί να προκαλέσουν διαφορετικές τιμές υπέρτασης για την ίδια αντίδραση. Ειδικότερα, η τιμή της εξαρτάται από τη φύση και το είδος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρεύματος. Η απόλυτη τιμή της υπέρτασης είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντιστρεπτότητας της ηλεκτροδιακής ημιαντιδράσης.

Όταν η ηλεκτροδιακή αντίδραση είναι η καθοδική ηλεκτροαπόθεση, προκύπτουν τέσσερα διαφορετικά είδη υπέρτασης και ταξινομούνται βάσει των διαδικασιών που ορίζουν την κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων (Εν.2.1.4):

Υπέρταση διάχυσης (diffusion overpotential), η_d

Υπέρταση αντίδρασης (reaction overpotential), η_r

Υπέρταση ηλεκτροκρυστάλλωσης (electrocrystallization overpotential), η_e

Υπέρταση κύριας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (charge transfer overpotential), η_{ct}

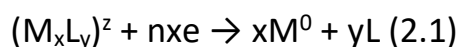
Η συνολική υπέρταση ορίζεται ακολούθως:

$$\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_e + \eta_{ct}$$

Επίσης, ορίζεται και η υπέρταση αντίστασης ή ωμική υπέρταση, η_R , η οποία αποτελεί έκφραση της πτώσης τάσης εκτός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Αυτή, σε αντίθεση με τα άλλα είδη υπέρτασης ακολουθεί το νόμο του Ohm, έχει δηλαδή γραμμική σχέση με την ένταση του ρεύματος [1-4,6,10].

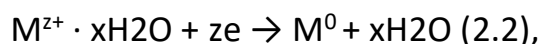
2.1.6 Ο Νόμος του Faraday

Μια γενική αντίδραση για τη διαδικασία σχηματισμού μετάλλων είναι η εξής:



Το L είναι ένα μόριο, ένα ιόν ή μία ρίζα (π.χ. H₂ O ή CN⁻) στενά συνδεδεμένο με το μεταλλικό ιόν M και σχηματίζοντας έτσι ένα σύνθετο είδος (M_xL_y)^z που συμμετέχει στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου. Αυτή η ενδιάμεση ένωση συνήθως ονομάζεται ηλεκτροενεργό είδος. Στην εξίσωση (2,1) n είναι η καθαρή ποσότητα ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στη συνολική διεργασία ανά εναποτιθέμενο άτομο μετάλλου και είναι πάντα μία θετική ποσότητα. z είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροενεργού είδους σε μονάδες ηλεκτρονίων. Το z μπορεί να είναι αρνητικό ή θετικό και μπορεί επίσης να είναι και μηδέν. Για παράδειγμα, το φορτίο z του [Ag(CN)₃]⁻² ισούται με -2.

Η απλούστερη περίπτωση εκκένωσης μεταλλικών ιόντων είναι αυτή του απλού (ενυδατωμένου) μεταλλικού ιόντος, όπου n=z. Η αντίδραση (2.1) σε αυτή την περίπτωση γράφεται:

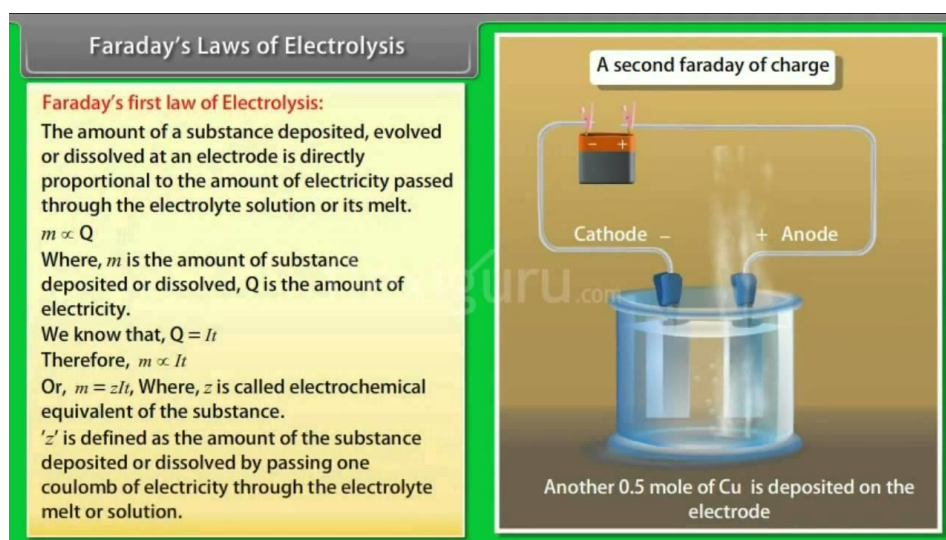


όπου η τελεία υποδηλώνει ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Γενικά ωστόσο n≠z, και n δεν πρέπει να συγχέεται με το z. Η εξίσωση (2.1) δείχνει ότι n ηλεκτρόνια, δηλ. φορτίο ne, πρέπει να μεταφερθούν για την εναπόθεση ενός ατόμου του μετάλλου. Κατά συνέπεια, ο σχηματισμός ενός mole του μετάλλου απαιτεί N_Anxe=nxF C ηλεκτρισμού (N_A είναι ο αριθμός Avogadro N_A=6,022×10²³ mol⁻¹; F=N_Ae είναι η σταθερά του Faraday, F=96485 C mol⁻¹). Αυτή η σχέση αναφέρεται ως νόμος του Faraday:

$$m = QA/nF \quad (2.3),$$

όπου m είναι η εναποτιθέμενη μάζα μετάλλου (γραμμάρια), Q το καθαρό φορτίο που διέρχεται από το κύκλωμα (κουλόμπ), και A το ατομικό βάρος του μετάλλου. Σε σταθερό

ρεύμα $Q=It$, διαφορετικά $Q = \int I dt$ (I είναι το ρεύμα, t είναι η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης). Αυτή η εξίσωση είναι εξαιρετικά σημαντική και χρησιμοποιείται ευρέως στην πράξη για τον υπολογισμό της ποσότητας μετάλλου που εναποτίθεται κατά την ηλεκτρόλυση, για τον προσδιορισμό της διάρκειας της ηλεκτρόλυσης που είναι απαραίτητη για την επίτευξη ενός προκαθορισμένου πάχους, του χρόνου φόρτισης/εκφόρτισης μιας μπαταρίας κ.λπ. Η ηλεκτροχημική διεργασία (2.1) λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου και διαλύματος. Από αυτή την άποψη, η δομή και οι ιδιότητες αυτής της διεπαφής, όπως φαίνεται στα διαδοχικά κεφάλαια, θα επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία. Ωστόσο, ο νόμος του Faraday δεν αντικατοπτρίζει την εν λόγω εξάρτηση, καθώς σχετίζει μόνο την εναποτιθέμενη μάζα m με το καθαρό φορτίο που διέρχεται από το κύκλωμα Q [9].



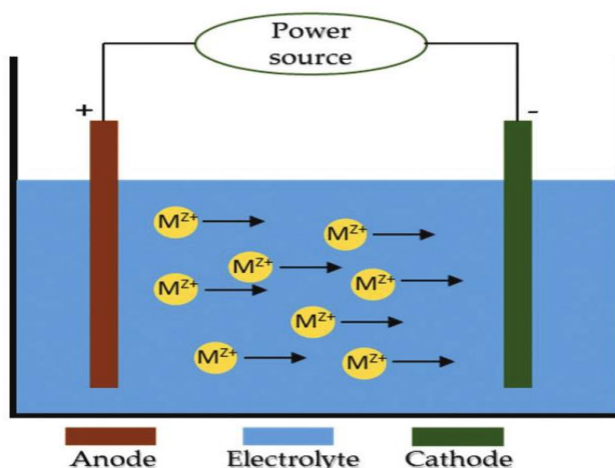
Εικόνα 2.6: Ο νόμος του Faraday στην ηλεκτρόλυση [9]

2.2 Επιμετάλλωση και ηλεκτρολυτική απόθεση

Με τον όρο επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία στοχεύει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται προστασία των υλικών από τη διάβρωση, αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, βελτίωση των ιδιοτήτων τους (π.χ. σκληρότητα, αντοχή στην τριβή, στυλνότητα, αντοχή σε θερμική κατεργασία κ.λπ.) καθώς και αποκατάσταση των αρχικών διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων. Το αποτιθέμενο επιφανειακό στρώμα ονομάζεται απόθεμα ή επικάλυψη ή επίστρωμα, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως υπόστρωμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μεταλλική απόθεση λαμβάνεται σε κρυσταλλική μορφή. Αυτή η διαδικασία μπορεί επομένως να ονομαστεί και ηλεκτροκρυστάλλωση. Αυτό όρος εισήχθη από τον Ρώσο χημικό V. Kistiakovski στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και θα αναπτυχθεί εις βάθος σε επόμενη παράγραφο.

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, γνωστή και ως ηλεκτρολυτική απόθεση αποτελεί μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους επιμετάλλωσης και συνίσταται στην επικάλυψη ενός υλικού ηλεκτρικά αγωγικού από ένα μέταλλο με τη βοήθεια ηλεκτρικού

ρεύματος. Η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης αποτελείται ουσιαστικά από τη βύθιση του μετάλλου που πρόκειται να επικαλυφθεί (σε μορφή ηλεκτροδίου) σε δοχείο που περιέχει τον ηλεκτρολύτη και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο, και στη συνέχεια με τη σύνδεση των δύο ηλεκτροδίων σε ένα εξωτερικό τροφοδοτικό για την παροχή ρεύματος. Το αντικείμενο που πρόκειται να επικαλυφθεί συνδέεται στον αρνητικό ακροδέκτη της τροφοδοσίας, με τέτοιο τρόπο ώστε τα μεταλλικά ιόντα να αναχθούν σε άτομα μετάλλου, τα οποία σχηματίζουν τελικά την απόθεση στην επιφάνεια. Εκτός από την παραγωγή μεταλλικών επικαλύψεων, η ηλεκτροχημική αναγωγή μετάλλων χρησιμοποιείται επίσης για την εξόρυξη μετάλλων ξεκινώντας από μεταλλεύματα (ηλεκτρομεταλλουργία) ή για την αναπαραγωγή καλουπιών για να σχηματιστούν αντικείμενα απευθείας μέσα το τελικό τους σχήμα (ηλεκτροδιαμόρφωση). [4,10,11]



Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση μίας διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης [11]

2.2.1 Βασικές αρχές Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων πραγματοποιούνται στα ηλεκτρολυτικά κελιά τα οποία είναι δοχεία που περιέχουν το κατάλληλο, ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης, ηλεκτρολυτικό διάλυμα (αποκαλείται και λουτρό ή μπάνιο), στο οποίο εμβαπτίζονται ένα ανοδικό και ένα καθοδικό ηλεκτρόδιο. Συχνά, τα δύο αυτά ηλεκτρόδια αναφέρονται και ως ανόδια και καθόδια αντιστοίχως.

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο (Cathode) ή ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE) είναι η προς επιμετάλλωση επιφάνεια (υπόστρωμα, substrate) και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι υδατικό διάλυμα ενός άλατος του μετάλλου, M, που πρόκειται να αποτεθεί. Με την εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής τάσης E, στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αναγωγή του μεταλλικού ιόντος M^{2+} . Έτσι, τα μεταλλικά κατιόντα αποφορτίζονται στην κάθοδο, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και αυτά με τη σειρά τους ενώνονται και σχηματίζουν τη μεταλλική επικάλυψη.

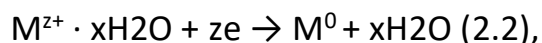
Το ηλεκτρόδιο της ανόδου (Anode) ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Auxiliary Electrode, AE) ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode, CE) μπορεί να είναι είτε αδρανές, είτε να αποτελείται από το μέταλλο από το οποίο παρασκευάζεται το απόθεμα. Στη δεύτερη περίπτωση, καθώς οξειδώνεται η άνοδος, τροφοδοτεί διαρκώς το ηλεκτρολυτικό διάλυμα

με μεταλλοκατιόντα, M^{z+} . Επομένως, σε ορισμένο αριθμό κατιόντων μετάλλου που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ατόμων μετάλλου που οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό να παραμένει σταθερή στην επιθυμητή κάθε φορά τιμή. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα διατηρείται σταθερή με την προσθήκη διαλυτών ενώσεων του μετάλλου[4,6,10].

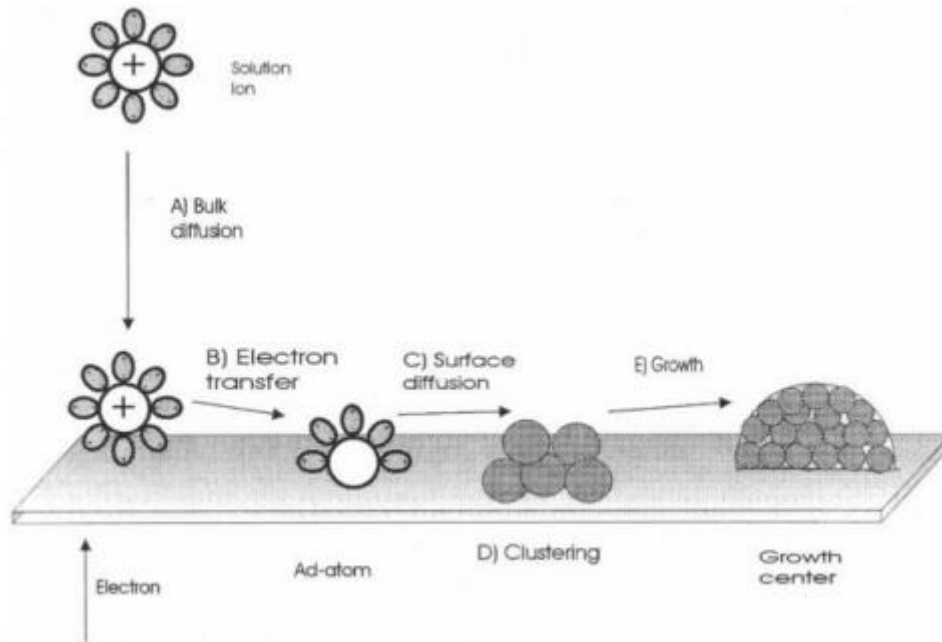
2.2.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μεταλλική απόθεση που λαμβάνεται ως αποτέλεσμα της ηλεκτροαπόθεσης παρουσιάζει κρυσταλλική μορφή. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ηλεκτροκρυστάλλωση (electrocrystallization), όρος ο οποίος εισήχθη από τον Ρώσο χημικό V. Kistiakovski στις αρχές του εικοστού αιώνα.

Με τον όρο ηλεκτροκρυστάλλωση περιγράφεται η επιστήμη και η τεχνική της απόθεσης ενός στερεού μετάλλου πάνω στην κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελλιού. Όταν η συνολική υπέρταση ηλεκτροδίου είναι η κατάλληλη, τότε είναι δυνατή η αποφόρτιση των μεταλλοκατιόντων του προς απόθεση μετάλλου στην κάθοδο. Στην περίπτωση που το υλικό της καθόδου είναι όμοιο με το μέταλλο το οποίο επιθυμούμε να αποθέσουμε τότε το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης ονομάζεται και ηλεκτροχημική κρυσταλλική ανάπτυξη (electrochemical crystal growth). Δυνατή βεβαίως είναι και η ηλεκτροαπόθεση επάνω σε υπόστρωμα διαφορετικού υλικού από το προς απόθεση μέταλλο. Στην περίπτωση αυτή ως πρόδρομος του συνολικού φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης θεωρείται η διαδικασία της πυρήνωσης ή πυρηνογένεσης (nucleus formation ή nucleation). Η συνολική δράση της ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου από υδατικά διαλύματα απλών αλάτων του μπορεί να παρασταθεί από την χημική εξίσωση:



Η δράση [2.2] περιλαμβάνει πέντε διακριτά στάδια, όπως απεικονίζονται στην (Εικόνα 2.8):



Εικόνα 2.8: Τα 5 διαδοχικά στάδια που περιλαμβάνονται στη διαδικασία ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου σε υπόστρωμα διαφορετικού υλικού [12]

Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα, M^{z+} , μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου και προσεγγίζουν, μέσω διάχυσης, την εξωτερική πλάκα Helmholtz:

M^{z+} ηλεκτρολυτικό διάλυμα $\rightarrow M^{z+}$ ηλεκτρόδιο (στάδιο α: bulk diffusion) (2.2.1)

Στην εξωτερική πλάκα Helmholtz τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα, M^{n+} , μπορούν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια (ανάλογα με το σθένος τους), μέχρι να μεταπέσουν στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^+ :

$M^{z+} + (z-1)e^- \rightarrow M^+$ (στάδιο β: electron transfer) (2.2.2)

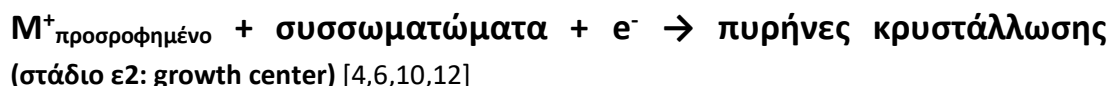
Μόνο στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων, M^+ , τα μεταλλικά κατιόντα μπορούν να μεταφερθούν στην επιφάνεια της καθόδου. Συνεπώς, τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον, μεταλλικά ιόντα M^+ μεταφέρονται, μέσω φαινομένων μεταφοράς φορτίου, στην καθοδική επιφάνεια όπου και προσροφώνται. Στην κατάσταση αυτή τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να παραμένουν ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα:

$M^+ \rightarrow M^+$ προσροφημένο (στάδιο γ) (2.2.3)

Τα μεταλλικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια καταλαμβάνουν μία τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα, μέσω επιφανειακής διάχυσης:

M^+ προσροφημένο \rightarrow θέσεις ενσωμάτωσης (στάδιο δ: surface diffusion) (2.2.4)

Τελικά, τα ιόντα ενσωματώνονται στο σχηματιζόμενο μεταλλικό πλέγμα:



2.3 Παράγοντες Ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων

Η ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων είναι μία σύνθετη διαδικασία η οποία επηρεάζεται από πληθώρα διαφορετικών παραμέτρων. Η μεταβολή αυτών οδηγεί σε επιμεταλλώσεις με διαφορές τόσο στη μικροδομή όσο και στις ιδιότητες. Οι πιο καθοριστικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση είναι επιγραμματικά οι εξής:

- Οι επιβαλλόμενες συνθήκες της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα και η κατανομή του ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, οι συνθήκες ανάδουσής του.
- Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθώς και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων.
- Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, δηλαδή η επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC), ή η επιβολή ενός τύπου ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο όπως, παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς, (Pulse Current, PC) ή παλμικό ρεύμα μεταβαλλόμενης φοράς (Pulse Reversed Current, PRC).
- Η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση. Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο επιχειρείται η μεταλλική απόθεση μπορεί να επηρεάσει στα αρχικά στάδια τη δομή του αποθέματος μέσω του φαινομένου της επίταξης. Στην πορεία, ωστόσο, το σχηματιζόμενο απόθεμα αποκτά δομή που είναι ανεξάρτητη του υποστρώματος, αλλά εξαρτώμενη μόνο από το καθεστώς και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης [4].



Εικόνα 2.9: Κατηγοριοποίηση σημαντικότερων παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης [4]

2.3.1 Επίδραση της κατανομής και της πυκνότητας του ρεύματος

Ως πυκνότητα ρεύματος ορίζεται η ο λόγος της έντασης του ρεύματος ανά μονάδα επιφανείας ($I[A] A[dm^2]$) και εκφράζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η κρυσταλλική ανάπτυξη του αποθέματος. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης η μορφολογία της επίστρωσης που προκύπτει στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εξαρτάται από την πυκνότητα και την παράμετρο κατανομής του ρεύματος. Γενικά, τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται στην κάθοδο σε ορισμένες ευνοημένες τοποθεσίες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πιθανή παρουσία ασυνεχειών στο τελικό αποτέλεσμα οι οποίες εμφανίζονται με τη μορφή πόρων, ρωγμών και άλλων ανωμαλιών στην ομοιομορφία της επίστρωσης του δείγματος. Η πυκνότητα του ρεύματος στην καθοδική περιοχή διαφέρει από σημείο σε σημείο, καθώς το ρεύμα τείνει να συγκεντρώνεται στις άκρες του ηλεκτροδίου και να είναι πιο ασθενές σε εσοχές, αυλακώσεις και κοιλότητες του ηλεκτροδίου. Επομένως, είναι μεγάλης σημασίας η πυκνότητα του ρεύματος να ρυθμίζεται με κατάλληλο τρόπο, ώστε να βρίσκεται στις επιθυμητές τιμές για τη συγκεκριμένη σύσταση, θερμοκρασία και pH του λουτρού καθώς και τη μορφή της επιθυμητής επίστρωσης. Ανεπαρκής πυκνότητα ρεύματος, συντελεί σε κακή ποιότητα τελικής επίστρωσης, με υψηλή παρουσία παρεμποδιστικών χημικών ειδών - προσμίξεων (impurities), ενώ η υπερβολική τιμή της δε συνιστά απαραίτητα βελτίωση του ρυθμού της επιμετάλλωσης και μπορεί να δημιουργήσει άλλα προβλήματα[13,38].

2.3.2 Επίδραση του pH

Μία κρίσιμη παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση της επικάλυψης είναι το pH του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση και αυτό υπαγορεύει την ανάγκη για τη ρύθμιση του σε συγκεκριμένες τιμές που σχετίζονται με τη σύσταση του λουτρού. Πιο συγκεκριμένα, το pH του λουτρού επηρεάζει την τιμή υπέρτασης του υδρογόνου, την κατακρήμνιση της βασικής συμπερίληψης και την αποσύνθεση του συμπλόκου από το οποίο εναποτίθεται το μέταλλο. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι το pH καθορίζει τη μέγιστη (j_{max}) και την ελάχιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος (j_{min}) για τις οποίες είναι δυνατό να παρασκευαστούν συμπαγή αποθέματα. Αναπόφευκτη επίσης είναι και η τοπική αύξηση του pH στην καθοδική περιοχή, η οποία πραγματοποιείται λόγω της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου ταυτόχρονα με εκείνη των ιόντων μετάλλου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Με δεδομένο ότι η τάση αναγωγής των ιόντων του μετάλλου εξαρτάται από την τιμή του pH, η τοπική «αλκαλοποίηση» του διαλύματος επιδρά αρνητικά στην ποιότητα και το ρυθμό της ηλεκτροαπόθεσης. Για την ελαχιστοποίηση αυτών των τοπικών μεταβολών του pH χρησιμοποιούνται ρυθμιστικά διαλύματα (buffers) [4,13,38].

2.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας του μπάνιου προκαλεί αύξηση του μεγέθους του κρυσταλλικού μεγέθους. Αύξηση στη θερμοκρασία του λουτρού, συνεπάγεται με αύξηση της διαλυτότητας και ως εκ τούτου του ρυθμού μεταφοράς, που με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Επίσης μειώνει το ιξώδες του διαλύματος, με αποτέλεσμα η διπλή στρώση να αναπληρώνεται σχετικά πιο γρήγορα. Επιπλέον, υψηλή θερμοκρασία λουτρού συνήθως ελαχιστοποιεί την απορρόφηση του υδρογόνου στην τελική εναπόθεση και έτσι μειώνει τις πιθανότητες να έχει ατέλειες όπως ρωγμές. Ωστόσο, και η θερμοκρασία, όπως και το pH, είναι παράμετρος που σχετίζεται με τις ιδιότητες του εκάστοτε λουτρού, και επομένως η βέλτιστη τιμή της εξαρτάται από τη σύνθεση του λουτρού και δεν είναι η ίδια για όλες τις εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης [13,38].

2.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος

Η συγκέντρωση του λουτρού, παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση μίας εφαρμογής ηλεκτροαπόθεσης. Σε γενικές γραμμές, η αύξηση της συγκέντρωσης του λουτρού θα αυξήσει τη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα και ως εκ τούτου θα αυξήσει το ρυθμό εναπόθεσης της διαδικασίας επιμετάλλωσης [13,38].

2.3.5 Επίδραση της διάρκειας της ηλεκτροαπόθεσης

Το πάχος της επιμετάλλωσης αυξάνεται άμεσα αναλογικά με το χρόνο και το ρεύμα επιμετάλλωσης. Σύμφωνα με τους νόμους του Faraday, η ποσοτική ροή φορτίου, το Q στο διάλυμα είναι ανάλογο της ροής του ρεύματος, I και του χρόνου ροής, t όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση (βλέπε υποενότητα 2.1.6).

$$Q=I \times T \text{ [13]}$$

2.3.6 Επίδραση της ανάδευσης

Η ανάδευση παρέχει επαρκή ανάμειξη του μεταλλικού άλατος στο διάλυμα, έτσι ώστε το αντιδραστήριο χημικών ουσιών να αντιδράσει. Σε γενικές γραμμές, η ανάδευση αναπληρώνει τα μεταλλικά άλατα ή ιόντα στην κάθοδο και μειώνει το πάχος του στρώματος διάχυσης, αφού αντισταθμίζει την απώλεια των τους μέσω εκκένωσης. Μειώνει τις φυσαλίδες αερίου, κάτι που μπορεί διαφορετικά να προκαλέσει το φαινόμενο του pitting στην τελική εναπόθεση και βοηθά στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τη δομή του ιόντος μετάλλου στην τελική επίστρωση. Παρόλα αυτά, η ανάδευση ενέχει τον κίνδυνο να προκαλέσει το σχηματισμό χονδρόκοκκων αποθέσεων λόγω των μηχανικών συμπερίληψης λύος και άλλων ακαθαρσιών που αιωρούνται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, η ανάδευση συχνά συνοδεύεται με τη χρήση ειδικών διατάξεων φιλτραρίσματος. Η ένταση της ανάδευσης πρέπει να ποικίλλει αναλογικά με τις τρέχουσες πυκνότητες και συγκεντρώσεις που υπάρχουν στο λουτρό. Εν ολίγοις, η ανάδευση μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση της επιμετάλλωσης αφού παρέχει επαρκή ανάμειξη του μεταλλικού άλατος για το διάλυμα επιμετάλλωσης. Ωστόσο, αυτό ισχύει αν όλες οι υπόλοιπες οι παράμετροι στο διάλυμα ελέγχονται σωστά [13,38].

2.3.7 Η φύση των μετάλλων και η πολωσιμότητα

Με βάση το μέγεθος της πόλωσης, τα μέταλλα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες. Η ομάδα I αποτελείται από μέταλλα όπως Ag, Pb, Cd, Sn κ.λπ., τα οποία εναποτίθενται σε υπερδυναμικό μερικών milli volt και δημιουργούν εναποθέσεις με μεγάλη τραχύτητα με μέγεθος κόκκου μεγαλύτερο από 10^{-3} cm. Η Ομάδα III αποτελείται από μέταλλα όπως Ni, Co, Fe κ.λπ., τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη ηλεκτροχημική πόλωση και δημιουργούν πυκνές αποθέσεις με μέγεθος κόκκου περίπου 10^{-5} cm. Cu, Bi και Zn αποτελούν την ομάδα II, καθώς είναι ενδιάμεσα μέταλλα σε σχέση με το απαιτούμενο υπερδυναμικό και το μέγεθος κόκκου της δημιουργούμενης εναπόθεσης. Η αλληλεπίδραση των υποστρωμάτων με το κάθε εναποτιθέμενο μέταλλο διαφέρει και αυτό επηρεάζει την κινητική της πυρήνωσης και κατ'επέκταση και τον αριθμό των κόκκων ανά μονάδα επιφάνειας[13,38].

2.3.8 Επίδραση οργανικών προσθέτων

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά απόθεσης μετάλλων συχνά περιέχουν ορισμένα χημικά είδη σε μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των 10^{-4} – 10^{-2} M, τα οποία είναι κοινώς γνωστά ως πρόσθετα (additives). Η παρουσία των προσθέτων αλλά και η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι είτε ανόργανες είτε, συνθεστέρα, οργανικές ουσίες, των οποίων η χρήση εξυπηρετεί την επίτευξη διαφόρων στόχων, όπως είναι η βελτιστοποίηση των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, δηλαδή η μείωση της τραχύτητας και η αύξηση της σιλιπνότητάς τους, η αύξηση της σταθερότητας

του λουτρού και η βελτίωση της κατανομής του αποτιθέμενου μετάλλου. Τα πρόσθετα δύνανται να επιδράσουν στις χημικές, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, όπως είναι η αντοχή τους στη διάβρωση, στην τριβή και στη φθορά, η στυλπνότητα, η ολκιμότητα, οι εσωτερικές τάσεις κ.ά. Επίσης, η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων μπορεί να επηρεαστεί ριζικά από τη χρήση των προσθέτων.

Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται κυρίως οργανικά πρόσθετα, τα οποία ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιφέρουν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Έτσι, διακρίνονται σε στυλβωτικές ουσίες (brighteners), λειαντικές ουσίες (levelers) και σε διαβρέκτες ή επιφανειοδραστικές ουσίες (wetting agents ή surfactants) [16-23].

2.3.9 Επίδραση της Μορφής Πόλωσης της Ηλεκτρολυτικής Κυψελίδας

Με την έκφραση «μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας» αναφερόμαστε στον τύπο του ρεύματος που επιβάλλεται κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων. Η ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (Direct Current, D.C.) αποτέλεσε για διακόσια περίπου χρόνια την κύρια τεχνική βιομηχανικής επιμετάλλωσης. Αυτή πραγματοποιείται είτε με επιβολή μίας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στη βιομηχανία, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση πραγματοποιείται σε γαλβανοστατικές συνθήκες, ενώ αντίθετα, σε μικροκλίμακα, η ηλεκτροαπόθεση γίνεται, κατά κανόνα, σε ποτενσιοστατικές συνθήκες, όπου είναι απαραίτητη η εμφάνιση στο λουτρό και τρίτου ηλεκτροδίου, του ηλεκτροδίου αναφοράς (Reference Electrode, R.E.) με δεδομένη τιμή δυναμικού ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου [4,14].

Από τη δεκαετία του 1970, η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής τεχνολογίας παρείχε τη δυνατότητα δημιουργίας διατάξεων που παράγουν ρεύμα ή δυναμικό περιοδικά μεταβαλλόμενο με το χρόνο (τετραγωνικού, ημιτονοειδούς ή τριγωνικού παλμού). Οι A.J. Avila et al [15] εφαρμόζουν για πρώτη φορά παλμικό ρεύμα (Pulse Current, P.C.) στην ηλεκτρολυτική απόθεση χρυσού για την παρασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώνεται ότι μειώνεται κατά το ήμισυ σχεδόν το πάχος των αποθεμάτων χωρίς να μειώνεται και η αγωγιμότητά τους. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε σημαντική οικονομία χρυσού, ενώ ταυτοχρόνως τα αποθέματα είναι ιδιαίτερα συμπαγή και μικροκρυσταλλικά.

Οι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις ταξινομούνται κατά βάση σε δύο κατηγορίες: (α) στα μονοπολικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας μόνον κατεύθυνσης (καθοδικοί παλμοί) και (β) στα διπολικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί παλμοί) [4,24]. Η παράμετρος που σχετίζεται με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος και μπορεί μεταβαλλόμενη να επιδράσει στην ηλεκτροκρυστάλλωση των μετάλλων, είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, j . Αντίθετα προς το συνεχές ρεύμα, η επιβολή παλμικών ρευμάτων εισαγάγει νέες παραμέτρους οι οποίες επιδρούν λιγότερο ή περισσότερο καθοριστικά στο φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Όσο

περισσότερο πολύπλοκος είναι ο τύπος του επιβαλλόμενου παλμού τόσο περισσότερες είναι οι παράμετροι που υπεισέρχονται. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι περισσότεροι ερευνητές να εστιάζουν στους τετραγωνικούς παλμούς και ειδικότερα στις απλούστερες μορφές τους, δηλαδή στο παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς (Pulse Current, P.C.), όπου επιβάλλονται απλοί τετραγωνικοί καθοδικοί παλμοί και στο παλμικό ρεύμα αντίστροφης ή μεταβαλλόμενης φοράς (Pulse Reverse Current, P.R.C.) όπου επιβάλλονται τετραγωνικοί παλμοί, οι οποίοι εναλλάσσονται περιοδικά σε καθοδικούς και ανοδικούς με αντιστροφή της πόλωσης του ηλεκτρολυτικού κελιού.

Κατά την εφαρμογή παλμικών ρευμάτων επιτυγχάνονται μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος από τις αντίστοιχες σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της πυρήνωσης και συνεπώς το σχηματισμό μικροκρυσταλλικών και λείων επικαλύψεων. Παρατηρείται επίσης, μείωση του πορώδους, αύξηση του ρυθμού απόδοσης της απόθεσης και βελτίωση μηχανικών, φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Μεταβάλλοντας τις τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι δυνατόν να παραχθούν αποθέματα με επιθυμητή σύσταση (στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής παρασκευής κραμάτων μετάλλων) και δομή, επιθυμητό πορώδες και ποσοστό περιεχόμενου υδρογόνου. Επίσης, μειώνονται οι απαιτήσεις σε οργανικά πρόσθετα σε ποσοστό 50–60%, βελτιώνεται η σταθερότητα των λουτρών και αυξάνεται ο βαθμός απόδοσης ρεύματος. Παράλληλα, επιτυγχάνεται καλύτερη κατανομή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, οδηγώντας σε περισσότερο αποτελεσματική κάλυψη του υποστρώματος από το αποτιθέμενο μέταλλο και γενικά σε επικαλύψεις βελτιωμένης ποιότητας [4,24-31]. Συνεπώς, η εφαρμογή ρευμάτων περιοδικά μεταβαλλόμενων με το χρόνο προτιμάται έναντι του παραδοσιακού συνεχούς ρεύματος, όταν απαιτείται η παραγωγή επικαλύψεων ποιοτικά αναβαθμισμένων και με προηγμένες ιδιότητες. Έχει επίσης διαπιστωθεί ότι η χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής ή μεταβαλλόμενης φοράς επιδρά καθοριστικά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων του αποθέματος. Ειδικότερα, κάθε μία από τις παραμέτρους των ρευμάτων αυτών διαδραματίζει λιγότερο ή περισσότερο σημαντικό ρόλο στην προσανατολισμένη κρυσταλλική ανάπτυξη των επικαλύψεων, μεταβάλλοντας τα φαινόμενα προσρόφησης–εκρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών που υπάρχουν ή σχηματίζονται στην περιοχή του κατόλυτη κατά την ηλεκτροαπόθεση [4, 32-37].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Α. Καραντώνης, «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιοντικά διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική», Ε.Μ.Π. (2014)
- [2] Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», 1^η έκδοση, Εκδόσεις Συμμεών, Αθήνα (2002).
- [3] Ι. Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, «Ηλεκτροχημεία», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1997).
- [4] Μαρία Μυρτώ Δαρδαβίλα «ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZrO₂ ΣΕ ΜΗΤΡΑ Ni ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΧΥΡΗΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ», Εκδόσεις ΕΜΠ, Διδακτορική Διατριβή (2019)
- [5] <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-electrolytic-and-galvanic-cell>
- [6] Nestor Perez: Electrochemistry and corrosion science, 2nd Edition, (2016)
- [7] https://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab14/double_layer.html
- [8] Allen J. Bard Larry R. Faulkner, «Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications» 3rd Edition, Chapter 2, Wiley (2000)
- [9] Faraday's Law of electrolysis <https://www.youtube.com/watch?v=t9TTGkb6xvM>
- [10] Yuliy D. Gamburg -Giovanni Zangari: «Theory and Practice of Metal Electrodeposition», Springer New York Dordrecht Heidelberg London (2011)
- [11] Masato Sone, Kzuya Masu: «Novel Metal Electrodeposition and the Recent Application», Tokyo Institute of Technology, chapter 2 (2019)
- [12] Rafael Rodríguez-Amaro, Juan J. Ruiz: »Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials», Academic Press, Chapter 5, 2001
- [13] Sunil Kumar, Shivani Pande, Prateek Verma: «Factor Effecting Electro-Deposition Process», International Journal of Current Engineering and Technology, Vol.5, No.2 (April 2015) (2015)
- [14] Κ. Κόλλια, «Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990)
- [15] A.J. Avila, M.J. Brown, Plating and Surface Finishing 57 (1970) 1105.
- [16] N. P. Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri, G. Sundararajan, Surface & Coatings Technology 291 (2016)
- [17] T.A. Costavaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, C. Georgoulis, Journal of the Electrochemical Society 120 (1973) 867.
- [18] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry 9 (1979) 233.
- [19] F. Kotzia, C. Kollia, N. Spyrellis Transactions of the Institution of Metal Finishing 71 (1992) 34.
- [20] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, Transactions of the Institution of Metal Finishing 74 (1996) 55.
- [21] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4571. [22] M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia, Journal of Applied Electrochemistry 45 (2015) 503.
- [23] D.-H. Nam, K.-S. Hong, J.-S. Kim, J.-L. Lee, G.-E. Kim, H.-S. Kwon, Surface & Coatings Technology 248 (2014) 30.

- [24] G. Devaraj, S. Guruviah, S.K. Seshadri, *Materials Chemistry and Physics* 25 (1990) 439. [25] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3313.
- [26] K.I. Popov, M.D. Maksimovic, M.S. Simic, *Surface Technology* 16 (1982) 209.
- [27] D. Landolt, A. Marlot, *Surface and Coatings Technology* 169–170 (2003) 8.
- [28] B. Tury, M. Lakatos-Varsányi, S. Roy, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6713.
- [29] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 123.
- [30] C. Kollia and N. Spyrellis, *Surface and Coatings Technology* 58 (1993) 101.
- [31] F. Nasirpouri, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki, *Applied Surface Science* 292 (2014) 795.
- [32] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 1025.
- [33] C. Kollia, Z. Loizos, N. Spyrellis, *Surface and Coatings Technology* 45 (1991) 155.
- [34] C. Kollia, N. Spyrellis, *Surface and Coatings Technology* 57 (1993) 71.
- [35] C. Kollia, N. Spyrellis, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* 72 (1994) 124. [36] A.M. El-Sheric, U. Erb, J. Page, *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) 70.
- [37] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1895
- [38] Yong-Jun Tan, Kim Yong Lim, Understanding and improving the uniformity of electrodeposition, *Surface and Coatings Technology*, Volume 167, Issues 2–3, 2003, Pages 255-262

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτροαπόθεση νικελίου είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες επιφανειακές επεξεργασίες. Το Ni και τα κράματά του έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για λειτουργικούς σκοπούς σε διάφορα είδη σύγχρονων βιομηχανιών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων με βάση το Ni, όπως η υψηλή σκληρότητα και η καλή αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση. Οι νανοκρυσταλλικές εναποθέσεις με βάση το Ni βελτιώνουν έναν αριθμό φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων σε σύγκριση με τις συμβατικές πολυκρυσταλλικές επικαλύψεις. Ως εκ τούτου, η νανοκρυσταλλική ηλεκτροαπόθεση Ni έχει μεγάλο ενδιαφέρον [1-2].

3.1.1 Το Νικέλιο

Το νικέλιο ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάβασης (μετάπτωσης) του Περιοδικού Πίνακα και το χημικό σύμβολό του είναι Ni. Έχει ατομικό αριθμό 28, η ατομική του μάζα είναι $58.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, και το ειδικό του βάρος $8.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Η θερμοκρασία τήξης του νικελίου είναι $1453 \text{ }^\circ\text{C}$, η θερμοκρασία βρασμού του $2732 \text{ }^\circ\text{C}$ και αποτελεί μίγμα των 5 ισοτόπων του. Έχει αργυρόλευκο χρώμα και όταν υποστεί στίλβωση καθίσταται πολύ λαμπερό. Πρόκειται για ελατό και όλκιμο μέταλλο, καθώς και αμετάβλητο στον αέρα στη συμπαγή του μορφή. Χαρακτηρίζεται από σημαντική αντίσταση σε διάβρωση και δεν προσβάλλεται από το νερό. Δεν αντιδρά με τα αλκάλια, διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ η διάλυσή του στο υδροχλωρικό οξύ γίνεται αργά και εν βρασμό. Έχει σκληρότητα μεγαλύτερη του σιδήρου, ενώ κάτω από τους $385 \text{ }^\circ\text{C}$ είναι ελαφρώς μαγνητικό. Εν γένει, τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματά του σημαντικά εμπορικά αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και οι μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει [6-8].



Εικόνα 3.1: Το νικέλιο [7]

3.1.2 Ηλεκτροαπόθεση Νικελίου

Ο Oliver P. Watts διατύπωσε μία γενική σύνθεση λουτρού νικελίου το 1916 (θειικό νικέλιο, χλωριούχο νικέλιο και βορικό οξύ) που έκτοτε χρησιμοποιείται ευρέως και υιοθετήθηκε για εμπορικές διαδικασίες. Το λουτρό νικελίου Watts έχει εφαρμοστεί και τροποποιηθεί εκτενώς για να παράγει μια σειρά από λειτουργικά και διακοσμητικά φινιρίσματα νικελίου. Οι παραλλαγές σε μορφολογία επικάλυψης και άλλες φυσικές ιδιότητες επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από οργανικά και ανόργανα πρόσθετα. Από την άλλη το λουτρό Watts πρέπει να λειτουργεί υπό στενό και προσεκτικό έλεγχο της διαδικασίας. Μικρές διακυμάνσεις στη σύνθεση και το pH μπορούν να επηρεάσουν τη μορφολογία της εναπόθεσης, τις ιδιότητες επίστρωσης και τη πρόσφυση της στο υπόστρωμα.

Παρά την ευρεία χρήση της σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας, η επιμετάλλωση σε υδατικά διαλύματα διακρίνεται από ορισμένα μειονεκτήματα (σχετικά στενό ηλεκτροχημικό εύρος, χαμηλή απόδοση ρεύματος, περιβαλλοντικές πτυχές κ.λπ.). Σε μια γενική προσπάθεια να ξεπεραστούν ορισμένα από τα παραπάνω μειονεκτήματα η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων με χρήση ιοντικών υγρών και βαθέων ευτηκτικών διαλύτων (DES) είναι ένα θέμα που κερδίζει σημαντική προσοχή, λόγω της ικανότητας απόθεσης αντιδραστικών μετάλλων και κραμμάτων τους που δεν είναι εφικτά σε υδατικό διάλυμα [1-5].

3.2 Το πείραμα Abbot et al.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο Abbot με τους συνεργάτες έχει μελετήσει εκτενώς τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των βαθέως ευτηκτικών διαλύτων [9-10]. Επιπρόσθετα, έχει δημοσιεύσει σειρά πειραμάτων στα οποία οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης. Στα περισσότερα από αυτά ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι η χλωριούχος χολίνη (choline chloride) $[\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ (ChCl), αναμιγμένη με κάποια χημική ουσία που λειτουργεί ως δότης δεσμού υδρογόνου (Hydrogen Bond Donor HBD), όπως αιθυλενογλυκόλη (Ethylene glycol EG), ουρία, γλυκερόλη ή μηλονικό οξύ υπό ανάδευση. Οι ιδιότητες των παραπάνω μιγμάτων σε θερμοκρασία 25° C απεικονίζονται στον Πίνακα 3.1

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες των πιο συνηθισμένων DES [10]

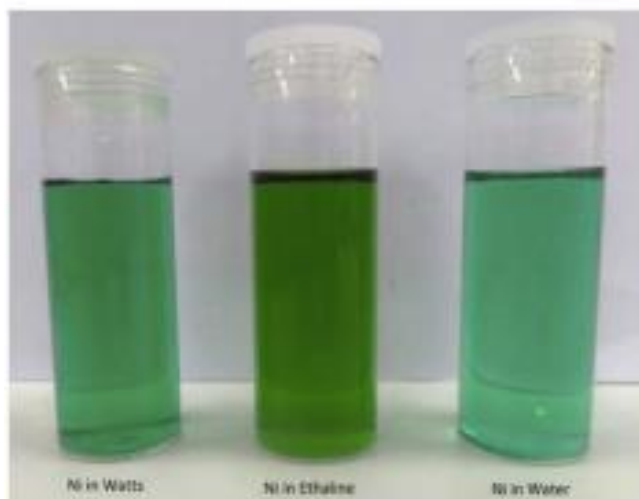
Άλας (αναλογία mol)	HBD (αναλογία mol)	Ιξώδες (cP)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Πυκνότητα (g/cm)	Επιφανειακή ή Τάση (mN/m)
ChCl(1)	ουρία (1)	632	0.75	1.24	52
ChCl(1)	Αιθυλενογλυκόλη(2)	36	7.61	1.12	49
ChCl(1)	Γλυκερόλη(2)	376	1.05	1.18	55.8
ChCl(1)	μηλονικό οξύ(1)	721	0.55	1.33	65.7

Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς από αυτούς τους ηλεκτρολύτες DES είναι το στοιχειομετρικό μείγμα αιθυλενογλυκόλης και χλωριούχου χολίνης σε αναλογία mole 2:1 και αναφέρεται συνήθως με την εμπορική του ονομασία αιθαλίνη (ethaline).

Η μορφολογία της απόθεσης που λαμβάνεται με χρήση DES ως ηλεκτρολύτη διαφέρει σημαντικά στις περισσότερες περιπτώσεις από αυτήν που λαμβάνεται κατά την ηλεκτροαπόθεση του ίδιου μετάλλου σε υδατικό διαλύματα καθώς, όπως ανφέρεται εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 2, επηρεάζεται από τη σύνθεση του λουτρού και τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας. Η πυρήνωση και η ανάπτυξη μεταλλικών επικαλύψεων από ηλεκτρολυτικό διάλυμα εξαρτάται από τη θερμοκρασίας και το εφαρμοζόμενο δυναμικό και ρεύμα αλλά επηρεάζεται επίσης έντονα από τις ιδιότητες ειδογένεσης (speciation) του μετάλλου, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και τα χαρακτηριστικά της δημιουργούμενης διπλοστοιβάδας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των επικαλύψεων που προκύπτουν από υδατικά διαλύματα με αυτές που προκύπτουν από DES. Ο Abbot για αυτό το σκοπό δημοσίευσε μία μελέτη στην οποία διενεργείται ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε τρία συγκρίσιμα διαλύματα, σε όλα εκ των οποίων βρίσκεται διαλυμένη ίδια ποσότητα άλατος νικελίου. (NiCl_2 ή NiSO_4)

Τα 3 αυτά διαλύματα ήταν τα εξής:

- Λουτρό νικελίου Watts: $1,14 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$, $0,51 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0,65 \text{ mol dm}^{-3} \text{ B(OH)}_3$ σε νερό
- Υδατικό διάλυμα: $1,14 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε νερό
- Αιθαλίνη: $1,14 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 1ChCl: 2 αιθυλενογλυκόλη



Εικόνα 3.2: Τα 3 διαλύματα του πειράματος Abbot et al. (25°C) [1]

Καθώς όπως προαναφέρθηκε το λουτρό νικελίου Watts έχει ευρεία χρήση, οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του έχουν μελετηθεί εκτενώς. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, επιλέχθηκε θερμοκρασία 80°C και συγκέντρωση των αλάτων του νικελίου 1.14 mol dm^{-3} για όλα τα λουτρά, εφόσον αυτές οι τιμές είναι κατάλληλες για το λουτρο Watts. Με αυτόν τον τρόπο, οι σημαντικές μεταβλητές μεταξύ των συστημάτων είναι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, η ειδογένεση και η δομή της διπλοστοιβάδας.

3.2.1 Πειραματική διαδικασία

Η χλωριούχος χολίνη, $[\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ (ChCl) (Aldrich 99 %) ανακρυσταλλώθηκε από απόλυτη αιθανόλη, διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η αιθυλενογλυκόλη (EG) (Aldrich + 99 %), χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια προεργασία. Τα δύο συστατικά αναμείχθηκαν υπό ανάδευση (σε μοριακή αναλογία 1:2 ChCl: δότης δεσμού υδρογόνου) σε 60°C μέχρι να σχηματιστεί ένα ομοιογενές, άχρωμο υγρό. Τα άλατα του νικελίου $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich %98 %), το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και το βορικό οξύ (BDH Chemical, 99,8%) χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν. Η συγκέντρωση των αλάτων νικελίου σε όλα τα υγρά ήταν $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$.

Η αγωγιμότητα των υγρών μετρήθηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων, αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας από πλατίνα (εμβαδόν $0,12 \text{ cm}^2$), ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας και ένα ασημένιο σύρμα που χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο εργασίας πριν από κάθε πείραμα γυαλίστηκε με πάστα αλουμίνιας 0,05 mm και καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό ακολουθούμενο από ακετόνη. Όλα τα κυκλικά βολταμογράμματα καταγράφηκαν στους 80°C με ρυθμό σάρωσης $5^{-10} \text{ mV s}^{-1}$. Η τεχνική μικροϊσορροπίας κρυστάλλων χαλαζία (QCM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της απόδοσης ρεύματος. Ένας ηλεκτροχημικός χαλαζίας μικροζυγός κρυστάλλου που αποτελείται από ένα δίκτυο Agilent HPE5061A αναλυτής με χρυσό κρύσταλλο χαλαζία στα 10 MHz AT-cut (International Crystal Manufacturing Co., Oklahoma City, USA) χρησιμοποιήθηκε. Ένα στοιχείο διαμερίσματος τριών ηλεκτροδίων κατασκευάστηκε από PTFE, με ηλεκτρόδιο εργασίας κρυστάλλου από γυαλισμένο χρυσό, ένα ασημένιο σύρμα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο από Pt. Τα ηλεκτρόδια συνδέθηκαν σε ποτενσιοστάτη (Autolab 263A) για την εγγραφή των βολταμετρικών δεδομένων. Ο κρύσταλλος χαλαζία είχε μια πιεζοηλεκτρικά ενεργό εμβαδό $0,23 \text{ cm}^2$

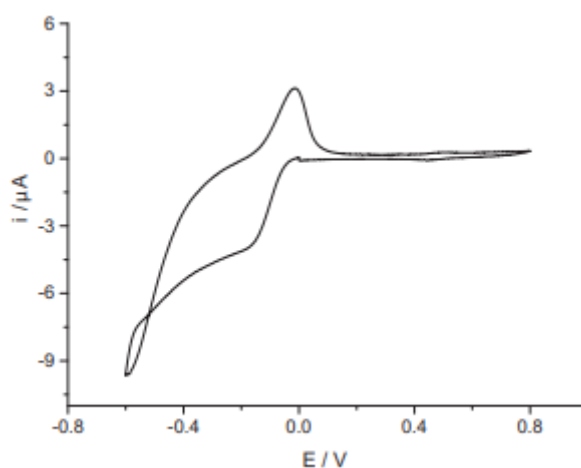
Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καθοδικών πλακών (νικέλιο και μαλακό χάλυβα, $50 \text{ mm} \times 42 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) που γυαλίστηκαν μηχανικά, καθαρίστηκαν με ασετόν, ξεπλύθηκαν με νερό και στεγνώθηκαν. Ένα ηλεκτρόδιο πλέγματος τιτανίου επικαλυμμένο με οξείδιο του ιριδίου, $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος. Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν 80°C και η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας σταθερό ρεύμα για 3 έως 9 ώρες, μετά την πάροδο των οποίων τα υποστρώματα απομακρύνθηκαν από το διάλυμα και πλύθηκαν με νερό και ακετόνη.

3.2.2 Ανάλυση επιφανειακής μικροδομής, μικροδομής διατομής και σκληρότητας

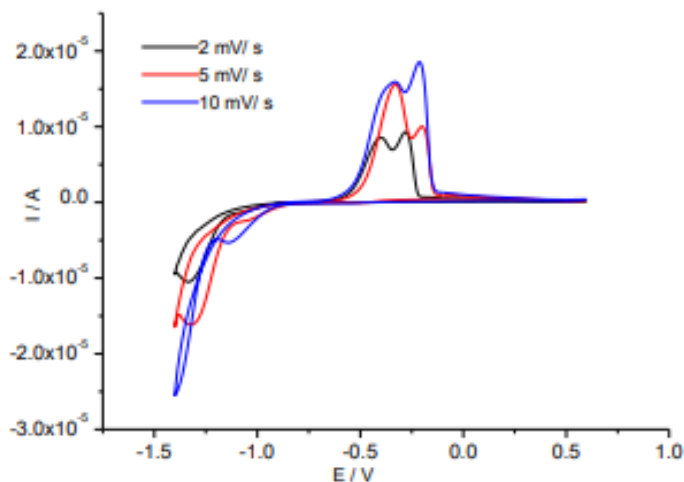
Για την αξιολόγηση της ποιότητας των αποθεμάτων, η μορφολογία της επιφάνειας εξετάστηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικρογραφία σάρωσης (SEM) και η στοιχειακή ανάλυση της σύνθεσης των εναποθέσεων πραγματοποιήθηκε από φασματοσκοπία ακτίνων X διασποράς ενέργειας (EDX), με χρήση οργάνου Phillips XL30 ESEM με τάση επιτάχυνσης μεταξύ 15 και 20 keV, δίνοντας μέσο ρεύμα δέσμης περίπου 120 mA. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ορατό φασμαφωτόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας και σκληρόμετρο για να προσδιοριστεί η τελική σκληρότητα των εναποθέσεων.

3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός

Οι περισσότερες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί για την εναπόθεση μετάλλων σε ιοντικά υγρά, διεξάγονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης του 10^{-3}M , και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από την άλλη, η μεταλλική εναπόθεση σε υδατικά διαλύματα, εκτελείται σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. Σε προγενέστερη μελέτη, ο Abbot μελέτησε την ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε αιθαλίνη με συγκέντρωση 0.2 mol/dm^3 σε θερμοκρασία 20°C και το αποτέλεσμα ήταν μία μαύρη επικάλυψη με μεταλλική όψη, η οποία μπορούσε να ληφθεί μόνο με τη χρήση αιθυλενοδιαμίνης ως πρόσθετο [11]. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά που αναφέρθηκε προηγουμένως έδειξε απόκριση η οποία ήταν ελάχιστα αναστρέψιμη με μεγάλο υπερδυναμικό (περίπου $>0,75\text{ V}$) (Σχήμα 2) διαχωρίζοντας τις κορυφές εναπόθεσης και απογύμνωσης που εμφανίστηκαν στην κυκλική βολταμετρία. Εν αντιθέσει το Σχ. 1 δείχνει το κυκλικό βολταμόγραμμα ενός διαλύματος $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε αιθαλίνη. Σε αυτή την περίπτωση το η συγκέντρωση αυξάνεται σε $1,14\text{ mol dm}^{-3}$ που είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται για το ιόν $[\text{Ni}^{2+}]$ στο υδατικό λουτρό νικελίου Watts.

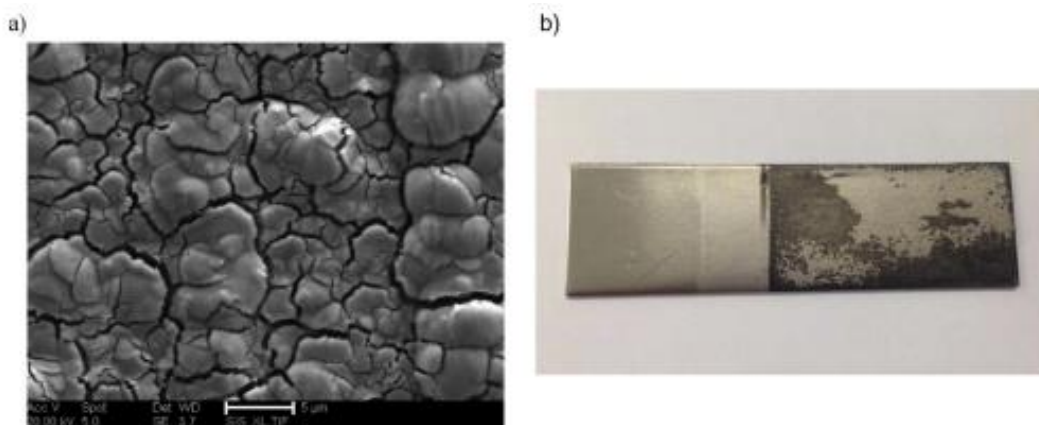


Σχήμα 1: Κυκλική βολταμμογραφία για $1.14\text{ mol dm}^{-3}\text{ NiCl}_2$ σε αιθαλίνη στους 25°C , σε ηλεκτρόδιο από Pt, χρησιμοποιώντας ρυθμό σάρωσης 10 mVs^{-1} vs $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+/3+}$ [1]

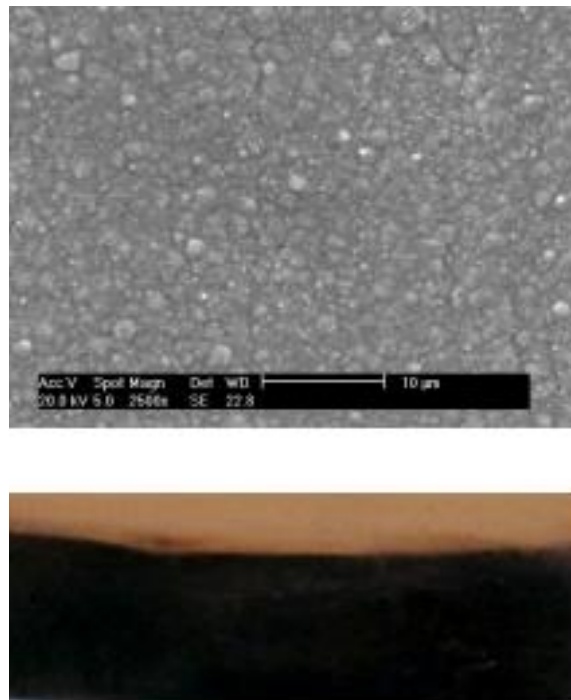


Σχήμα 2: Κυκλική βολταμογραφία για βυθισμένο ηλεκτρόδιο δίσκου Pt (διαμέτρου 1,0 mm) σε 0,2M $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ ($20^\circ C$) σε αιθαλίνη ως συνάρτηση του ρυθμού σάρωσης (ηλεκτρόδιο οιονεί αναφοράς σύρματος δυναμικού έναντι Ag) [12]

Σε αυτή την υψηλότερη συγκέντρωση Ni^{2+} παρατηρείται μία πιο αναστρέψιμη συμπεριφορά οξειδοαναγωγής στην αιθαλίνη από αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένως και όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1 εμφανίζεται καθαρός βρόχος πυρήνων στα 0,5 V. Παρά τη βελτιωμένη ηλεκτροχημική απόκριση που η εναπόθεση που προκύπτει σε θερμοκρασία δωματίου από $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ σε αιθαλίνη στους $25^\circ C$ οδηγεί σε ένα αποσπασματικό, θαμπό και εύθρυπτο απόθεμα νικελίου όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.



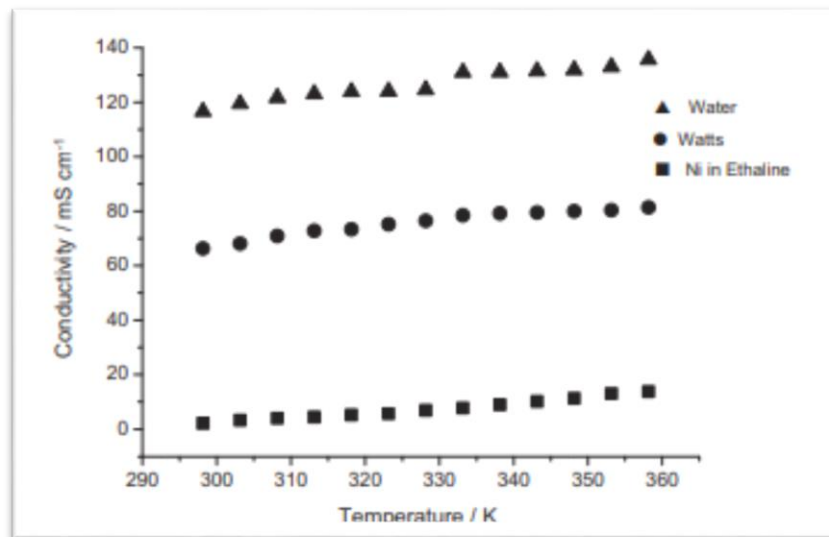
Σχήμα 3: Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης (SEM) (αριστερά) με αντίστοιχη φωτογραφία φωτογραφίας (δεξιά) της επικάλυψης νικελίου που προκύπτει από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα οδηγούμενου ρεύματος $1,5 \text{ Adm}^{-3}$ για 1 ώρα σε διάλυμα $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ σε αιθαλίνη στους $25^\circ C$ [1]



Σχήμα 4: Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης (SEM) (πάνω) της επικάλυψης νικελίου που προκύπτει από ηλεκτροαπόθεση $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε αιθαλίνη [12]

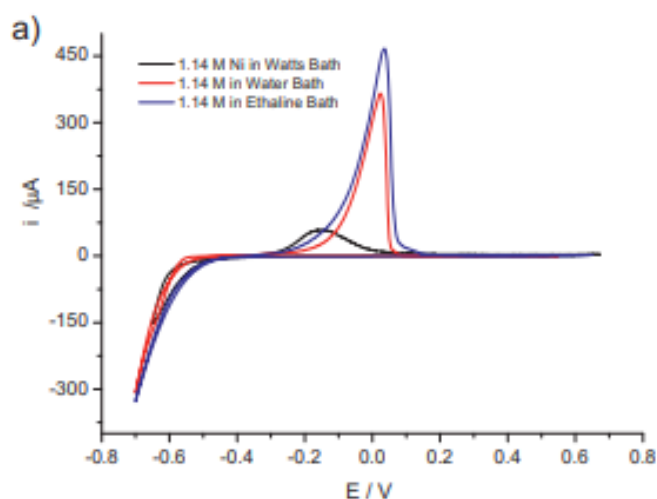
3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των DES

Τα DES και τα ιοντικά υγρά είναι ευρέως γνωστό ότι έχουν πολύ υψηλότερο ιξώδες από τα υδατικά διαλύματα. Το ιξώδες του διαλύματος Ni^{2+} ($1,14 \text{ mol dm}^{-3}$) στην αιθαλίνη, το λουτρό Watts και το νερόβρέθηκαν να είναι 16,80, 0,838 και 0,693 cP στους 80°C αντίστοιχα. Όσο υψηλότερο είναι το ιξώδες, επιβραδύνει σαφώς τη μεταφορά μάζας και μειώνει την αγωγιμότητα στο διάλυμα. Συχνά θεωρείται ότι αυτό σε χαμηλό ρυθμό επιμετάλλωσης στα ιοντικά υγρά. Το Σχήμα. 5 δείχνει την αγωγιμότητα του καθενός διαφορετικού συστήματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και όπως είναι αναμενόμενο η αιθαλίνη έχει μακράν τη χαμηλότερη αγωγιμότητα.

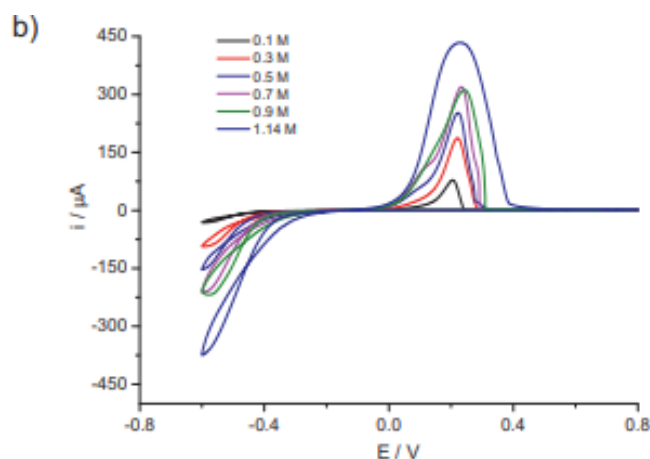


Σχήμα 5: Αγωγιμότητα τριών διαφορετικών συστημάτων επινικελίωσης (λουτρό Watts, απιονισμένο νερό και αιθαλίνη, $[Ni^{2+}] (1,14 \text{ mol dm}^{-3})$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [1]

Με πιο αργή μεταφορά μάζας και χαμηλότερη αγωγιμότητα θα μπορούσε να αναμένεται ότι το το ρεύμα αναγωγής των ιόντων του νικελίου στην αιθαλίνη θα είναι μικρότερο σε μέγεθος από αυτό σε οποιοδήποτε από τα υδατικά διαλύματα. Το Σχήμα 6 δείχνει τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τα 3 διαλύματα στην ίδια συγκέντρωση και θερμοκρασία. Το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό εδώ, σε σύγκριση με το Σχήμα 1 σε θερμοκρασία δωματίου, είναι ότι το μέγεθος των κορυφών του ρεύματος είναι πολύ υψηλότερο ως συνέπεια της βελτιωμένης αγωγιμότητας και ιξώδες. Επιπλέον, οι καμπύλες που διαμορφώνονται σε υψηλότερη θερμοκρασία υποδεικνύουν ταχύτερες ηλεκτροχημικές κινητικές που αποδίδουμε στο παρουσία του ανιόντος $[NiCl_4]^{-2}$



Σχήμα 6 α): Κυκλική βολταμογραφία για 3 συστήματα που περιέχουν νικέλιο στους $80^{\circ}C$ με ρυθμό σάρωσης 10 mVs^{-1}



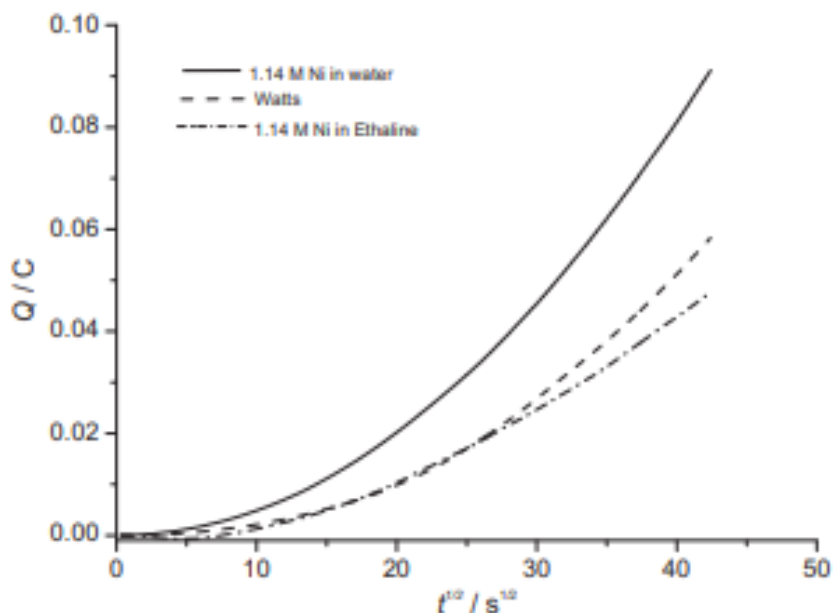
Σχήμα 6β): Κυκλική βολταμογραφία $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ σε αιθαλίνη ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε ρυθμό σάρωσης 5 mV s^{-1} (όλα τα δυναμικά vs $[Fe(CN)_6]^{4+/3+}$). Τα δεδομένα CV καταγράφηκαν σε ηλεκτρόδιο δίσκου Pt (1mm) [1]

Για σαφήνεια ερμηνείας τα δεδομένα για το δυναμικό που απεικονίζονται στο Σχήμα 6α έχουν ως σημείο αναφοράς το $[Fe(CN)_6]^{3+/4+}$ το οποίο έχει αποδειχθεί αξιόπιστο ως σύστημα αναφορά σε αυτά τα δύο υγρά. Το απαραίτητο δυναμικό για αναγωγή ιόντων νικελίου είναι παρόμοιο και στα τρία διαλύματα. Το ρεύμα αναγωγής και το φορτίο απογύμνωσης στην αιθαλίνη είναι μεγαλύτερο από τα δύο υδατικά διαλύματα παρά τη μειωμένη αγωγιμότητα και το αυξημένο ιξώδες του πρώτου. Αυτό υποδηλώνει ότι η μεταφορά δεν είναι ο παράγοντας που ελέγχει το ρυθμό εναπόθεσης νικελίου. Αυτό είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα καθώς αποδεικνύει ότι η εναπόθεση μετάλλων από ιοντικά υγρά / DES δεν είναι απαραίτητα πιο αργή από αυτή από υδατικά διαλύματα υπό ισοδύναμες συνθήκες. Οι διαδικασίες αναγωγής και εναπόθεσης νικελίου έχουν γίνει είχε μελετηθεί προηγουμένως σε αιθαλίνη σε θερμοκρασία δωματίου [11]. Όπως προαναφέρθηκε, η διαδικασία ήταν μόνο οιονεί αναστρέψιμη και χρειαζόταν αιθυλενοδιαμίνη για την αποτελεσματική απογύμνωση του νικελίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Από την άλλη, για θερμοκρασία 80°C και συγκέντρωση $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$, αποδείχτηκε ότι η διαφορά μεταξύ του δυναμικού μείωσης και του δυναμικού επανοξειδωσης είναι μικρότερη σε μέγεθος. Η παρατήρηση ότι τα αναγωγικά και οξειδωτικά ρεύματα για τα 3 υγρά, δεν έχουν διαφορά αντίστοιχη με αυτή της αγωγιμότητας ή του ιξώδους, υποδηλώνει ότι η μεταφορά μάζας δεν είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό εναπόθεσης του νικελίου. Το Σχήμα. 6β δείχνει επίσης την βολταμετρία του συστήματος αιθαλίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης $NiCl_2$ υπό σάρωση σταθερού δυναμικού ρυθμός 10 mV s^{-1} .

Ένα σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από αυτό το σύνολο δεδομένων είναι ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία, ακόμη και για σχετικά χαμηλή συγκέντρωση αλάτων νικελίου, οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την εναπόθεση και την απογύμνωση του Ni στην αιθαλίνη. Αυτό το συμπέρασμα επαληθεύεται από τα γραφήματα της βολταμετρίας, από τα οποία

γίνεται κατανοητό ότι το φορτίο εναπόθεσης είναι περίπου ίσο με το φορτίο απογύμνωσης. Για παράδειγμα σε ένα τυπικό βολταμογράφημα σε Ni^{2+} συγκέντρωσης 0,9 M το φορτίο εναπόθεσης, Q_{Dep} , προσδιορίστηκε ως 10 mC και το αντίστοιχο ανοδικό φορτίο απογύμνωσης, Q_{Strip} , μετρήθηκε 11 mC. Επιπλέον, το Q_{dep} , είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του νικελίου. Για παράδειγμα για $[\text{Ni}^{2+}]$ 0,1 M, το Q_{Dep} , προσδιορίστηκε ως 1,0 mC, ενώ για $[\text{Ni}^{2+}]$ 0,5 M μετρήθηκε 6,0 mC και περαιτέρω αύξηση $[\text{Ni}^{2+}]$ 0,9 M έδωσε Q_{Dep} 10 mC.

Σε όλα τα διαλύματα το μέταλλο υπάρχει σε υψηλές συγκεντρώσεις έτσι δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η εναπόθεση δεν ελέγχεται από το στάδιο της διάχυσης στη χρονική κλίμακα του βολταμογράμματος. Το πιθανότερο είναι ότι η μετανάστευση των ιόντων ελέγχει το ρυθμό της μεταφοράς μάζας. Για τη διερεύνηση αυτής της παρατήρησης χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ποτενσιοστατικής ηλεκτροαπόθεσης που παρακολουθήθηκαν χρησιμοποιώντας χρονοκουλομετρία. Το Σχήμα. 7 δείχνει συγκρίσιμα διαγράμματα φορτίου σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για τις διαδικασίες εναπόθεσης. Οι συναρτήσεις οι οποίες προκύπτουν θα πρέπει προσεγγίζουν τη γραμμικότητα για διαδικασίες ελεγχόμενης διάχυσης. Ωστόσο, αυτή η ανάλυση είναι ισχύει μόνο εάν η απόδοση ρεύματος είναι υψηλή έτσι ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό του ρεύματος να καταναλώνεται στην εναπόθεση μετάλλων. Η τρέχουσα απόδοση στα τρία συστήματα ηλεκτρολυτών υπολογίστηκε ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας μεθόδους μικροζυγίου κρυστάλλων χαλαζία. Χρησιμοποιώντας ένα υπερ-δυναμικό των «400 mV βρέθηκε ότι η τρέχουσα απόδοση και στα τρία υγρά ήταν μεταξύ 95 και 98 %. Κατά συνέπεια, το συμπέρασμα που βγαίνει από το Σχήμα 7 είναι ότι ο ρυθμός εναπόθεσης είναι σχετικά παρόμοιος και στα τρία υγρά όταν εναποτίθενται σε σταθερό δυναμικό.



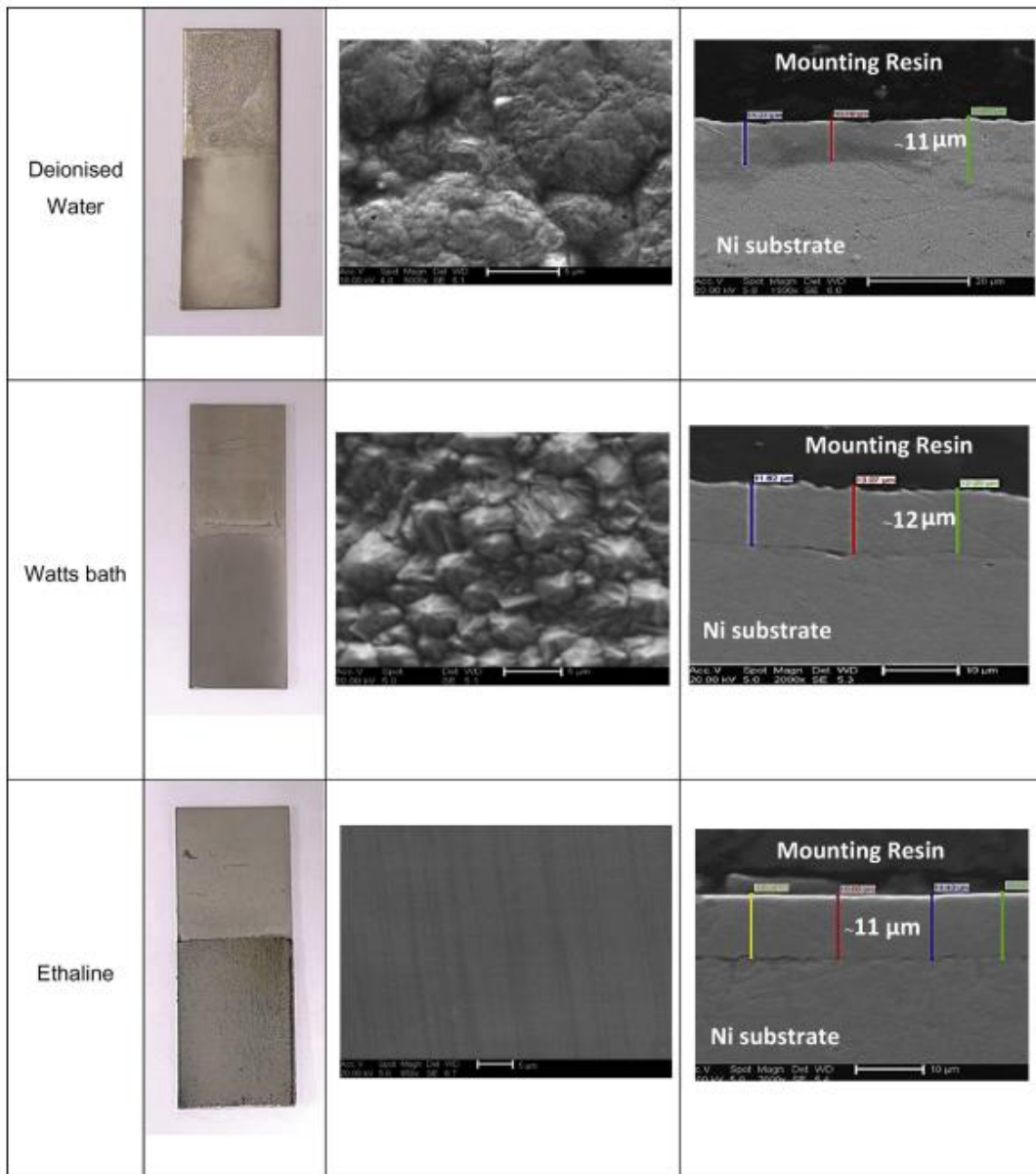
Σχήμα 7: Χρονοκουλομετρία εναπόθεσης Ni για τα τρία διαλύματα Ni^{2+} που απεικονίζονται στο Σχήμα 6α σε δίσκο 1 mm Pt [1]

3.3.2 Χαρακτηρισμός των εναποθέσεων

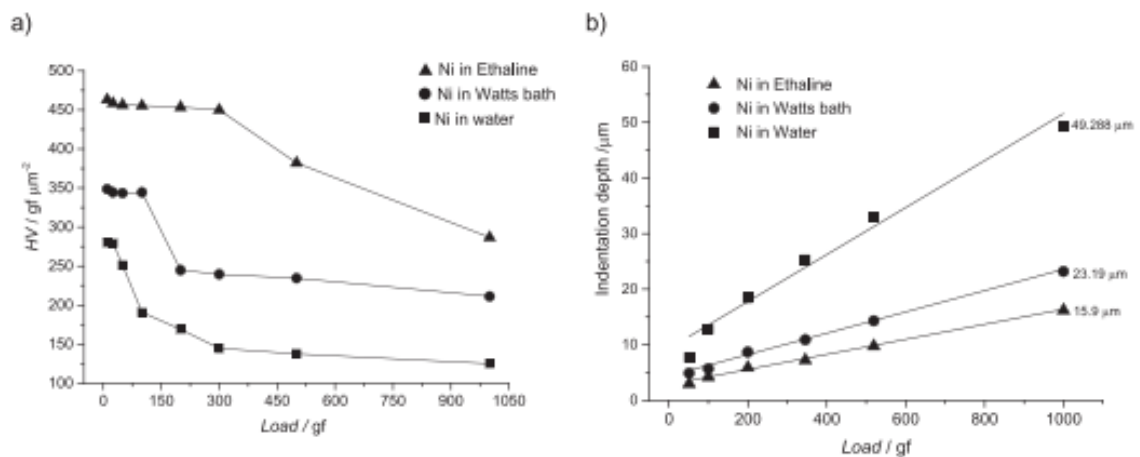
Οι εικόνες που παρουσιάζονται στο Σχ. 8 δείχνουν τη μορφολογία του στρώματος νικελίου που εναποτίθεται σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος (και για το ταυτόχρονα) από τα τρία υγρά και σε κάτοψη. Από τη σύγκριση τους, τελευταίο φαίνεται ότι το πάχος της επίστρωσης είναι περίπου το ίδιο και στα τρία συστήματα. Είναι σαφές ότι το στρώμα νικελίου που εναποτέθηκε από την αιθαλίνη είναι ομοιόμορφα πυκνό και έχει ως αποτέλεσμα μία επίπεδη, χωρίς επιφανειακές ατέλειες και ασυνέχειες, λαμπερή επιφάνεια. Το λουτρό νικελίου Watts και το διάλυμα απιονισμένου νερού έδωσαν επίσης πυκνές εναποθέσεις αλλά η επιφάνεια ήταν πιο τραχιά και στις δύο περιπτώσεις και αυτό είχε ως αποτέλεσμα θαμπή, ματ εμφάνιση.

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχ. 9α δείχνουν τη σκληρότητα κατά αριθμό Vickers των φιλμ νικελίου που λαμβάνονται από καθένα από τα διαλύματα ιόντων νικελίου. Η μέτρηση κάθε αριθμού Vickers καθορίστηκε από τον μέσο όρο των 5 εσοχών που έγιναν σε μια αντιπροσωπευτική περιοχή της επικάλυψης. Η απόθεση που λαμβάνεται από την αιθαλίνη παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη σκληρότητα συγκριτικά με τις καταθέσεις που λήφθηκαν από οποιοδήποτε από τα δύο υδατικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, το στρώμα Ni που εναποτέθηκε από το διάλυμα αιθαλίνης εμφανίζει σταθερή σκληρότητα 460 HV μεταξύ 50 και 300 gf. Αυτή η τιμή σκληρότητας, είναι πολύ υψηλότερη από τις τιμές που έδωσαν οι καταθέσεις που αποκτήθηκαν από υδατικά διαλύματα θειικού νικελίου και προσομοιάζει τη σκληρότητα οι οποία επιτυγχάνεται σε θδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας πρόσθετα όπως χλωριούχο αμμώνιο (περίπου 380–480 HV) [13].

Το Σχ. 9β δείχνει τη γραμμική συσχέτιση μεταξύ του βάθους της εσοχής και του εφαρμοζόμενου φορτίου για τη δοκιμή σκληρότητας. Αν και όπως προαναφέρθηκε η σκληρότητα του νικελίου σχετίζεται με το μέγεθος των κόκκων, πράγμα που σημαίνει ότι ένα νανοκρυσταλλικό κοίτασμα είναι σκληρότερο από μικροκρυσταλλικό νικέλιο, είναι σαφές από την επιφανειακή μορφολογία ότι οι εναποθέσεις που προέρχονται από τα υδατικά διαλύματα είναι πιο μικροκρυσταλλικές από αυτές που λαμβάνονται από Αιθαλίνη.



Σχήμα 8: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης (SEM) με διατομές που δείχνουν δείγματα μετά από ηλεκτροαπόθεση από τρία διαφορετικά συστήματα, συγκέντρωσης $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (όλα στους 80°C για 1 ώρα σε ηλεκτρόδιο νικελίου με πυκνότητα ρεύματος $1,5 \text{ Adm}^{-3}$) [1]



Σχήμα 9: α) Σκληρότητα Vickers των στρωμάτων νικελίου από διαφορετικά συστήματα λουτρών ως συνάρτηση του φορτίου. β) Βάθος εσοχής ως συνάρτηση του φορτίου για το στρώμα νικελίου το οποίο προέκυψε από την εναπόθεση σε 3 διαφορετικά συστήματα. Σε κάθε περίπτωση το πάχος επικάλυψης Ni μετρήθηκε ως 100 nm[1]

3.3.2 Η Επίδραση του Υποστρώματος

Το νικέλιο εφαρμόζεται συχνά ως διακοσμητικό ή προστατευτικό επίχρισμα σε υποστρώματα όπως μαλακός χάλυβας, χυτός ψευδάργυρος ή σε κράματα αλουμινίου. Μπορεί να εφαρμοστεί για τη δημιουργία σύνθετων φιλμ, κυρίως με χρώμιο για τη δημιουργία επιφανειών με υψηλή σκληρότητα. Η πρόσφυση (adhesion) μεταξύ της μεμβράνης και του υποστρώματος είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό για την επίστρωση. Η ανεπαρκής ή εσφαλμένη προεπεξεργασία της επιφάνειας του υποστρώματος του βασικού μετάλλου μπορεί να οδηγήσει σε ελλιπή προσκόλληση. Η in situ ανοδική χάραξη χρησιμοποιείται συχνά ως μέσο προετοιμασίας του υποστρώματος για εναπόθεση είτε τραχύνοντας είτε παθητικοποιώντας την επιφάνεια. Ωστόσο, αυτό μπορεί να είναι επιζήμιο για το ιοντικό υγρό ηλεκτρολύτη λόγω συσσώρευσης μεταλλικών ιόντων του υποστρώματος. Αυτό συμβαίνει συχνά για διάφορες ποιότητες ανοξειδωτού χάλυβα. Εδώ η συσσώρευση Fe^{3+} ή Fe^{2+} στον ηλεκτρολύτη επηρεάζει τόσο τις ηλεκτροχημικές όσο και τις φυσικές ιδιότητες του υγρού και ως εκ τούτου την ποιότητα των επικαλύψεων που λαμβάνονται. Σε μια τέτοια περίπτωση, η προεπεξεργασία με ανοδική χάραξη θα πρέπει να λάβει χώρα σε ξεχωριστό υγρό από αυτό που θα χρησιμοποιηθεί για τη ηλεκτροαπόθεση. Το Σχήμα 10 δείχνει την εναπόθεση Ni σε ένα υπόστρωμα από μαλακό χάλυβα που έχει χαραχθεί in-situ οδηγώντας πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 Adm^{-2} για 30 δευτ. Ενώ η πρόσφυση είναι καλή υπό αυτές τις συνθήκες, εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος και το χρόνο. Εάν δε διενεργηθεί η κατάλληλη προεργασία του υποστρώματος, η τελική επιφάνεια μπορεί να υποστεί αποφλοιώση και μερική υποχώρηση ανα σημεία. (flaking and peeling). Αυτό μπορεί να είναι το αποτέλεσμα αδύναμης σύνδεσης κατά μήκος ολόκληρης της διεπιφανειακής περιοχής ή υψηλή πίεσης επειδή τα χλωρίδια τείνουν να αυξάνουν την εσωτερική καταπόνηση της απόθεσης. Επιπλέον, τα χλωρίδια τείνουν να εξευγενίζουν το μέγεθος των κόκκων και να

ελαχιστοποιούν το σχηματισμό κόμβων και διακλαδώσεων που μπορούν να βοηθήσουν την πρόσφυση.

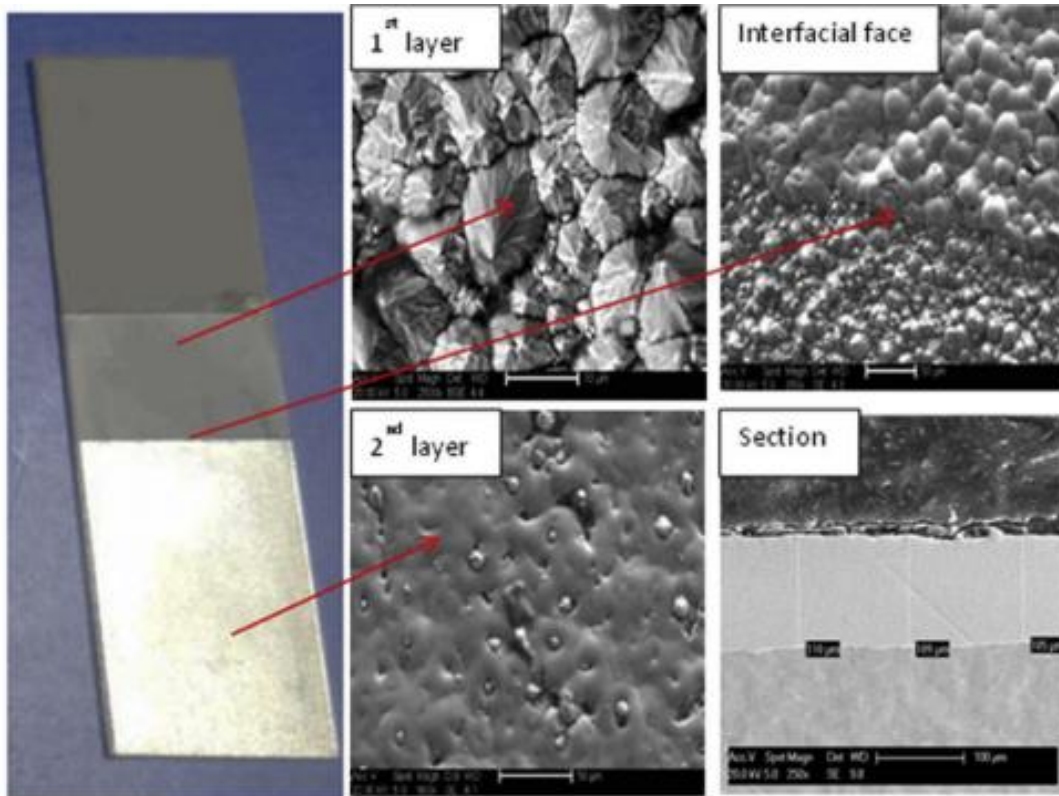


Σχήμα 10: Φωτογραφία στρώματος νικελίου που εναποτίθεται σε υπόστρωμα από μαλακό χάλυβα, και μετέπειτα δέχεται ηλεκτρόλυση από διάλυμα αιθαλίνης ($\text{ChCl}: 2 \text{ EG}$) που περιέχουν $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$ στους 80°C και πυκνότητα ρεύματος $1,5 \text{ Adm}^{-3}$ για 1 ώρα

Το Σχήμα 11 δείχνει την ηλεκτρονική μικρογραφία ενός στρώματος που εναποτίθεται χρησιμοποιώντας το λουτρό νικελίου Watts, ακολουθούμενο από ένα στρώμα νικελίου που εναποτίθεται από αιθαλίνη. Το λουτρό Watts, δημιουργεί εναπόθεση πυραμιδικής ανάπτυξης στον χάλυβα ο οποίος υπέστη etching με υδροχλωρικό οξύ 35% στη συνέχεια ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράθηκε με ασετόν. Στην περίπτωση του λουτρού αιθαλίνης, μια φωτεινή απόθεση καλύπτει εξ ολοκλήρου την τραχιά επιφάνεια από την επικάλυψη του λουτρού Watts. Αυτό δείχνει ότι το υγρό αιθαλίνης λειτουργεί σαν λειαντικό καλύπτοντας σχεδόν όλα τα πυραμιδικές δομές που εναποτέθηκαν από το υδατικό διάλυμα.

Η σκληρότητα και των δύο στρωμάτων νικελίου μετρήθηκε χωριστά. Το πάχος κάθε στρώσης ήταν 110 nm (εμφανίζεται σε διατομή Σχήμα 11) και το φορτίο που εφαρμόστηκε ήταν 250 gf. Η σκληρότητα του στρώματος Watts Ni μετρήθηκε ως 388 HV ενώ

αυτό του στρώματος Ni που εναποτέθηκε από την αιθαλίνη ήταν 420 HV. Κατά συνέπεια σημαντική βελτίωση στη σκληρότητα του Ni επιτεύχθηκε από τη δεύτερη απόθεση.



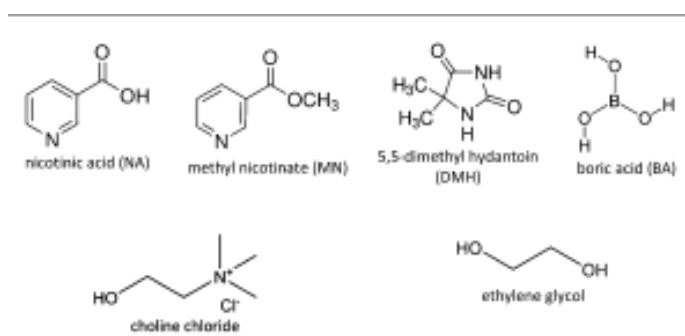
Σχήμα 11: Μικρογραφίες SEM διατομών ηλεκτροαπόθεσης της επίστρωσης νικελίου διπλής όψης από δύο διαφορετικά συστήματα λουτρών: 1ης στρώσης μικροδομημένου-Ni από λουτρό Watts στους 60^o C με πυκνότητα ρεύματος 2,5 Adm⁻³ και το 2ο στρώμα νανοδομής Ni από 1,14 mol dm⁻³ NiCl₂·6H₂O σε αιθαλίνη σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 0,33Adm⁻³ και στα δύο συστήματα για 3 ώρες σε ένα ηλεκτρόδιο από μαλακό χάλυβα.

3.4 Άλλες Μελέτες για το Ηλεκτρολυτικό Σύστημα Αιθαλίνης –Νικελίου

3.4.1 Η Επίδραση των Προσθέτων

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι συνηθισμένη πρακτική η προσθήκη προσθέτων σε ηλεκτρολυτικά λουτρά, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας ή τη διαμόρφωση επιθυμητών χαρακτηριστικών στην τελική επιφάνεια. Τα πρόσθετα αυτά, ανάλογα με το σκοπό που επιτελούν ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες : στιλβωτικές ουσίες (brighteners), λειαντικές ουσίες (levelers) και σε διαβρέκτες ή επιφανειοδραστικές ουσίες (wetting agents ή surfactants). Η επίδραση των παραπάνω, έχει μελετηθεί και σε λουτρά βαθώς ευτηκτικών διαλυτών και πιο συγκεκριμένα σε λουτρό αιθαλίνης.

Στην εν λόγω μελέτη, διερευνήθηκε η επίδραση κοινών πρόσθετων όπως νικοτινικό οξύ (NA), νικοτινικό μεθυλεστέρα, (MN), 5,5-διμεθυλυδαντοΐνη (DMH) και βορικό οξύ (BA) σε ηλεκτροαπόθεση νικελίου από ευτηκτικό μείγμα αιθυλενογλυκόλης και χλωριούχου χολίνης, κοινώς γνωστά ως Αιθαλίνη. Αυτά τα πρόσθετα επιλέχθηκαν καθώς χρησιμοποιούνται συνήθως ως λιπαντικές και στιλβωτικές ουσίες σε υδατική διεργασία για επιμετάλλωση μετάλλων. Μια μελέτη της ειδογένεσης (speciation) με χρήση φασματοσκοπίας ορατής υπεριώδους ακτινοβολίας δείχνει περιορισμένη επίπτωση στη μαζική ειδογένεση ιόντων νικελίου. Κυκλική βολταμετρία, η χρονοαμπερομετρία και το μικροζυγό κρυστάλλων χαλαζία χρησιμοποιήθηκε για την αποσαφήνιση πτυχών της αναγωγής ιόντων νικελίου με αυτά τα πρόσθετα. Αυτό στη συνέχεια χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επίδραση των προσθέτων στην επακόλουθη μορφολογία ηλεκτροαπόθεσης νικελίου, κρυσταλλική δομή και σκληρότητα επίστρωσης [14].

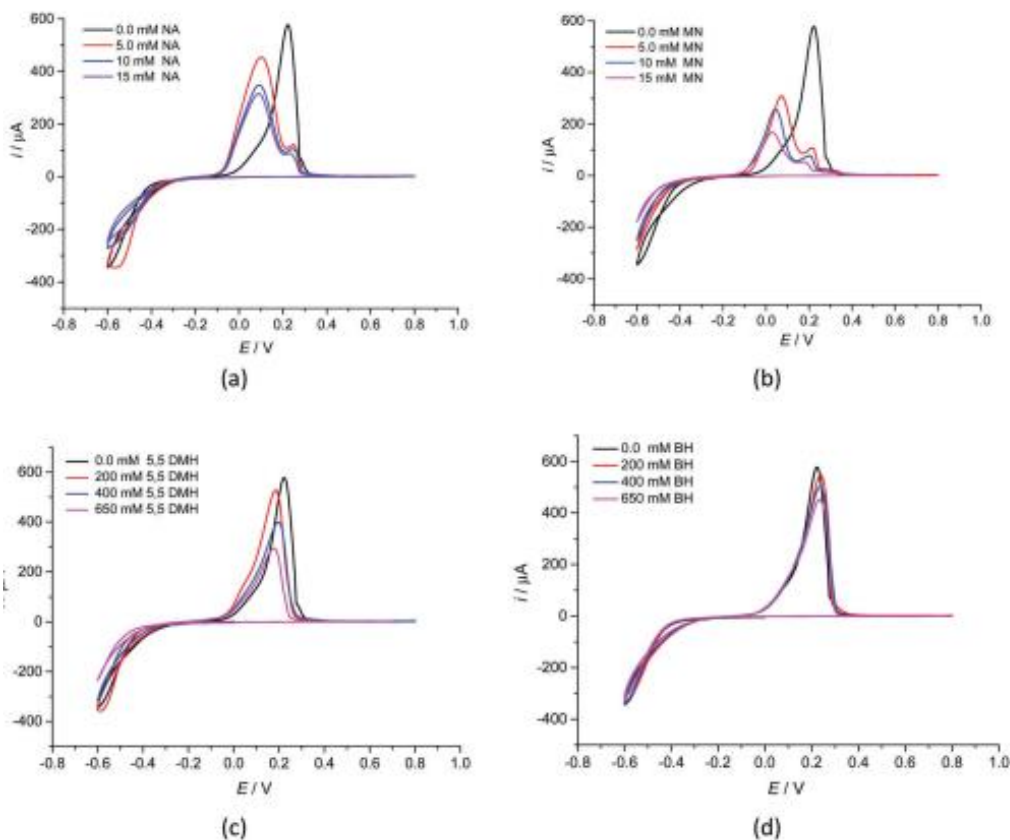


Εικόνα 3.2 : Δομές προσθέτων και συστατικών ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιήθηκαν [14]

Η συγκέντρωση του νικελίου σε όλα τα διαλύματα ήταν $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν συγκεντρώσεις : νικοτινικό οξύ (NA, 15 mM) (Sigma Z99,5%), νικοτινικό μεθυλεστέρας (MN, 15 mM) (Aldrich 97%), 5,5-διμεθυλ υδαντοΐνη (DMH, 0,65 M) (Sigma Z99,5%) και βορικό οξύ (BH, 0,65 M) (Analar 99,8. Οι δομές των προσθέτων φαίνονται στην Εικόνα 3.2. Η μαζική ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση φύλλου χαλκού (50 mm-42 mm-1 mm). Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλέγματος Τι επικαλυμμένο με οξειδίο ιριδίου. Η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν 90°C και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε $1,2 \text{ A dm}^{-2}$ για 20 λεπτά και μετά το υπόστρωμα απομακρύνθηκε από το διάλυμα και πλύθηκε με νερό και ακετόνη[14].

3.4.1.1 Αποτελέσματα

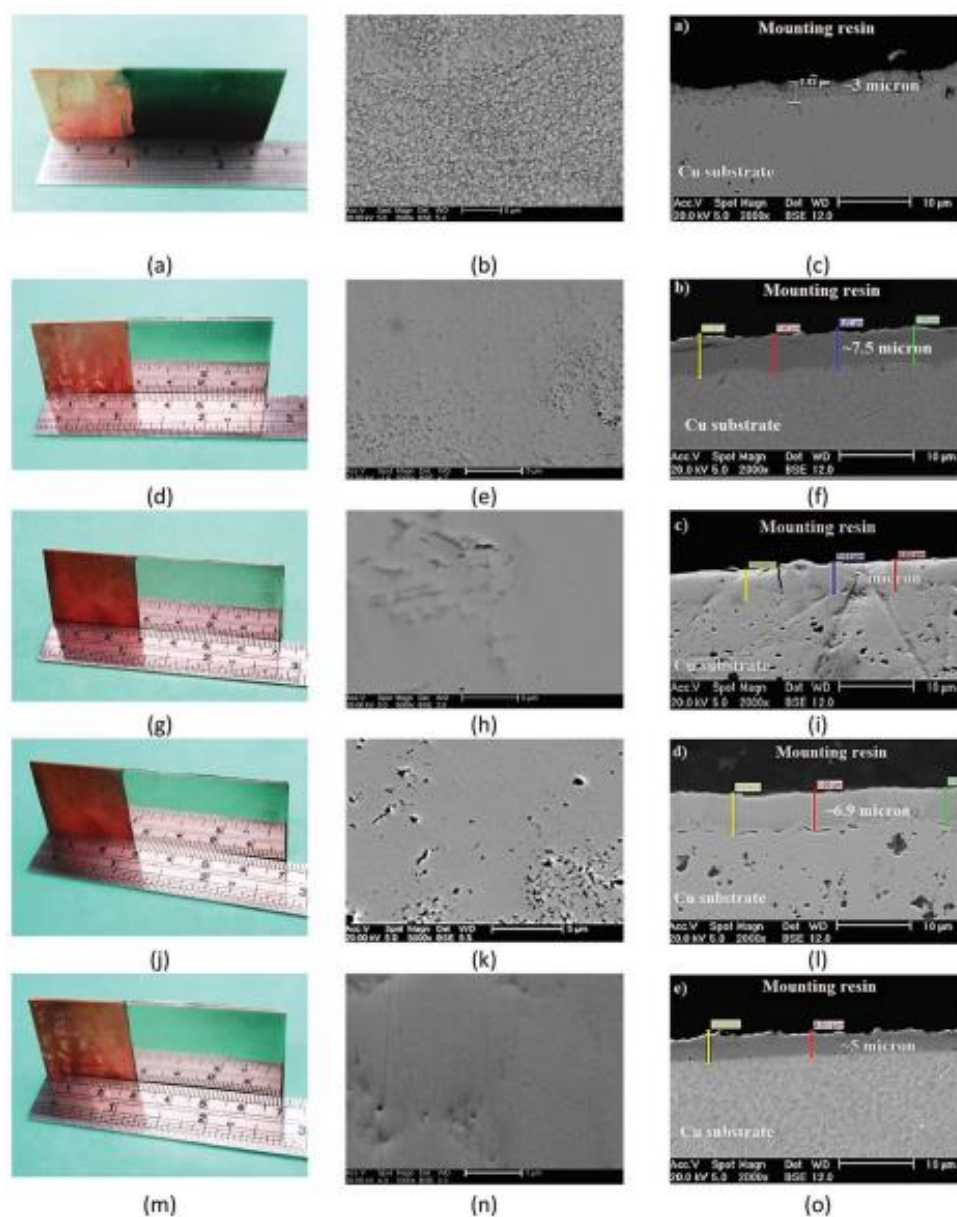
Κυκλική Βολταμετρία: Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 12α,β), το νικοτινικό οξύ (NA), όπως και ο νικοτινικός μεθυλεστέρας, κάνει πιο αργή τη διαδικασία της εναπόθεσης, καθώς μειώνει το καθοδικό ρεύμα και επιταχύνει τη διαδικασία της απογύμνωσης του ηλεκτροδίου, ενώ εν αντιθέσει η προσθήκη της 5,5-διμεθυλυδαντοΐνης και του βορικού οξέος δε φαίνεται να υπάρχει ιδιαίτερη επίδραση στη βολταμετρική καμπύλη.



Σχήμα 12: Κυκλική βολταμογραφία στους 90⁰ C 0,6 M NiCl₂·6H₂O σε 1 : 2 μοριακό μείγμα χλωριούχου χολίνης και αιθυλενογλυκόλης με ποικίλες ποσότητες (α) NA, (β) MN, (γ) DMH και (δ) BA. Μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο εργασίας δίσκου 1 mm Pt, αντίθετο ηλεκτρόδιο σημαίας Pt και αναφέρεται σε σύρμα Ag στα 10 mV s⁻¹ [14]

Μορφολογία απόθεσης Νικελίου: Μια εικόνα της επίστρωσης που παράγεται υπό συνθήκες θερμοκρασία 90⁰C, πυκνότητα ρεύματος 1,2 A dm⁻², χωρίς πρόσθετα στο διάλυμα της επιμετάλλωσης, φαίνεται στο Σχ. 13(a). Μία θαμπή, σκούρα γκρι και εύθρυπτη επικάλυψη Ni καλύπτει την επιφάνεια του χάλκινου υποστρώματος. Στο Σχημα 13(b) φαίνεται μια εικόνα SEM της επιφάνειας της επίστρωσης όπου μικροκρυστάλλοι μπορούν να παρατηρηθούν στην επιφάνεια που δημιουργούν στις θαμπές οπτικές ιδιότητες και την κακή μηχανική ακεραιότητα της επίστρωσης. Αντίθετα, τα δείγματα τα οποία παρήχθησαν παρουσία NA, MN, DMH και BA, Σχήμα 13(d), (g), (j) και (m) αντίστοιχα, το καθένα παράγουν φωτεινές επικαλύψεις με φινίρισμα καθρέφτη, συνεχείς και πυκνές με λίγα αναγνωρίσιμα χαρακτηριστικά επιφάνειας. Ανάλυση των εικόνων SEM της επιφάνειας καθεμιάς από αυτές τις επικαλύψεις, Σχήμα 13 (e), (h), (k) και (n) δείχνουν περιορισμένα χαρακτηριστικά. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι οι φωτεινές επικαλύψεις τείνουν να έχουν κρυσταλλίτες που είναι μικρότεροι από το περιθώριο ανίχνευσης αυτής της ανάλυσης. Το πάχος των επικαλύψεων, μετρημένο από τις εικόνες SEM διατομής,

Σχήμα 13(c), (f), (i), (l) και (o), βρίσκεται στο εύρος 5–7 μm όπου υπάρχουν πρόσθετα και λιγότερο από αυτό, περ. 3 μm , ελλείπει πρόσθετου.



Σχήμα 13: Οπτικές και SEM εικόνες ηλεκτροαπόθεσης Ni από 0,6 M NiCl₂ σε μοριακή αναλογία 1ChCl : 2EG (a–c) χωρίς πρόσθετα και με (d–f) 15 mM NA, (g–i) 15 mM MN, (j–l) 0,65 M DMH και (m–o) 0,65 M BH. Η επιμετάλλωση έγινε στους 90 °C σε χάλκινο υπόστρωμα στα 1,2 A dm⁻² για 20 λεπτά με οξειδίο ιριδίου αντιηλεκτρόδιο με επίστρωση τιτανίου.

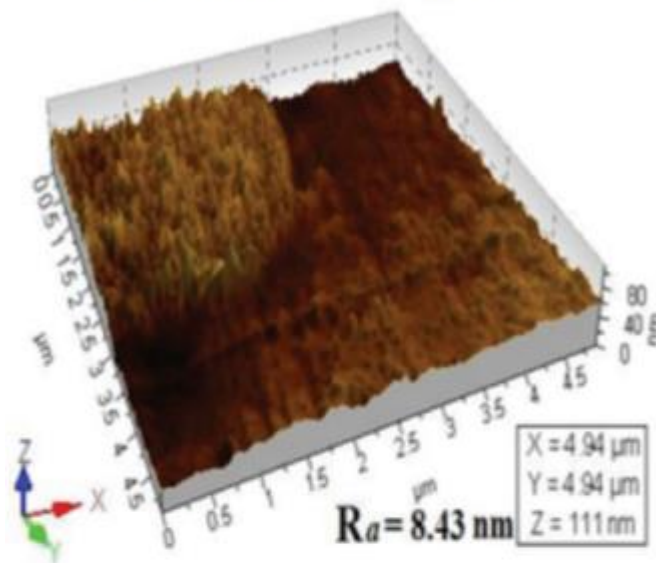
Σκληρότητα: Τα δεδομένα των μετρήσεων σκληρότητας των επικαλύψεων που παράγονται από 0,6 M NiCl₂ σε αιθαλίνη με και χωρίς τα πρόσθετα NA, MN, DMH και BH φαίνονται στον Πίνακα 1. Τα δεδομένα που εμφανίζονται είναι το αποτέλεσμα του μέσου όρου των πέντε εσοχών και πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτική περιοχή της επίστρωσης. Η τιμή σκληρότητας για την

επίστρωση που εναποτίθεται απουσία πρόσθετων είναι 389 HV, κοντά στην τιμή που προκύπτει από λουτρά που έχουν εμπορική χρήση, όπως το λουτρό Watts Ni αλλά είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό που αναφέρθηκε προηγουμένως για το Ni από την αιθαλίνη. Αυτό δεν προκαλεί έκπληξη καθώς η επίστρωση σε αυτή την περίπτωση ήταν λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένως και λήφθηκε από χαμηλότερες συγκεντρώσεις ιόντων Ni και μικρότερο χρονικό διάστημα εναπόθεσης. Ωστόσο, από τη στιγμή που τα πρόσθετα περιλαμβάνονται του μέσου εναπόθεσης παρατηρούνται τιμές σκληρότητας μεταξύ 430 και 473 HV. Αυτές οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές του υδατικού σκληρού νικελίου, το οποίο προκύπτει χρησιμοποιώντας πρόσθετα όπως το χλωρίδιο αμμώνιου (περίπου 380–480 HV) και τις υψηλότερες αναφερόμενες τιμές για Ni που κατατέθηκε από τα DES (προηγουμένως οι τιμές σκληρότητας για επιστρώσεις από μέσα DES δεν έχουν υπερβεί τα 400 HV). Κατά συνέπεια η φωτεινή, πυκνή μορφολογία/πυκνή κρυσταλλική ανάπτυξη, των επικαλύψεων Ni που παράγονται από τα πρόσθετα έχει δώσει τιμές σκληρότητας συγκρίσιμες με το συμβατικό υδατικό σκληρό νικέλιο και επιστρώσεις και καλύτερες από αυτές που παρατηρήθηκαν προηγουμένως για το DES.

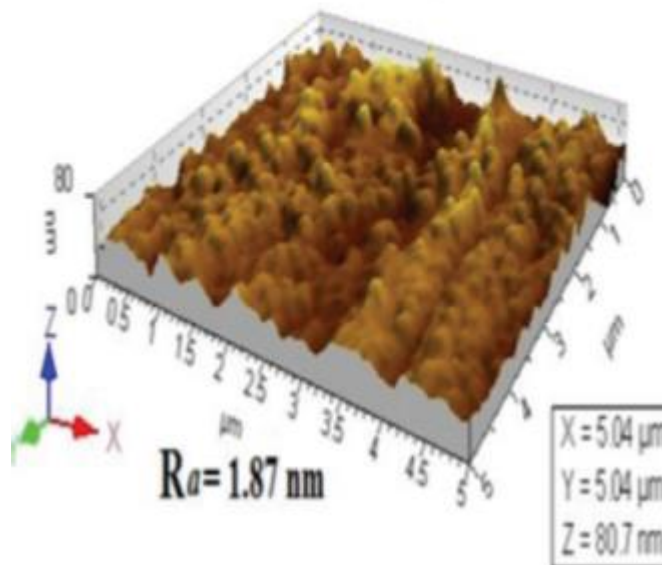
3.4.2 Η Επίδραση της Μορφής Πόλωσης

Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη δημιουργία αποθεμάτων κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, είναι, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Με τον όρο αυτό, αναφερόμαστε ουσιαστικά στον τύπο ρεύματος που επιβάλλεται κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων. Αν και η επιβολή συνεχούς ρεύματος (Direct Current D.C.) ήταν η πιο συνηθισμένη πρακτική, το παλμικό ρεύμα (Pulse Current P.C.) φαίνεται να βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως αποδείχτηκε από σχετικές μελέτες για τα υδατικά διαλύματα. Σε μελέτη που δημοσιεύτηκε για προσδιορισμό και ποσοτικοποίηση των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων Ni σε μίγμα χλωριούχου χολίνης ChCl – αιθυλενογλυκόλης (EG) σε αναλογία mole 1:2, και θερμοκρασία 45⁰ C, αποδείχτηκε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος δημιουργεί πιο λεία, σκληρά και παχιά αποθέματα, τα οποία παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά απέναντι στη διάβρωση, ενώ ταυτόχρονα η διαδικασία χαρακτηρίζεται και από αυξημένη απόδοση ρεύματος [15].

Direct current deposition



Pulse electrodeposition



Σχήμα 14: Εικόνα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) του εναποτιθέμενου νικελίου με μέθοδο συνεχούς ρεύματος (ρεύμα συνεχούς ρεύματος 0,2 mA/cm² και χρόνος 180 δευτερόλεπτα) και η μέθοδο παλμού (μέσο ρεύμα 0,2 mA, Duty κύκλος 20, ρεύμα αιχμής 2 mA, χρόνος διάρκειας 180 δευτερόλεπτα) [15]

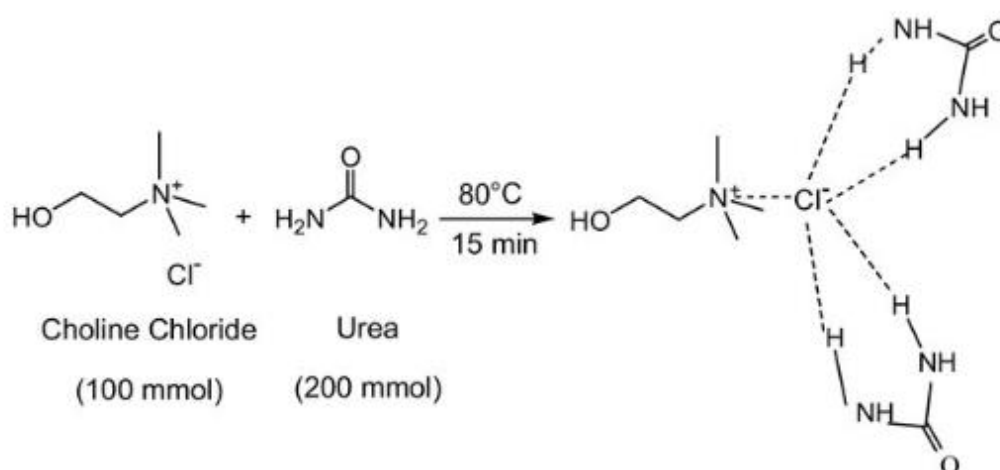
Τόσο η μέθοδος DCD όσο και η μέθοδος PED έχουν εναποθέσεις νικελίου λεπτού νανοκρυσταλλικού μεγέθους με μικρότερη μέση απόκλιση της τραχύτητας. (R_a) Όμως, η παλμική επιμετάλλωση φαίνεται να δίνει καλύτερη μορφολογία επιφάνειας. Η σκληρότητα για την κάθε μία από τις δύο μεθόδους, μετρήθηκε 250–300 HV για συνεχές ρεύμα και 280–375 Hnγια παλμικό ρεύμα για φορτίο 25g. Ο ρυθμός διάβρωσης μετρήθηκε 8.84 για DC και

7.78 για PC, ενώ η επικάλυψη που προκύπτει από εφαρμογή PC βρέθηκε να έχει 10 φορές χαμηλότερο πορώδες. Επομένως, είναι προφανές ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δίνει καλύτερη ποιότητα επικαλύψεων σε σύγκριση με αυτές που προκύπτουν από εφαρμογή συνεχούς ρεύματος [15].

Επίσης έχει αναφερθεί και η δημιουργία υπερυδροφοβικών επιφανειών νικελίου, μέσω ηλεκτροαπόθεσης σε DES με την εφαρμογή τόσο παλμικού (PC) όσο και αντίστροφου παλμικού ρεύματος (RPC) χωρίς κάποια επιπρόσθετη επεξεργασία. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η δημιουργία τέτοιου είδους επιφάνειας η οποία χαρακτηρίζεται από που καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, δεν έχει ξαναπαραχθεί σε ένα στάδιο ούτε από υδατικά, ούτε και από DES λουτρά [16].

3.5 Το ηλεκτρολυτικό Σύστημα ChCl – Urea σε εφαρμογές Ηλεκτροαπόθεσης Νικελίου

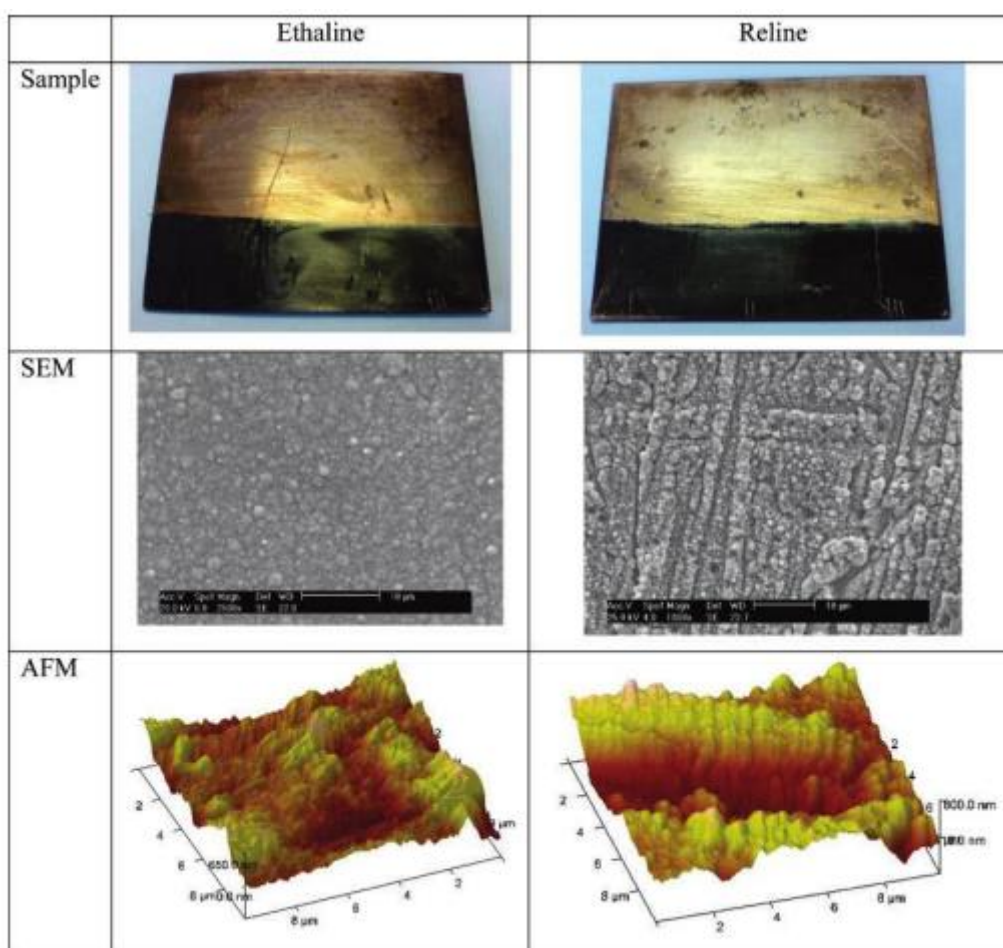
Εκτός από την αιθαλίνη, συχνή χρήση έχει και ο βαθέως ευτηκτικός διαλύτης που αποτελείται από χλωριούχο χολίνη αναμιγμένη με ουρία σε αναλογία Mole 1:2, γνωστός με την εμπειρική ονομασία ρελίνη. Όπως και για το λουτρό αιθαλίνης, έτσι και για το λουτρό ChCl-Urea υπάρχει σχετική βιβλιογραφία, η οποία εξετάζει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες η ηλεκτροαπόθεση είναι πιο αποδοτική, αλλά και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που προκύπτουν από αυτή.



Σχήμα 15: Σύνθεση και προετοιμασία του DES ChCl-Urea [17]

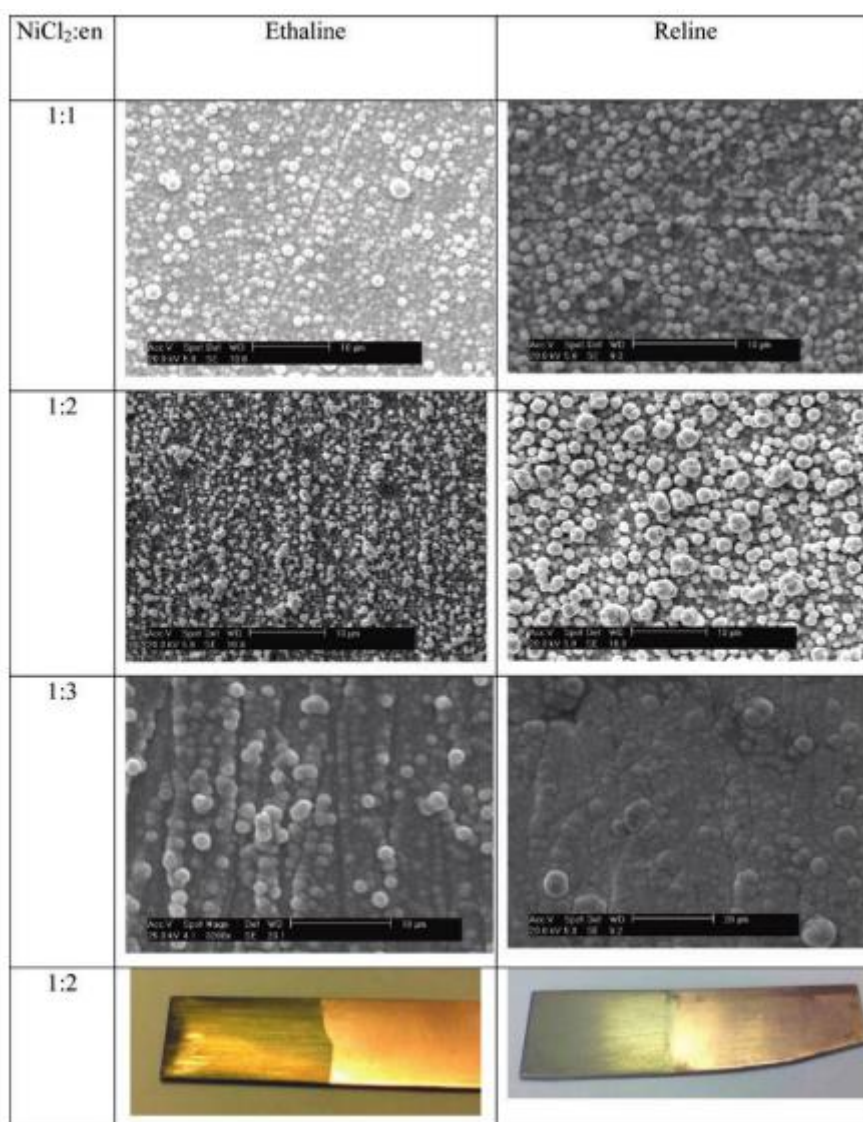
3.5.1 Σύγκριση Ρελίνης – Αιθαλίνης

Τόσο η αιθαλίνη, όσο και η ρελίνη έχουν μελετηθεί σε εφαρμογές ηλεκτρολυτικής απόθεσης και έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά μέσα ηλεκτροαπόθεσης τα οποία δίνουν καλή ποιότητα αποθέσεων νικελίου. Η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά είναι παρόμοια, αλλά η αιθαλίνη δίνει σχετικά πιο λαμπερές επικαλύψεις, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16. [18] Επιπλέον, οι συντελεστές διάχυσης των ειδών Ni (II) σε ιοντικά υγρά 1:2CU και 1:2CE είναι $3,66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $8,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ στους 328 K, αντίστοιχα. Υποδεικνύεται ότι ο συντελεστής διάχυσης των ειδών Ni(II) στο 1:2CE είναι πολύ υψηλότερος από αυτόν στο ιοντικό υγρό 1:2CU. Ο ο τύπος του ιοντικού υγρού και το καθοδικό δυναμικό της ηλεκτροαπόθεσης μπορούν να επηρεάσουν τη μορφολογία της επιφάνειας του κατατέθηκαν φιλμ Ni. Επιπλέον, οι εναποθέσεις Ni που λαμβάνονται στο ιοντικό υγρό 1:2 CE διαθέτουν μικρότερη νανοδομή σωματίδια από αυτές που παράγονται στο ιοντικό υγρό 1:2 CU[22].



Σχήμα 16: Φωτογραφίες, εικόνες SEM και AFM αποθέσεων που ελήφθησαν από ηλεκτρόλυση $\text{ChCl}:2\text{EG}$ και $\text{ChCl}:2\text{ουριάς}$, και οι δύο περιέχουν $0,2 \text{ mol dm}^{-2}$ σε εφαρμοσμένο δυναμικό 25 V για 120 λεπτά [18]

Επιπλέον μελετήθηκε και η επίδραση σιλβωτικών προσθέτων στη μορφολογία των επικαλύψεων που προκύπτει από το καθένα αντίστοιχα σε διαφορετικές αναλογίες.

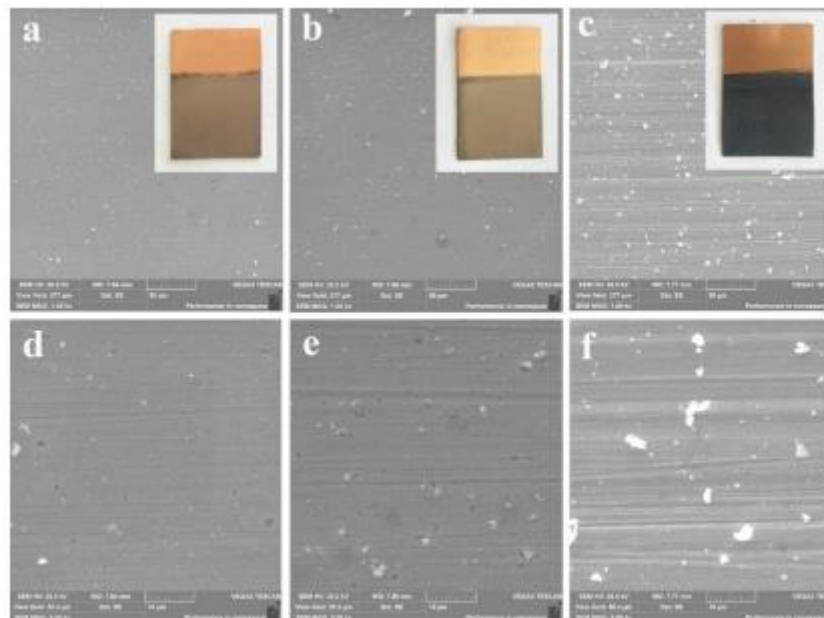


Σημα 17: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης του Ni που εναποτέθηκαν σε Cu από διάλυμα που περιέχει 0,2 mol dm⁻³ NiCl₂.2H₂O και στα δύο Αιθαλίνη και Ρελίνη με διάφορα μοριακά ισοδύναμα του en [18]

3.5.2 Η Επίδραση της Θερμοκρασίας

Η συμπεριφορά του ηλεκτροαποτιθέμενου Ni(III) σε υαλώδη ηλεκτρόδια εργασίας άνθρακα και χαλκού έχουν διερευνηθεί από κυκλική βολταμετρία, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η αναγωγή του Ni(III) είναι η διάχυση, η οποία είναι ελεγχόμενη και σχεδόν αναστρέψιμη διεργασία σε CHCl₃-ουρία DES. Ο συντελεστής διάχυσης του Ni(III) αυξάνεται από $2,24 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ στους 333K έως $6,45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ στους 353K. Η επίπτωση της θερμοκρασίας εξετάζεται επίσης και στη

μορφολογία των επικαλύψεων νικελίου. Ομαλή και πυκνή επίστρωση νικελίου μπορεί να παρασκευαστεί σε υπόστρωμα Cu σε διάλυμα Ni_2O_3 -ChCl-ουρίας στους 343 K. Το μέγεθος σωματιδίων των κόκκων νικελίου μεγαλώνει σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.



Σχήμα 18: Μικρογραφίες SEM επικαλύψεων Ni σε υπόστρωμα Cu που εναποτέθηκαν σε 50 mM Ni_2O_3 +ChCl-urea σε διαφορετικές θερμοκρασίες και τάση κυψέλης 2,0 V για 2 ώρες. (α, δ) 333 K, (β, ε) 343 K, (γ, στ) 353 K[21].

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 18, η βέλτιστη επικάλυψη προκύπτει στους 343K.

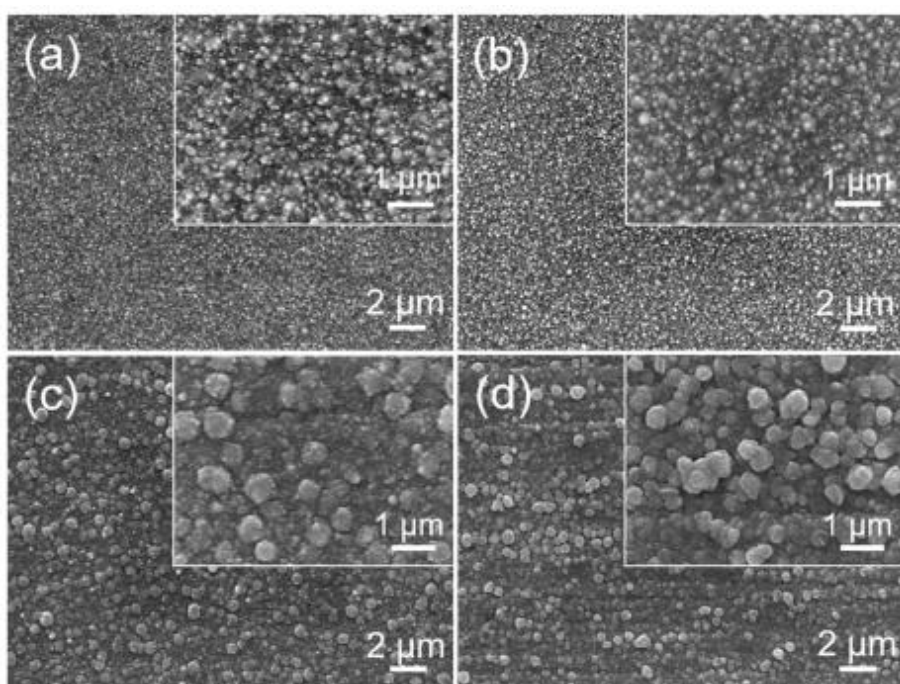
3.5.3 Η Επίδραση της Παρουσίας Νερού

Ένας ακόμη παράγοντας άξιος αναφοράς που επηρεάζει τη μορφολογία της επικάλυψης Ni που προκύπτει απή τη διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης σε λουτρό βαθέως ευτηκτικού διαλύτη αποτελεί η παρουσία του νερού. Οι σχετικές μελέτες υποδεικνύουν, ότι η παρουσία ή μη του νερού σε συνδυασμό με την τάση που εφαρμόζεται παίζουν καθοριστικό ρόλο για τη μορφολογία. Πιο συγκεκριμένα, η αλληλένδετη επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού και της περιεκτικότητας σε νερό στην ηλεκτροαπόθεση επιστρώσεων Ni από 1ChCl:2U DES σε χαμηλής περιεκτικότητας ανθρακούχο χάλυβα μελετήθηκε με ηλεκτροχημικές μετρήσεις και ανάλυση επιφάνειας. Τόσο το εφαρμοζόμενο δυναμικό όσο και η περιεκτικότητα σε νερό είναι κρίσιμης σημασίας αφού επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μορφολογία και τη χημική σύνθεση των εναποτιθέμενων επικαλύψεων. Περιεκτικότητα σε νερό μεγαλύτερη από 4,5 %wt και/ή εκτέλεση ηλεκτροαπόθεσης σε περισσότερα δυναμικά αρνητικό από E ¼ 0:90V ενισχύει την αποσύνθεση του διαλυτικού μέσου. Αυτή η κατανομή εμφανίζεται είτε μέσω ενός ηλεκτροχημικού και/ή χημική αντίδραση που προκαλείται από την αναγωγή του νερού.

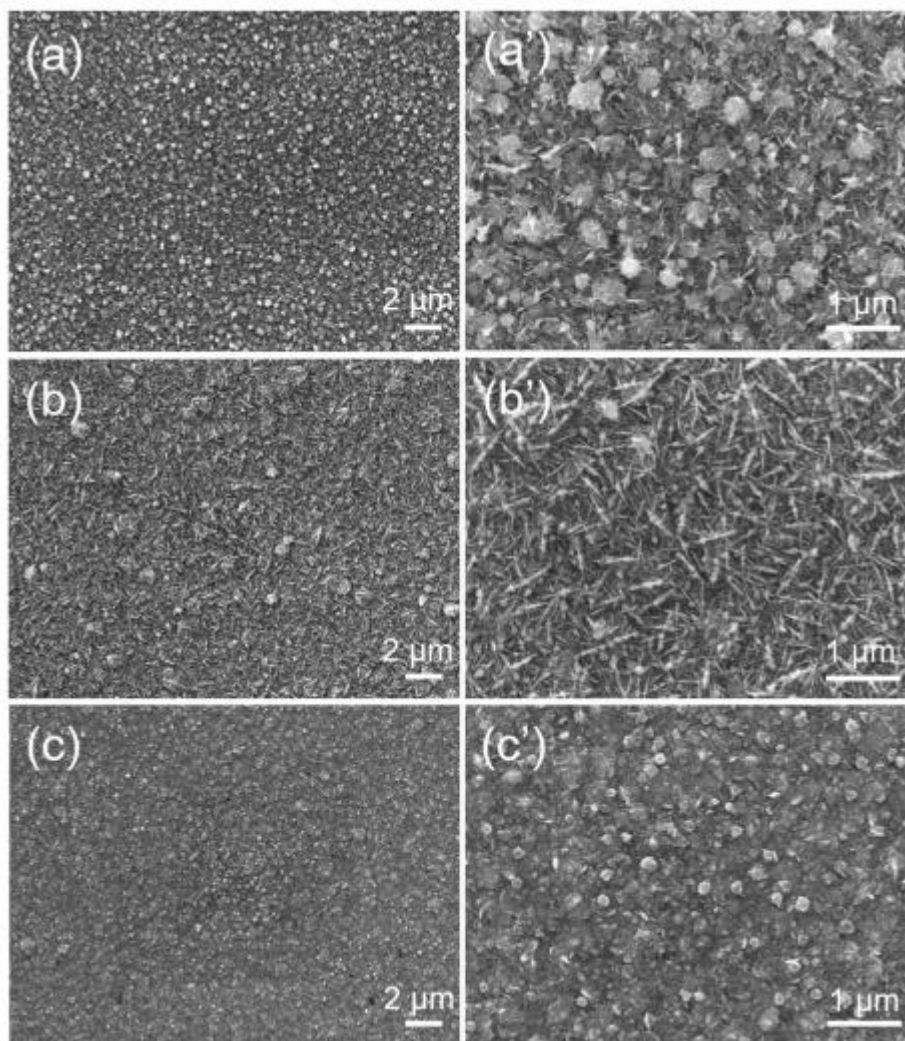
Και στις δύο περιπτώσεις, οδηγεί στην ενσωμάτωση προϊόντων αποσύνθεσης DES, όπως π.χ αλδεΐδες και αμίνες μέσα στο εναποτιθέμενο φιλμ Ni. Επιπλέον, οι επικαλύψεις που λαμβάνονται υπό αυτές τις συνθήκες αποτελούνται από μεταλλικό Ni και NiOx(OH)2(1x). Η παρουσία αυτού του μείγματος σχετίζεται με την παρουσία υπολειμματικού και πρόσθετου νερού στο DES, το οποίο ανάγεται όταν εφαρμόζεται ένα αρκετά αρνητικό δυναμικό. Έχει αποδειχθεί ότι μικρές ποσότητες H₂O επηρεάζουν τη συμπλοκοποίηση του Ni₂, γεγονός που επηρεάζει περαιτέρω τη διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης. Παρά την πολυπλοκότητα της διαδικασίας, η εκτέλεση ηλεκτροαπόθεση σε χαμηλές τιμές τάσης ($E > 0,90V$) και χαμηλές περιεκτικότητες σε νερό (<4,5 %wt) οδηγεί στο σχηματισμό καθαρών και συμπαγών επικαλύψεων Ni [20-21].

3.5.4 Η Επίδραση του Εφαρμοζόμενου Δυναμικού

Σε μελέτη η οποία συγκρίνει και αναλύει τις εναποθέσεις που προκύπτουν τόσο από διάλυμα ChCl-Urea όσο και από ChCl-EG προκύπτουν μερικά συμπεράσματα για τη συσχέτιση του εφαρμοζόμενου δυναμικού και της μορφολογίας επίστρωσης η οποία προκύπτει. Όπως φαίνεται και από την ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης SEM η οποία παρατίθεται παρακάτω (Σχήμα 19-20), όσο το δυναμικό γίνεται αρνητικότερο, τόσο ευνοείται η δημιουργία πιο μεγάλων κόκκων και ως αποτέλεσμα η χειρότερη ποιότητα των επικαλύψεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το παραπάνω αποτελεί η αλλαγή του δυναμικού από 0,5 V σε 0,6 V 0,7V. Στα 0,5 V, η μορφολογία της επίστρωσης χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη μικροδομή με έντονη σφαιρική δομή και βελονοειδής κρυστάλλους μεγέθους 100 nm. Αντίστοιχα για 0,6 V έχουμε κρυστάλλους βελονοειδούς σχήματος και μεγέθους 30 nm, ενώ τέλος για 0,7 V έχουμε επίπεδη δομή 200nm. Τα πάχη των επιστρώσεων παρόλα αυτά φαίνεται να είναι παρόμοια.



Σχήμα 19: Εικόνες SEM των φιλμ Ni που ελήφθησαν σε ένα υπόστρωμα Cu σε 1:2Cu-NiCl₂·6H₂O (0,2 M) σε (α) 0,6 V, (β) 0,7 V, (c) 0,8 V και (δ) 0,9 V στους 328 K για 1 ώρα. Τα ένθετα είναι οι λεπτομέρειες των ταινιών [22]



Σχήμα 20: Εικόνες SEM των φιλμ Ni που ελήφθησαν σε ένα υπόστρωμα Cu σε 1:2Ce-NiCl₂·6H₂O (0,2 M) στα (a και a') 0,5 V, (b και b') 0,6 V και (c και c') 0,7 V 343 K για 1 ώρα [22].

3.6 Σχολιασμός

Από όλα τα παραπάνω, έγινε σαφές ότι η ηλεκτροαπόθεση νικελίου με χρήση βαθέως ευτηκτικών διαλυτών DES, είναι πολλά υποσχόμενη, καθώς μπορεί να δώσει επικαλύψεις νικελίου με ιδιότητες συγκρίσιμες ή και καλύτερες συγκριτικά με αυτές που προκύπτουν από τα παραδοσιακά υδατικά λουτρά, χωρίς να απαιτούν τόσο σύνθετο χειρισμό. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες της διαδικασίας και ποσοτικοποιήθηκαν μία σειρά από χαρακτηριστικά με σκοπό να γίνεται κατανοητό το παραπάνω συμπέρασμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Andrew P. Abbott, Andrew Ballantyne, Robert C. Harris, Jamil A. Juma, Karl S. Ryder, Greg Forrest: «A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions», *Electrochimica Acta*, Volume 176, 10, September 2015, Pages 718-726 (2015)
- [2] Paula Sebastian, Marina Inés I. Giannotti, Elvira Gómez, and Juan M. Feliu: « Surface Sensitive Nickel Electrodeposition in Deep Eutectic Solvent», *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 3, 1016–1028 (2018)
- [3] M. P. Mordechay Schlesinger, *Modern Electroplating*, 5th Edition, Wiley (2010)
- [4] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim Acta* 51 (2006) 2678–2690.
- [5] J.P. Hoare, *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986) 2491.
- [6] <https://www.refractorymetal.org/facts-about-nickel/>
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [8] Μαρία Μυρτώ Δαρδαβίλα: «ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZrO₂ ΣΕ ΜΗΤΡΑ Ni ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΧΥΡΗΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ», διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (2019)
- [9] Andrew P. Abbott, David Boothby, Glen Capper, David L. Davies, and Raymond K. Rasheed : «Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids», *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 29, 9142–9147 (2004)
- [10] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder: «Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications», *Chem. Rev.* 2014, 114, 11060–11082 (2014)
- [11] A.P. Abbott, K. El Ttaib, K.S. Ryder, E.L. Smith, *Transaction of the Institute Metal Finishing* 86 (2008) 234–240.
- [12] Khalid El ttaib: *The Electrodeposition of Composite Materials using Deep Eutectic Solvents*, University of Leicester, PhD Thesis, (2010)
- [13] W.A. Wesley, E.J. Roehl, *Journal of Electrochemical Society* 82 (1942) 37–53
- [14] Andrew P. Abbott, Andrew Ballantyne, Robert C. Harris, Jamil A. Jumaab and Karl S. Ryder : «Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,19, 3219-3231 (2017)
- [15]R. Pavulraj, J. Maharaja and S. Mohan : «Choline chloride-Ethylene glycol mixture as electrolyte for nano crystalline Nickel electrodeposits», *Journal for Electrochemistry and Plating Technology*, pp1-7 (2013)
- [16]Changdong Gu and Jiangping Tu: «One-Step Fabrication of Nanostructured Ni Film with Lotus Effect from Deep Eutectic Solvent», *Langmuir* 2011, 27, 16, 10132–10140 Publication Date: July 8, 2011 (2011)
- [17]Mohammad Assadi Samira Pourreza: «Base and Catalyst-Free Preparation of Silyl Ethers in the Choline Chloride/Urea Deep Eutectic Solvent (DES)», *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* volume 29, pages541–549 (2019)
- [18]A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder and E. L. Smith : «Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids», *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* Volume 86, 2008 - Issue 4: Plating from ionic liquids (2008)

[19] Ping Huang, Yuan Zhang : «Electrodeposition of Nickel Coating in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent», *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 10798 – 10808 (2018)

[20] Cuiling Du, Binyuan Zhao, Xiao-Bo Chen, Nick Birbilis, Haiyan Yang : «Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid», *Sci Rep* 6, 29225 (2016)

[21] Monika Lukaczynska, El Amine Mernissi Cherigui, Andrea Ceglia, Krista Van Den Bergh, Joost De Strycker, Herman Terryn, Jon Ustarroz : «Influence of water content and applied potential on the electrodeposition of Ni coatings from deep eutectic solvents», *Electrochimica Acta*, Volume 319, 2019, Pages 690-704 (2019)

[22] Shujuan Wang , Xingli Zou, Yi Lu a , Shuaichao Rao, Xueliang Xie, Zhongya Pang, Xionggang Lu, Qian Xu, Zhongfu Zhou: «Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution», *Electrochimica Acta*, Volume 43, Issue 33, 16 August 2018, Pages 15673-15686 (2018)

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία για την ηλεκτροαπόθεση Νικελίου με χρήση βαθέως ευτηκτικών διαλυτών. Μετά από μελέτη και επεξεργασία, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι τα DES ως λουτρά ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, δύνανται να δώσουν ίδια ή και καλύτερη ποιότητα επικαλύψεων νικελίου. Αν και το νικέλιο είναι ένα από το πιο συχνά αποτιθέμενα μέταλλα λόγω των καλών μηχανικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων του, όπως και της καλής εμφάνισης που προσδίδει στα μέταλλα, η έρευνα για τις δυνατότητες των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών, δεν περιορίστηκε, όπως είναι φυσικό, μόνο στο νικέλιο, αλλά εξετάστηκε και η καταλληλότητα των DES ως ηλεκτρολυτικά λουτρά και σε σειρά από άλλα μέταλλα, τα οποία χρησιμοποιούνται για να επικαλύπτουν μία ποικιλία από υποστρώματα. Συνοπτικά, το κεφάλαιο αυτό θα παραθέσει και θα σχολιάσει τα αποτελέσματα από μελέτες ηλεκτροαπόθεσης με χρήση DES μετάλλων όπως: το αλουμίνιο, ο χαλκός, η πλατίνα, ο χρυσός, το παλάδιο, ο σίδηρος και η πλατίνα[1-4].

4.2 Το Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο είναι χημικό στοιχείο με το σύμβολο Al και τον ατομικό αριθμό 13. Έχει πυκνότητα μικρότερη από εκείνες άλλων κοινών μετάλλων, περίπου στο ένα τρίτο αυτής του χάλυβα. Έχει μεγάλη συγγένεια με το οξυγόνο και σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια του όταν εκτίθεται στον αέρα. Το αλουμίνιο μοιάζει οπτικά με το ασήμι, τόσο στο χρώμα του όσο και στη μεγάλη του ικανότητα να αντανακλά το φως. Είναι μαλακό, μη μαγνητικό και όλκιμο. Έχει ένα σταθερό ισότοπο το οποίο είναι πολύ κοινό, καθιστώντας το αλουμίνιο το δωδέκατο πιο κοινό στοιχείο στο Σύμπαν. Η ραδιενέργεια του ^{26}Al χρησιμοποιείται στη ραδιοχρονολόγηση.

Χημικά, το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο μετά τη μετάβαση στην ομάδα του βορίου. όπως συνηθίζεται για την ομάδα, το αλουμίνιο σχηματίζει ενώσεις κυρίως σε κατάσταση οξειδωσης +3. Το κατιόν αλουμινίου Al^{3+} είναι μικρό και πολύ φορτισμένο. Ως εκ τούτου, είναι πολωτικό και οι δεσμοί αλουμινίου τείνουν προς την ομοιοπολικότητα. Η ισχυρή συγγένεια προς το οξυγόνο οδηγεί στην κοινή σύνδεση του αλουμινίου με το οξυγόνο στη φύση με τη μορφή οξειδίων. Για αυτόν τον λόγο, το αλουμίνιο βρίσκεται στη Γη κυρίως σε πετρώματα του φλοιού, όπου είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο, παρά στον μανδύα, και ουσιαστικά ποτέ ως ελεύθερο μέταλλο.

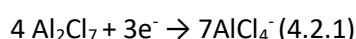
Η ανακάλυψη του αλουμινίου ανακοινώθηκε το 1825 από τον Δανό φυσικό Hans Christian Ørsted. Η πρώτη βιομηχανική παραγωγή αλουμινίου ξεκίνησε από τον Γάλλο χημικό Henri Étienne Sainte-Claire Deville το 1856. Το αλουμίνιο έγινε πολύ πιο διαθέσιμο στο κοινό με τη διαδικασία Hall-Héroult που αναπτύχθηκε ανεξάρτητα από τον Γάλλο μηχανικό Paul Héroult και τον Αμερικανό μηχανικό Charles Martin Hall το 1886. Η μαζική παραγωγή αλουμινίου οδήγησε στην εκτεταμένη χρήση του στη βιομηχανία και την καθημερινή ζωή.

Στον Α' και Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, το αλουμίνιο ήταν ένας κρίσιμος στρατηγικός πόρος για την αεροπορία. Το 1954, το αλουμίνιο έγινε το πιο παραγόμενο μη σιδηρούχο μέταλλο, ξεπερνώντας τον χαλκό. Τον 21ο αιώνα, το μεγαλύτερο μέρος του αλουμινίου καταναλώθηκε στις μεταφορές, τη μηχανική, τις κατασκευές και τη συσκευασία στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Δυτική Ευρώπη και την Ιαπωνία [1].

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, κάνουν το αλουμίνιο καλή επίλογη για επίστρωση επιφανειών. Ωστόσο, καθώς το αλουμίνιο είναι εξαιρετικά δραστικό ($E_0 = 1,67$ V έναντι ΝΗΕ), η ηλεκτροαπόθεσή του σε υδατικά διαλύματα είναι αδύνατη. Η ανάπτυξη των ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου έκανε εφικτή την ηλεκτροαπόθεση αλουμινίου και πολλών άλλων στοιχείων, όπως Mg, Ti, Ta, Si και Ge, τα οποία δεν μπορούν να ληφθούν από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [3-4].

4.2.1 Ηλεκτροαπόθεση Νανοκρυσταλλικού Αλουμινίου από Ιοντικά Υγρά

Ηλεκτροαπόθεση του Al και των κραμάτων του σε ιοντικά υγρά με βάση το $AlCl_3$ έχει μελετηθεί εντατικά στο παρελθόν, καθώς όπως αναφέρθηκε η δραστικότητα του αλουμινίου καθιστά μη εφικτή την ηλεκτροαπόθεση του από υδατικό διάλυμα. Αυτά τα ιοντικά υγρά, είναι μίγματα χλωριδίου του αλουμινίου και ενός οργανικού αλογονιδίου (RX), όπως το 1-αιθυλ-3-χλωριούχο μεθυλιμιδαζόλιο $[EMIm]^+Cl^-$. Δείχνουν ρυθμιζόμενη οξύτητα Lewis ανάλογα με την γραμμομοριακή αναλογία $AlCl_3/RX$. Τα υγρά με περισσότερο από 50 mol% $AlCl_3$ είναι Lewis όξινα. Ενώ με λιγότερο από 50 mol%, βασικά και ουδέτερα αν η μοριακή αναλογία $AlCl_3/RX$ είναι 1. Ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όξινα τήγματα με αναγωγή του $Al_2Cl_7^-$, το οποίο είναι το μόνο αναγώγιμο χημικό είδος εντός του ηλεκτροχημικού παραθύρου αυτού του είδους ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος:

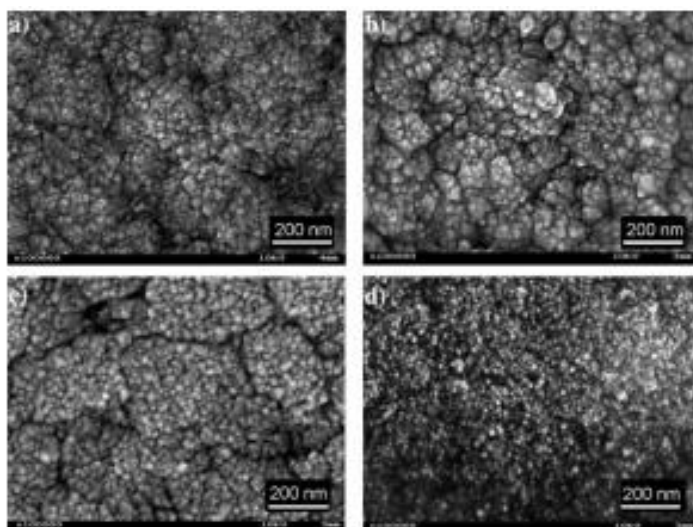


Πρόσφατα, οι Endres et al. έχουν αναφέρει ότι νανοκρυσταλλικό αλουμίνιο μπορεί να εναποτεθεί ηλεκτρολυτικά από ένα όξινο ιοντικό υγρό Lewis με βάση το $AlCl_3$ (55 % mol/mol) και χλωριούχο 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($[EMIm]^+Cl^-$) υπό γαλβανοστατικές συνθήκες με ή χωρίς προσθήκες νικοτινικού οξέος ως στιλβωτικό. Προσθήκη νικοτινικού οξέος στο ιοντικό υγρό μειώνει το μέγεθος του κρυστάλλου από περισσότερα από 100nm έως περίπου 10 nm.

Αν και τα χλωροαργιλικά ιοντικά υγρά έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για την ηλεκτροαπόθεση, ένα σημαντικό μειονέκτημά τους είναι ότι είναι ότι το τελικό ιοντικό υγρό πρέπει να λειτουργεί αυστηρά κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα ή τουλάχιστον υπό ξηρό αέρα, εξαιτίας της υδροσκοπικής φύσης του οργανικού αλογονιδίου και του $AlCl_3$. Έτσι, η σύνθεση νέων ιοντικών υγρών, σταθερών στον αέρα και το νερό προκάλεσε περαιτέρω ενδιαφέρον για τη χρήση των τελευταίων σε εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης. Το 1992, οι Wilkes και Zaworotko [22] ανέφεραν το πρώτο ιμιδαζόλιο σταθερό στον αέρα και την υγρασία με βάση ιοντικά υγρά είτε με τετραφθοροβορικό είτε εξαφθοροφωσφορικό ως ανιόντα. Στη συνέχεια, αρκετά υγρά που αποτελείται από 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, 1,2-διμεθυλ-3-προπυλιμιδαζόλιο ή 1-βουτυλ-1-μεθυλ-πυρρολιδίνιο κατιόντα με διάφορα

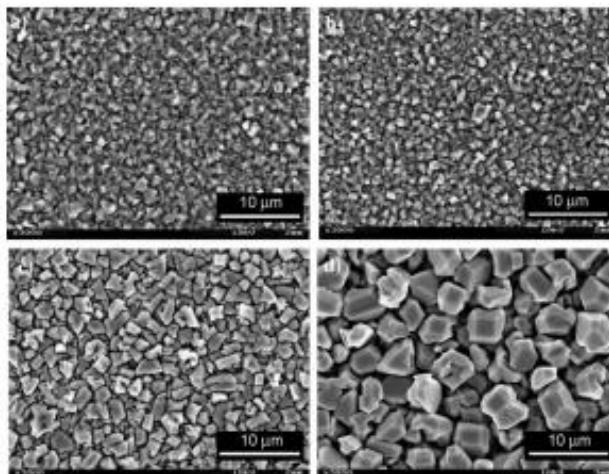
ανιόντα, όπως τετραφθοροβορικό(BF_4), τριφθορομεθανοσουλφονικό (CF_3SO_3), δις(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμίδιο $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ και τρις(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)μεθίδιο $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]$, βρέθηκε και έλαβε μεγάλη προσοχή λόγω της χαμηλής αντιδραστικότητας στην υγρασία. Λαμβάνοντας υπόψη τα πλεονεκτήματα του σταθερού αέρα και νερού ιοντικά υγρά πάνω από χλωροαργιλικά, αναφέρουμε εδώ τα πρώτα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση χωρίς πρόσθετα ναοκρυσταλλικό αλουμίνιο στο νερό και τον αέρα σταθερό ιοντικό υγρό δις(τριφθορομεθυλσουλφονυλ)ιμίδιο 1-βουτυλ-1-μεθυλπυρρολιδινίου [2-4].

Η ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου μελετήθηκε στο σταθερό στο νερό και τον αέρα ιοντικό υγρό δις(τρι-φθορομεθυλσουλφονυλ)ιμίδιο 1-βουτυλ-1-μεθυλοπυρρολιδινίου ($\text{AlCl}_3/[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$) καθώς και στο 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο-δις(τριφθορομεθυλσουλφονυλ)ιμίδιο $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση του ιοντικού υγρού $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$, γυαλιστερές, πυκνές και με καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα εναποθέσεις λαμβάνονται, οι οποίες έχουν πολύ λεπτή ναοκρυσταλλική δομή. Από την άλλη πλευρά, χονδροειδή κυβικά σωματίδια αλουμινίου στο εύρος των μικρομέτρων λαμβάνονται στο ιοντικό υγρό $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$. Το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα δείχνουν τις τεράστιες δυνατότητες που έχουν τα ιοντικά υγρά στην ηλεκτροαπόθεση μετάλλων. Φαίνεται ότι σε ορισμένα ιοντικά υγρά δεν είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί παλμική επιμετάλλωση ή να προστεθούν στιλβωτικά μέσα για τη δημιουργία ναοκρυσταλλικών εναποθέσεων [2-4].



Σχήμα 1 : Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαπόθεσης μεμβρανών Al σε χρυσό που σχηματίστηκαν σε μείγμα $\text{AlCl}_3/[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ μετά από ποτενσιοστατική πόλωση για 2 ώρες σε: α) θερμοκρασία δωματίου ($E= 1,7 \text{ V}$, που αντιστοιχεί $I= 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), β) 50°C ($E= 1,0 \text{ V}$,

αντίστοιχο $I = 1 \text{ mA cm}^{-2}$), γ) 75°C ($E = 0,75 \text{ V}$, αντίστοιχο $I = 1,7 \text{ mA cm}^{-2}$) και δ) 100°C ($E = 0,45 \text{ V}$, που αντιστοιχεί σε $I = 2 \text{ mA cm}^{-2}$) [3]



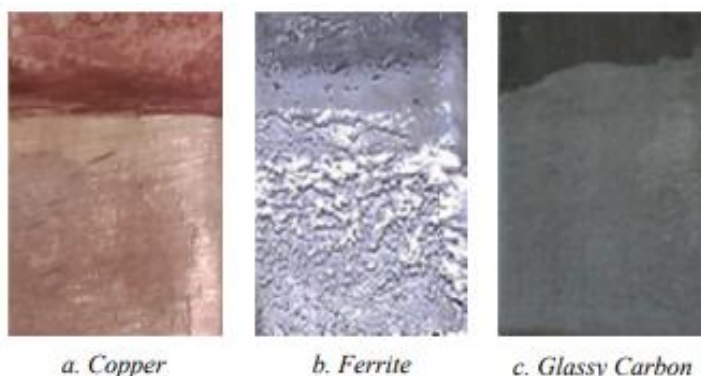
Σχήμα 2: Μικρογραφίες SEM ηλεκτροαπόθεσης μεμβρανών Al σε χρυσό που σχηματίστηκαν μετά από ποτενσιοστατική πόλωση για 1 ώρα σε μείγμα $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ σε: α) 25°C ($E = 0,3 \text{ V}$, που αντιστοιχεί $I = 1 \text{ mA cm}^{-2}$), β) 50°C ($E = 0,135 \text{ V}$, αντίστοιχο $I = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$), γ) 75°C ($E = 0,082 \text{ V}$, που αντιστοιχεί $I = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$), και δ) 100°C ($E = 0,055 \text{ V}$, αντίστοιχο $I = 4 \text{ mA cm}^{-2}$) [3]

4.2.2 Ηλεκτροαπόθεση Αλουμινίου με χρήση DES

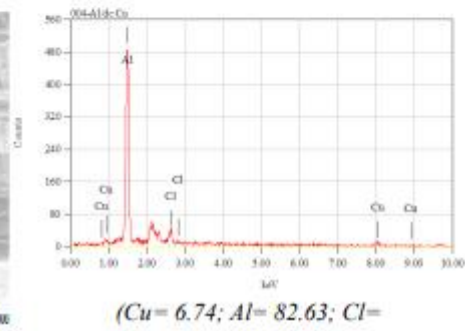
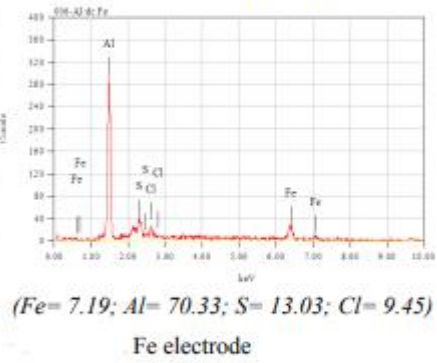
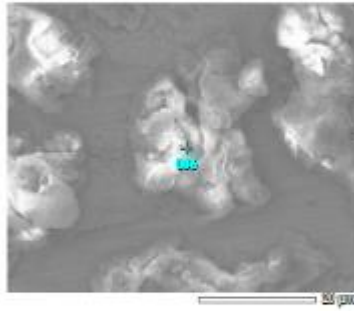
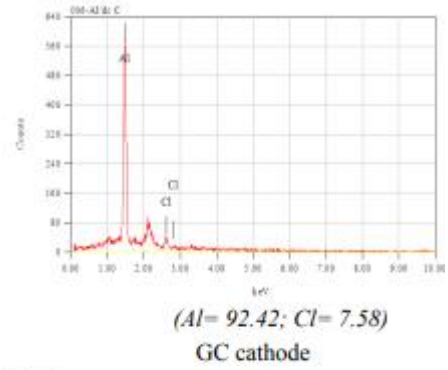
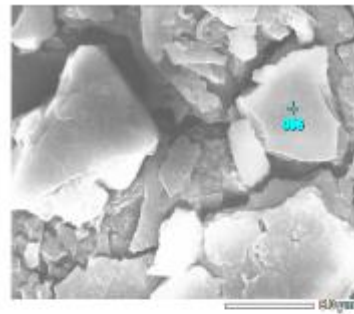
Αν και τα ιοντικά υγρά (IL) κατά την τελευταία δεκαετία ήταν το κύριο μέσο για την ηλεκτροαπόθεση αλουμινίου, όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο παρουσιάζουν σειρά μειονεκτημάτων όπως η εξάρτηση τους από τη χρήση ενός αδρανούς ατμοσφαιρικού αερίου, παρουσιάζουν εγγενή τοξικότητα, επίπονη προετοιμασία, υψηλό κόστος και έχουν υγροσκοπική φύση. Επομένως, για να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες, είναι απαραίτητο να βρεθούν άλλοι διαλύτες για να αντισταθμιστούν τέτοια μειονεκτήματα.

Αντίθετα, οι βαθύς ευτηκτικοί διαλύτες (DESs) που αναπτύχθηκαν από τον Abbot et al.,¹⁶ είναι γνωστό ότι είναι «πράσινες», μη τοξικές και αποτελεσματικές εναλλακτικές λύσεις για την αντικατάσταση των ILs, προσφέροντας μεγάλα δυναμικά παράθυρα, καλή σταθερότητα, αντιδράσεις έκλυσης σχεδόν απουσία υδρογόνου και εύκολη προετοιμασία. [6] Το μειονέκτημα που παρουσιάζουν οι βαθύς ευτηκτικοί διαλύτες ωστόσο, είναι ότι αν εξαιρέσουμε το Νικέλιο και τα κράμματα του, δεν έχει γίνει εκτενής έρευνα για τη χρήση των DES ως μέσο ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Για το αλουμίνιο συγκεκριμένα, δημοσιεύτηκε έρευνα η οποία εξέτασε την ποιότητα της επικάλυψης αλουμινίου σε

υποστρώματα υαλώδη άνθρακα, χαλκού και σιδήρου χρησιμοποιώντας ως λουτρό ένα μίγμα χλωριούχου χολίνης ChCl και ουρίας σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1, με προσθήκη 5 % κατά βάρος AlCl_3 , καθώς βρέθηκε ότι μόνο σε αυτή την αναλογία το μίγμα είναι διαυγές και ανακρυσταλλώνεται ικανοποιητικά σε θερμοκρασία δωματίου. Η θερμοκρασία της διαδικασίας ήταν $80-95^\circ \text{C}$, με τάση -1 με -2 V ανάλογα το υπόστρωμα και ρεύμα σταθερό $80-95 \text{ mA}$ για 2 ώρες.[5] Τα αποτελέσματα ήταν ελπιδοφόρα καθώς βρέθηκε ότι η καθαρότητα του αλουμινίου στην κάθοδο υαλώδη άνθρακα ήταν 92,42 % άτομο, στο σίδηρο 70,33 % άτομο και στον χαλκό 82,63 % άτομο, όπως φαίνεται από την ανάλυση EDS που έγινε και απεικονίζεται στο Σχήμα 4. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS το επίστρωμα έχει ακαθαρσίες και προσμίξεις χλωρίου, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα επικαλύψεις υψηλής τραχύτητας. (Σχήμα 3) Επομένως, αν και η εν λόγω έρευνα απέδειξε ότι το αλουμίνιο μπορεί να εναποτεθεί με χρήση λουτρού DES, πρέπει να γίνει περαιτέρω έρευνα με σκοπό να βελτιωθεί η καθαρότητα και η ποιότητα των επικαλύψεων.



Σχήμα 3: Ψηφιακές εικόνες των επικαλύψεων σε: α) κάθοδο χαλκού, β) κάθοδο σιδήρου, γ) κάθοδο υαλώδους άνθρακα [5]



Σχήμα 4: Ανάλυση EDS στο ηλεκτροαποτιθέμενο αλουμίνιο σε: α) κάθοδο υαλώδη άνθρακα (GC), β) κάθοδο σιδήρου, γ) κάθοδο χαλκού [5]

4.3 Ο Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cu (από τα λατινικά: cuprum) και ατομικό αριθμό 29. Είναι ένα μαλακό, εύπλαστο και όλκιμο μέταλλο με πολύ υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Μια πρόσφατα εκτεθειμένη επιφάνεια από καθαρό χαλκό έχει ένα ροζ-πορτοκαλί χρώμα. Ο χαλκός χρησιμοποιείται ως αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, ως δομικό υλικό και ως συστατικό διαφόρων κραμάτων μετάλλων, όπως ασήμι στερλίνα που χρησιμοποιείται στα κοσμήματα, χαλκονικέλιο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή θαλάσσιων ειδών και νομισμάτων και η κονστάνταν που χρησιμοποιείται σε μετρητές καταπόνησης και θερμοστοιχεία για μέτρηση θερμοκρασίας.

Ο χαλκός είναι ένα από τα λίγα μέταλλα που μπορούν να εμφανιστούν στη φύση σε άμεσα χρησιμοποιήσιμη μεταλλική μορφή (φυσικά μέταλλα). Αυτό οδήγησε σε πολύ πρόωμη ανθρώπινη χρήση σε αρκετές περιοχές, περίπου από το 8000 π.Χ. Χιλιάδες χρόνια αργότερα, ήταν το πρώτο μέταλλο που τήχθηκε από θειούχα μεταλλεύματα, περίπου το 5000 π.Χ. το πρώτο μέταλλο που χυτεύεται σε σχήμα σε καλούπι 4000 π.Χ. και το πρώτο μέταλλο που έγινε σκόπιμα κράμα με άλλο μέταλλο, τον κασσίτερο, για να δημιουργηθεί μπρούτζος, 3500 π.Χ.

Στη ρωμαϊκή εποχή, ο χαλκός εξορυσσόταν κυρίως στην Κύπρο, η προέλευση της ονομασίας του μετάλλου, από το aes cuprum (μέταλλο της Κύπρου), αργότερα αλλοιώθηκε σε cuprum (Λατινικά). Ο χαλκός (παλαιά αγγλικά) και ο χαλκός προήλθαν από αυτό, η μεταγενέστερη ορθογραφία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά γύρω στο 1530.

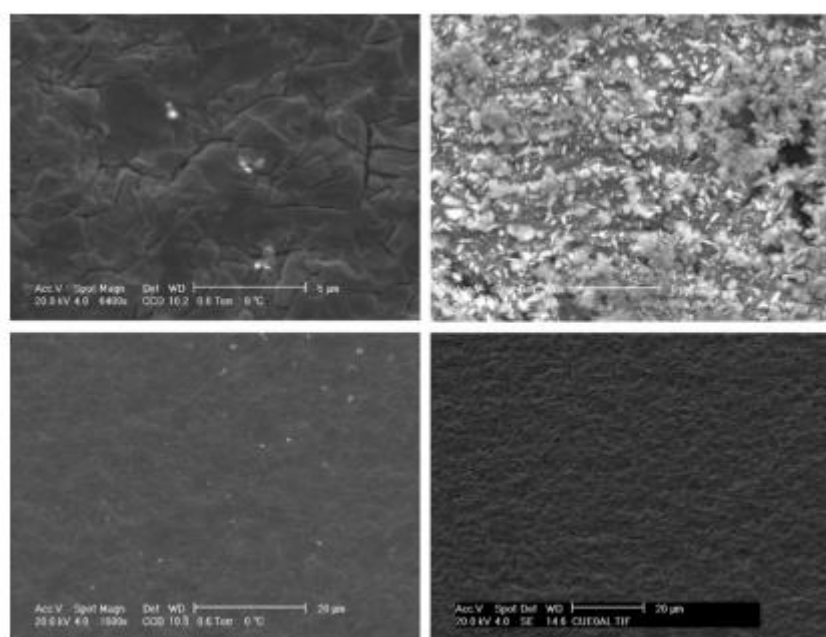
Συχνά συναντούμενες ενώσεις είναι τα άλατα χαλκού(II), τα οποία συχνά προσδίδουν μπλε ή πράσινο χρώμα σε ορυκτά όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης και το τirkουάζ, και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως και ιστορικά ως χρωστικές ουσίες.

Ο χαλκός που χρησιμοποιείται σε κτίρια, συνήθως για στέγες, οξειδώνεται για να σχηματίσει ένα πράσινο βερνίκι (ή πατίνα). Ο χαλκός χρησιμοποιείται μερικές φορές στη διακοσμητική τέχνη, τόσο στη μορφή του στοιχειώδους μετάλλου όσο και σε ενώσεις ως χρωστικές ουσίες. Οι ενώσεις χαλκού χρησιμοποιούνται ως βακτηριοστατικοί παράγοντες, μυκητοκτόνα και συντηρητικά ξύλου[7].

Η ηλεκτροαπόθεση του χαλκού είναι απαραίτητη για μια ποικιλία βιομηχανικών και διακοσμητικών σκοπών, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης μεγάλης κλίμακας στη βιομηχανία ηλεκτρονικών για παραγωγή πλακετών τυπωμένου κυκλώματος, επιλεκτική σκλήρυνση θήκης χάλυβα για μηχανικά εξαρτήματα και παραγωγή ηλεκτροτύπων στη βιομηχανία εκτύπωσης. Ο χαλκός μπορεί εύκολα να αποτεθεί και να επιμεταλλωθεί με άλλα μέταλλα και επομένως είναι ιδιαίτερα χρήσιμο ως προεπικάλυψη για εργασίες μαλακής συγκόλλησης ή για χύτευση από κράμα ψευδαργύρου, το οποίο χρησιμοποιείται από την αυτοκινητοβιομηχανία. Σε αυτές τις περιπτώσεις η απόθεση χαλκού παρέχει ένα προστατευτικό στρώμα στο μέταλλο για να επιτρέπει περαιτέρω επιστρώσεις που θα εφαρμόζονται [8].

4.3.1 Ηλεκτροαπόθεση Χαλκού με χρήση DES

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για το αλουμίνιο, έτσι και για το χαλκό έχει μελετηθεί από τις αρχές τις δεκαετίας του '90 η ηλεκτροαπόθεση του με τη χρήση ιοντικών υγρών που αποτελούνται από διακριτά ιόντα, όπως $[BF_4]$ και $[F_3CSO_2]_2N$ ($[Tf_2N]$). Ωστόσο, το σύνολο των μειονεκτημάτων αυτών των συστημάτων, όπως αναλύθηκε παραπάνω, δημιούργησε την ανάγκη για τη χρήση εναλλακτικών διαλυτών για την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού. Σε αυτό το σκεπτικό, ο Abbot μελέτησε την ηλεκτρολυτική εναπόθεση του χαλκού, χρησιμοποιώντας βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες και πιο συγκεκριμένα χλωριούχο χολίνη-ουρία και χλωριούχο χολίνη-αιθυλενογλυκόλη σε αναλογία 1:2. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των εν λόγω διαλυτών έχουν αναπτυχθεί εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και στις 2 περιπτώσεις έχουμε καλή απόδοση, καθώς η απόδοση του ρεύματος στην καθοδική περιοχή πλησιάζει το 100%. Επιπλέον, μελετήθηκαν και σύνθετες επικαλύψεις με βάση το χαλκό, καθώς ο χαλκός συχνά χρησιμοποιείται σε τέτοιες εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, σύνθετα χαλκού με Al_2O_3 και SiC παρήχθησαν και αποδείχθηκε ότι η φόρτωση αυτών των ειδών στις προκύπτουσες ηλεκτρολυμένες μεμβράνες εξαρτάται έντονα από τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο διάλυμα. Παρατίθενται παρακάτω οι εικόνες SEM από τα σύνθετα αυτά φιλμ [8].

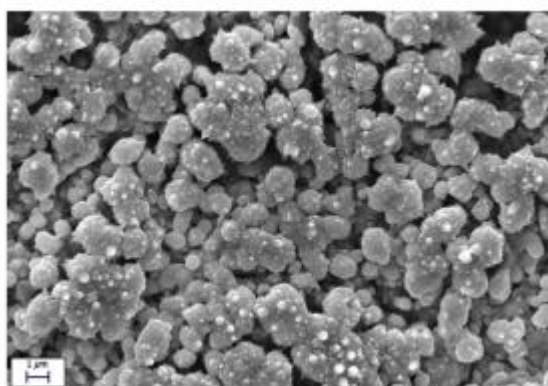


Σχήμα 5: εικόνες SEM μεμβρανών χαλκού που περιέχουν διαφορετικά φορτία Al_2O_3 : (πάνω αριστερά) 5% 0,05 mm Al_2O_3 (3% σε φιλμ), (πάνω δεξιά) 10% 0,05 mm Al_2O_3 (27% σε φιλμ), (κάτω αριστερά) 5% 1 mm Al_2O_3 (3% σε φιλμ), (κάτω δεξιά) απόθεση χαλκού χωρίς Al_2O_3 . Απόθεση στα 0,8 V και 0,02 M $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$ σε λουτρό $CHCl : 2 EG$.

Επιπλέον, υπάρχουν και έρευνες οι οποίες μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού σε διαφορετικά λουτρά DES και κατέγραψαν τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που προκύπτουν από αυτά με σκοπό να καταγράψουν τις βέλτιστες συνθήκες και το πιο αποδοτικό λουτρό για την εν λόγω διεργασία. Πιο συγκεκριμένα, διαφορετικές αναλογίες τόσο διυδροκιτρικής χολίνης και αιθυλενογλυκόλης, όσο και χλωριούχου χολίνης αιθυλενογλυκόλης ελέγχονται για να αναλυθεί η επίδραση της αναλογίας τους στις ιδιότητες των επικαλύψεων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Καθοδική απόδοση (η), πάχος και τραχύτητα (R_t και R_a) των δειγμάτων που ελήφθησαν με ρεύμα 5 mA/cm^2 , για 20 λεπτά και ρυθμό ανάδευσης 300 rpm στους $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]

Solution	η (%)	Thickness (μm)	R_t (μm)	R_a (μm)	Microhardness (HV)
$\text{ChCl/EG} + 200 \text{ mM CuSO}_4$	56	3.28	3.07	0.274	231.49
$\text{CDHC/EG } 1:4 + 200 \text{ mM CuSO}_4$	40	2.34	4.13	0.339	85.82
$\text{CDHC/EG } 1:4 + 600 \text{ mM CuSO}_4$	47	2.79	3.24	0.278	202.48



Σχήμα 6: Μικρογραφία SEM της αποθέσεως χαλκού που ελήφθη στα 5 mA/cm^2 , 20 λεπτά χρόνο απόθεσης και ρυθμός ανάδευσης 300 rpm σε $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ από $\text{CDHC/EG } 1:4 + 200 \text{ mM CuSO}_4$ [9]

4.4 Ο Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Fe (από τα λατινικά: ferrum) και ατομικό αριθμό 26. Είναι μέταλλο που ανήκει στην πρώτη μεταβατική σειρά και στην ομάδα 8 του περιοδικού πίνακα. Είναι, κατά μάζα, το πιο κοινό στοιχείο στη Γη, ακριβώς μπροστά από το οξυγόνο (32,1% και 30,1%, αντίστοιχα), σχηματίζοντας μεγάλο μέρος του εξωτερικού

και του εσωτερικού πυρήνα της Γης. Είναι το τέταρτο πιο κοινό στοιχείο στον φλοιό της Γης.

Στη μεταλλική του κατάσταση, ο σίδηρος είναι σπάνιος στον φλοιό της Γης, περιοριζόμενος κυρίως στην εναπόθεση από μετεωρίτες. Τα μεταλλεύματα σιδήρου, αντίθετα, είναι από τα πιο άφθονα στον φλοιό της Γης, αν και η εξόρυξη χρησιμοποιήσιμου μετάλλου από αυτά απαιτεί κλιβάνους ή φούρνους ικανούς να φτάσουν τους 1.500 °C (2.730 °F) ή υψηλότερες, περίπου 500 °C (932 °F) υψηλότερες από αυτό που απαιτείται για την τήξη του χαλκού. Οι άνθρωποι άρχισαν να κυριαρχούν αυτή τη διαδικασία στην Ευρασία κατά τη 2η χιλιετία π.Χ. και η χρήση εργαλείων και όπλων σιδήρου άρχισε να εκτοπίζει τα κράματα χαλκού, σε ορισμένες περιοχές, μόνο γύρω στο 1200 π.Χ. Αυτό το γεγονός θεωρείται η μετάβαση από την Εποχή του Χαλκού στην Εποχή του Σιδήρου. Στον σύγχρονο κόσμο, τα κράματα σιδήρου, όπως ο χάλυβας, ο ανοξείδωτος χάλυβας, ο χυτοσίδηρος και οι ειδικοί χάλυβες, είναι μακράν τα πιο κοινά βιομηχανικά μέταλλα, λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων και του χαμηλού κόστους τους. Η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα είναι επομένως πολύ σημαντική οικονομικά, και ο σίδηρος είναι το φθηνότερο μέταλλο, με τιμή μερικών δολαρίων ανά κιλό ή ανά λίβρα.

Οι παρθένες και λείες επιφάνειες από καθαρό σίδηρο είναι ασημί-γκρι σαν καθρέφτες. Ωστόσο, ο σίδηρος αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο και το νερό για να δώσει καφέ έως μαύρα ενυδατωμένα οξείδια σιδήρου, κοινώς γνωστά ως σκουριά. Σε αντίθεση με τα οξείδια ορισμένων άλλων μετάλλων, που σχηματίζουν παθητικοποιητικά στρώματα, η σκουριά καταλαμβάνει περισσότερο όγκο από το μέταλλο και έτσι ξεφλουδίζει, εκθέτοντας φρέσκες επιφάνειες για διάβρωση. Αν και ο σίδηρος αντιδρά εύκολα, ο σίδηρος υψηλής καθαρότητας, που ονομάζεται ηλεκτρολυτικός σίδηρος, έχει καλύτερη αντοχή στη διάβρωση.

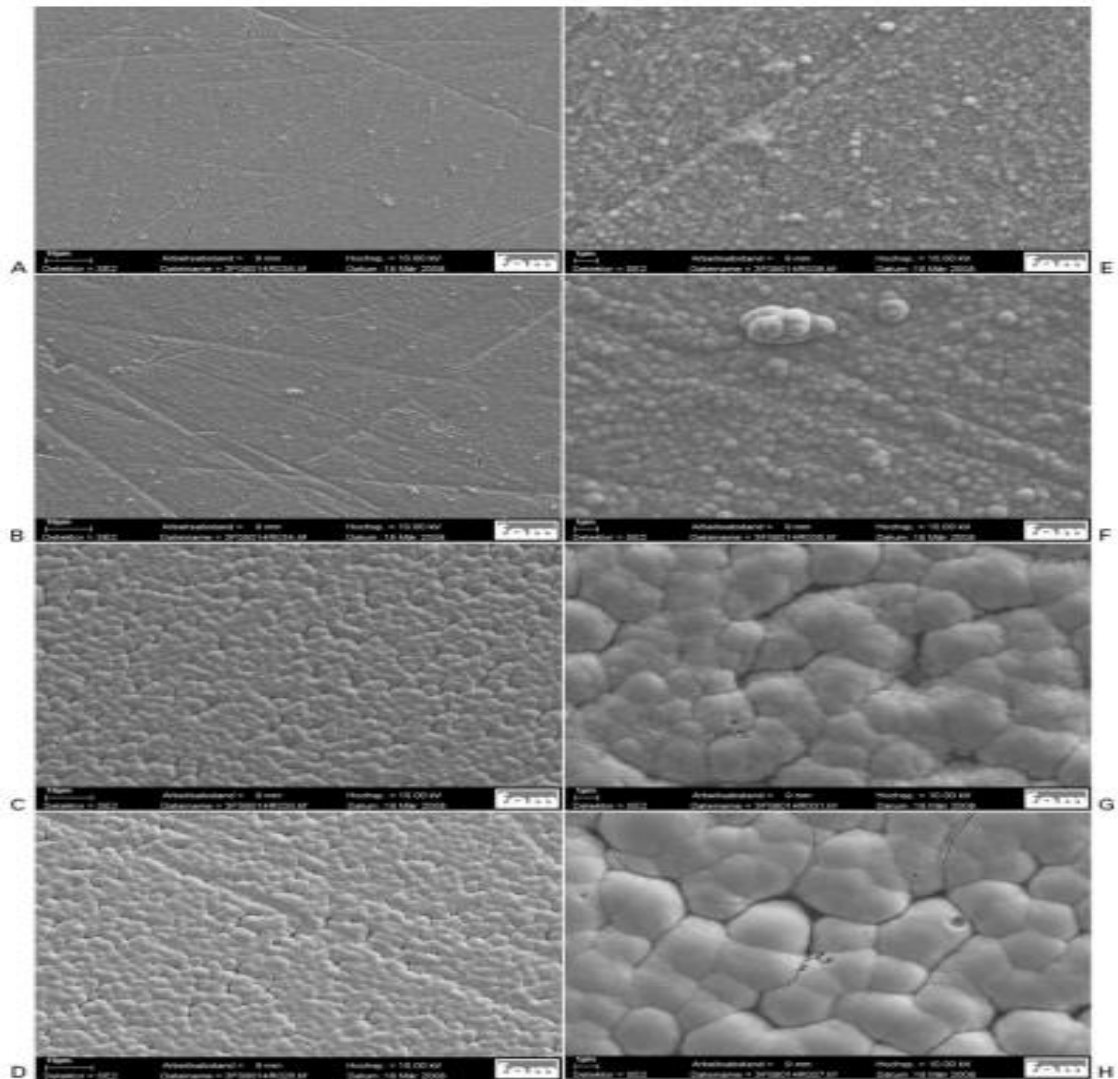
Χημικά, οι πιο κοινές καταστάσεις οξείδωσης του σιδήρου είναι ο σίδηρος (II) και ο σίδηρος (III). Ο σίδηρος μοιράζεται πολλές ιδιότητες άλλων μετάλλων μετάπτωσης, συμπεριλαμβανομένων των άλλων στοιχείων της ομάδας 8, του ρουθηνίου και του οσμίου. Ο σίδηρος σχηματίζει ενώσεις σε ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων οξείδωσης, -2 έως +7. Ο σίδηρος σχηματίζει επίσης πολλές ενώσεις συντονισμού. Μερικά από αυτά, όπως το φερροκένιο, το φερριοοξαλικό και το μπλε της Πρωσίας, έχουν σημαντικές βιομηχανικές, ιατρικές ή ερευνητικές εφαρμογές [10].

4.4.1 Ηλεκτροαπόθεση Σιδήρου με Χρήση DES

Ο ηλεκτροαποτιθέμενος σίδηρος χρησιμοποιείται ευρέως για πολλές εφαρμογές λόγω των επιθυμητών φυσικών ιδιοτήτων του, του χαμηλού κόστους του, καθώς και των μαγνητικών ιδιοτήτων του. Η ηλεκτροαπόθεση σιδήρου από υδατικούς ηλεκτρολύτες έχει μελετηθεί εκτενώς. Είναι γνωστό ότι η χρήση υδατικών μέσων δημιουργεί πολλά τεχνολογικά προβλήματα και περιβαλλοντικές ανησυχίες, ενώ οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες DES προσφέρουν περισσότερα πλεονεκτήματα, μεταξύ των οποίων είναι και η καλύτερη ποιότητα απόθεσης σε σύγκριση με εκείνη των συμβατικών υδατικών μέσων. Παρά το γεγονός αυτό, μόνο λίγες προσεγγίσεις έχουν γίνει σχετικά με την ηλεκτροαπόθεση του

σιδήρου σε μη υδατικό μέσο και η έρευνα για τη χρήση DES σε τέτοιες εφαρμογές είναι σε πρωτόλειο επίπεδο, με λίγες αλλά διαφωτιστικές έρευνες να έχουν δημοσιευθεί [13].

Οι Bock et al., [14] μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση μεμβρανών Fe από Fe(III) χρησιμοποιώντας το DES το οποίο σχηματίζεται από CHCl_3 : ουρία σε υποστρώματα χαλκού στους 100°C και επικεντρώθηκαν στην επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο πάχος του στρώματος, την απόδοση καθοδικού ρεύματος και την επιφανειακή μορφολογία των εναποτιθέμενων μεμβρανών σιδήρου. Στη συνέχεια, σε μια πρόσφατη εργασία των Miller et al. [11] η οποία σχετίζεται με την ηλεκτροαπόθεση Fe από υψηλές συγκεντρώσεις Fe(II) και Fe(III) από ένα DES βασισμένο σε CHCl_3 : Αιθυλενογλυκόλη για μπαταρίες ροής, βρήκαν ότι οι φυσικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και η φύση του σιδήρου επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη. Για διαλύματα που περιέχουν μοριακή αναλογία $\text{Cl}:\text{Fe} \geq 4:1$, τα είδη σιδήρου όπως $[\text{FeCl}_4]^{-1}$ και $[\text{FeCl}_4]^{-2}$ κυριαρχούν και όταν $\text{Cl}:\text{Fe} < 4:1$, η αιθυλενογλυκόλη σχηματίζει σύμπλοκα με το σίδηρο, αλλάζοντας το μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επίστρωσης. Επιπλέον έχει μελετηθεί εκτενώς τόσο ο μηχανισμός της πυρηνογένεσης του φαινομένου όσο και η κινητική του. [13] Πιο συγκεκριμένα, αποδείχθηκε όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7 ότι το μεγαλύτερο πάχος του εναποτιθέμενου σιδήρου επιτεύχθηκε για τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόστηκε. Επιπλέον, η χρήση σταθερού ρεύματος επιμετάλλωσης βρέθηκε να παράγει ομοιογενείς, ομοιόμορφες, πυκνές, γκρι ματ επικαλύψεις. Η έκθεση τους σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος, έδειξε ότι οι παραγόμενες επιφάνειες δεν παρουσίασαν ορατά αποτελέσματα διάβρωσης για αρκετές εβδομάδες. Περαιτέρω αναλύσεις, έδειξαν ότι η μεμβράνη παρουσιάζει BCC νανοκρυσταλλική δομή με μέσο μέγεθος κόκκου 27nm πολύ υψηλής καθαρότητας σε Fe [11-14].



Σχήμα 7: Εικόνες SEM (μεγέθυνση: x1000 αριστερά/ x5000 δεξιά) των εναποθέσεων που σχηματίζονται σε υποστρώματα χαλκού στους 100° C για 1 ώρα σε πυκνότητες ρεύματος 2,5 mA cm⁻² (μέσο πάχος στρώματος Fe sd=0,2mm), 5 mA cm⁻² (sd=0,6 mm), 7,5 mA cm⁻² (sd=2,4 mm) και 10 mA cm⁻² (sd=3 mm) αντίστοιχα [14]

4.5 Το Παλλάδιο

Το παλλάδιο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Pd και ατομικό αριθμό 46. Είναι ένα σπάνιο και λαμπερό ασημόλευκο μέταλλο που ανακαλύφθηκε το 1803 από τον Άγγλο χημικό William Hyde Wollaston. Το ονόμασε από τον αστεροειδή Παλλάς, ο οποίος πήρε το όνομά του από το επίθετο της ελληνικής θεάς Αθηνάς, που απέκτησε όταν σκότωσε τον Πάλλα. Το παλλάδιο, η πλατίνα, το ρόδιο, το ρουθένιο, το ιρίδιο και το όσμιο σχηματίζουν μια ομάδα στοιχείων που αναφέρονται ως μέταλλα της ομάδας πλατίνας (PGMs). Έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, αλλά το παλλάδιο έχει το χαμηλότερο σημείο τήξης και είναι το λιγότερο πυκνό από αυτά.

Περισσότερο από το ήμισυ της προσφοράς παλλαδίου και της συγγενούς του πλατίνας χρησιμοποιείται σε καταλυτικούς μετατροπείς, οι οποίοι μετατρέπουν έως και το 90% των

επιβλαβών αερίων στα καυσαέρια των αυτοκινήτων (υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του αζώτου) σε αβλαβείς ουσίες (άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί). Το παλλάδιο χρησιμοποιείται επίσης στην ηλεκτρονική, την οδοντιατρική, την ιατρική, τον καθαρισμό υδρογόνου, τις χημικές εφαρμογές, την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων και τα κοσμήματα. Το παλλάδιο είναι ένα βασικό συστατικό των κυψελών καυσίμου, στις οποίες το υδρογόνο και το οξυγόνο αντιδρούν για να παράγουν ηλεκτρισμό, θερμότητα και νερό.

Τα κοιτάσματα μεταλλεύματος παλλαδίου και άλλων PGM είναι σπάνια. Τα πιο εκτεταμένα κοιτάσματα έχουν βρεθεί στη ζώνη νοριτών του Πυριγενούς συμπλέγματος Bushveld που καλύπτει τη λεκάνη Transvaal στη Νότια Αφρική, στο συγκρότημα Stillwater στη Μοντάνα των Ηνωμένων Πολιτειών, το Sudbury Basin και την περιοχή Thunder Bay του Οντάριο, Καναδάς, και το συγκρότημα Norilsk στη Ρωσία. Η ανακύκλωση είναι επίσης μια πηγή, κυρίως από διαλυμένους καταλύτες. Οι πολυάριθμες εφαρμογές και οι περιορισμένες πηγές προμήθειας έχουν ως αποτέλεσμα σημαντικό επενδυτικό ενδιαφέρον [15].

4.5.1 Ηλεκτροαπόθεση Παλλαδίου με Χρήση DES

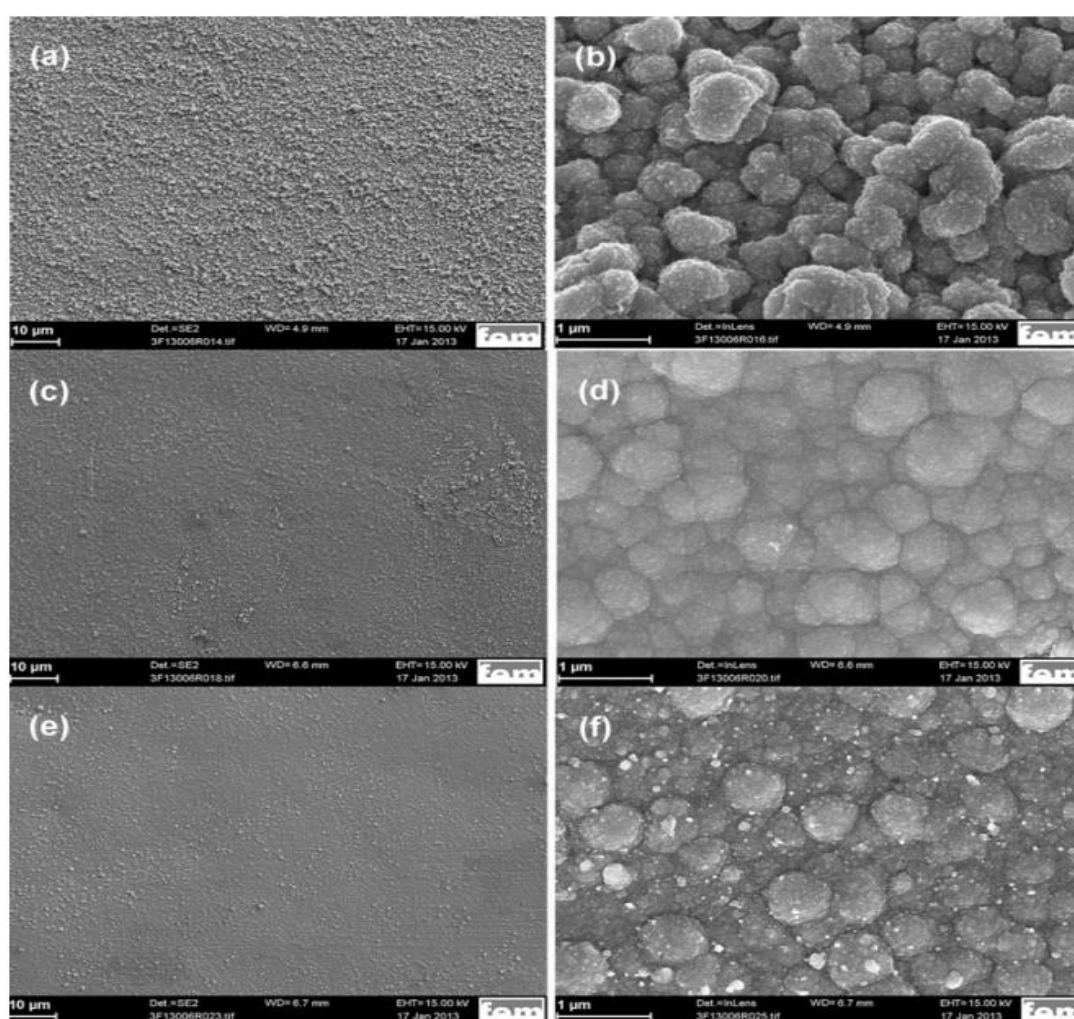
Οι επικαλύψεις παλλαδίου χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία, κυρίως στη βιομηχανία ηλεκτρονικών και κοσμημάτων. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος διαλύτης για επιμετάλλωση είναι το νερό γιατί είναι εύκολα προσιτό, έχει σχετικά υψηλή διαλυτότητα για άλατα μετάλλων και υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς μάζας. Ωστόσο, υπάρχουν μερικοί περιορισμοί που σχετίζονται με τους υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι έχουν αναλυθεί εκτενώς στο 1^ο Κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής. Η εναλλακτική ως προς τα υδατικά διαλύματα είναι τα ιοντικά υγρά και οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες DES. Την τελευταία δεκαετία, έχουν δημοσιευθεί μελέτες οι οποίες εξετάζουν την ηλεκτροαπόθεση παλλαδίου από βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες, τα αποτελέσματα των οποίων θα αναλύσουμε συνοπτικά σε αυτή την παράγραφο.

Το PdCl₂ μπορεί εύκολα να διαλυθεί σε βασικά διαλύματα Lewis ChCl-EG, ChCl-Urea και BMIM-Cl-BF₄.vH κυκλική βολταμμετρία έδειξε τυπικές κορυφές αναγωγής και οξείδωσης που αντιστοιχούν στην εναπόθεση και απογύμνωση του παλλαδίου στα ηλεκτρολυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται. Το δυναμικό αναγωγής του Pd(II) στο διάλυμα με βάση ChCl-ουρία ήταν αξιοσημείωτα λιγότερο αρνητικό από αυτό του Pd (II) σε ChCl-EG και BMIM-Cl-BF₄. Τα υγρά ChCl-EG, ChCl-Urea και BMIM-Cl-BF₄ μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας διαλύματα που περιέχουν 5 g L⁻¹ Pd(II) σε ηλεκτρολύτη θερμοκρασία 30°C, 70°C και 100°C αντίστοιχα. Ανάλογα το λουτρό, διαφορετικές εναποθέσεις Pd λήφθηκαν. Οι εικόνες SEM έδειξαν ότι η εναπόθεση από τον ηλεκτρολύτη ChCl-Urea-Pd είναι λεπτόκοκκη, χωρίς μικρορωγμές, με πυκνά και συμπαγή οξίδια. Ωστόσο, σε σύγκριση με τους κλασσικούς υδατικούς ηλεκτρολύτες παλλαδίου οι χρησιμοποιησμένες πυκνότητες ρεύματος των τριών μη υδατικών ηλεκτρολυτών που ερευνηθήκαν ήταν πολύ χαμηλές. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα χαμηλά ποσοστά μεταλλικής εναπόθεσης [16].

<Σχήμα 8: Εικόνες (SEM) μεμβρανών Pd που εναποτίθενται ηλεκτρολυτικά από: a, b BMIM-Cl-BF₄ στους 100°C, c, d ChCl-EG στους 30°C και e, f ChCl-Ουρία σε 70°C (Συγκέντρωση Pd 5

g^{-1} , χρόνος επιμετάλλωσης 30 min σε πυκνότητα ρεύματος $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ και ταχύτητα περιστροφής υποστρώματος 100 rev min^{-1}) [16]

Επιπλέον, μελετήθηκε τόσο ο μηχανισμός της διαδικασίας όσο και η επίδραση της προσθήκης προσθέτων. Προσθήκη του νικοτινικού οξέος στο διάλυμα ηλεκτρολύτη επηρέασε την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας με αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση ρεύματος και ρυθμό εναπόθεσης μετάλλων. Επιπλέον, η εναπόθεση PP βελτίωσε τον ρυθμό εναπόθεσης μετάλλου του Pd. Προσθήκη νικοτινικού οξέος στο σύστημα ηλεκτρολυτών παρήγαγε λείες και γυαλιστερές μεμβράνες Pd. (Σχήμα 9) Σε συνθήκες Pulse Plating (PP) αν και παρατηρήθηκε αύξηση του πάχους των μεμβρανών Pd η επιφάνεια εμφάνισε μικρορωγμές. Επομένως, μια βελτιστοποίηση των παραμέτρων πυκνότητα ρεύματος, ανάδευση ηλεκτρολύτη και συγκέντρωση του πρόσθετου είναι απαραίτητη για την παραγωγή μεμβρανών με επαρκή πρόσφυση και υψηλή ποιότητα επιφάνειας [17-19].



Σχήμα 9: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και προσθήκη πρόσθετου ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ αμίδιο νικοτινικού οξέος) στην επιφανειακή μορφολογία ηλεκτροαπόθεσης μεμβρανών Pd που έχει υποστεί DC. *a, b* $j = 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$, $L_{th} = 0,12 \text{ Im}$, *c, d* $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, $L_{th} = 0,17 \text{ Im}$, *e, f* $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, $L_{th} = 0,36 \text{ Im}$. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν $50 \text{ στροφές min}^{-1}$ [18]

4.6 Ο Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Zn και ατομικό αριθμό 30. Είναι ένα ελαφρώς εύθραυστο μέταλλο σε θερμοκρασία δωματίου και έχει μια ασημί-γκριζωπή εμφάνιση όταν αφαιρείται η οξείδωση. Είναι το πρώτο στοιχείο στην ομάδα 12 του περιοδικού πίνακα. Από ορισμένες απόψεις, ο ψευδάργυρος είναι χημικά παρόμοιος με το μαγνήσιο: και τα δύο στοιχεία παρουσιάζουν μόνο μία κανονική κατάσταση οξείδωσης (+2) και τα ιόντα Zn^{2+} και Mg^{2+} έχουν παρόμοιο μέγεθος. Ο ψευδάργυρος είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης και έχει πέντε σταθερά ισότοπα. Το πιο κοινό μετάλλευμα ψευδαργύρου είναι ο φαλερίτης (μίγμα ψευδαργύρου), ένα ορυκτό θειούχου ψευδαργύρου. Ο ψευδάργυρος εξευγενίζεται με επίπλευση αφρού του μεταλλεύματος, ψήσιμο και τελική εξόρυξη με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτρική τήξη).

Ο ορείχαλκος, ένα κράμα χαλκού και ψευδαργύρου σε διάφορες αναλογίες, χρησιμοποιήθηκε ήδη από την τρίτη χιλιετία π.Χ. στην περιοχή του Αιγαίου και στην περιοχή που περιλαμβάνει σήμερα το Ιράκ, τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, την Καλμυκία, το Τουρκμενιστάν και τη Γεωργία. Στη δεύτερη χιλιετία π.Χ. χρησιμοποιήθηκε στις περιοχές που σήμερα περιλαμβάνουν τη Δυτική Ινδία, το Ουζμπεκιστάν, το Ιράν, τη Συρία, το Ιράκ και το Ισραήλ. Το μέταλλο ψευδαργύρου δεν παρήχθη σε μεγάλη κλίμακα μέχρι τον 12ο αιώνα στην Ινδία, αν και ήταν γνωστό στους αρχαίους Ρωμαίους και Έλληνες. Τα ορυχεία του Ρατζαστάν έχουν δώσει σαφείς ενδείξεις για την παραγωγή ψευδαργύρου που χρονολογείται από τον 6ο αιώνα π.Χ. Μέχρι σήμερα, η παλαιότερη απόδειξη καθαρού ψευδαργύρου προέρχεται από το Zawar, στο Rajasthan, ήδη από τον 9ο αιώνα μ.Χ., όταν χρησιμοποιήθηκε μια διαδικασία απόσταξης για την παραγωγή καθαρού ψευδαργύρου. Οι αλχημιστές έκαιγαν ψευδάργυρο στον αέρα για να σχηματίσουν αυτό που αποκαλούσαν «μαλλί του φιλοσόφου» ή «λευκό χιόνι». Το στοιχείο πιθανότατα ονομάστηκε από τον αλχημιστή Παράκελσο από τη γερμανική λέξη Zinke (δόντι, δόντι). Ο Γερμανός χημικός Andreas Sigismund Marggraf πιστώνεται ότι ανακάλυψε τον καθαρό μεταλλικό ψευδάργυρο το 1746. Οι εργασίες των Luigi Galvani και Alessandro Volta αποκάλυψαν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του ψευδαργύρου μέχρι το 1800. Η ανθεκτική στη διάβρωση επιστρωση ψευδαργύρου του σιδήρου (γαλβανισμός εν θερμώ) είναι η κύρια εφαρμογή για τον ψευδάργυρο. Άλλες εφαρμογές είναι σε ηλεκτρικές μπαταρίες, μικρά μη δομικά χυτά υλικά και κράματα όπως ο ορείχαλκος. Χρησιμοποιείται συνήθως μια ποικιλία ενώσεων ψευδαργύρου, όπως ανθρακικός ψευδάργυρος και γλυκονικός ψευδάργυρος (ως συμπληρώματα διατροφής), χλωριούχος ψευδάργυρος (σε αποσμητικά), πυριθειόνη ψευδαργύρου (σαμπουάν κατά της πιτυρίδας), θειούχος ψευδάργυρος (σε φωτοβαφές) και διμεθυλοψευδάργυρος ή διαιθυλοψευδάργυρος στο εργαστήριο [20].

4.6.1 Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου Με Χρήση DES

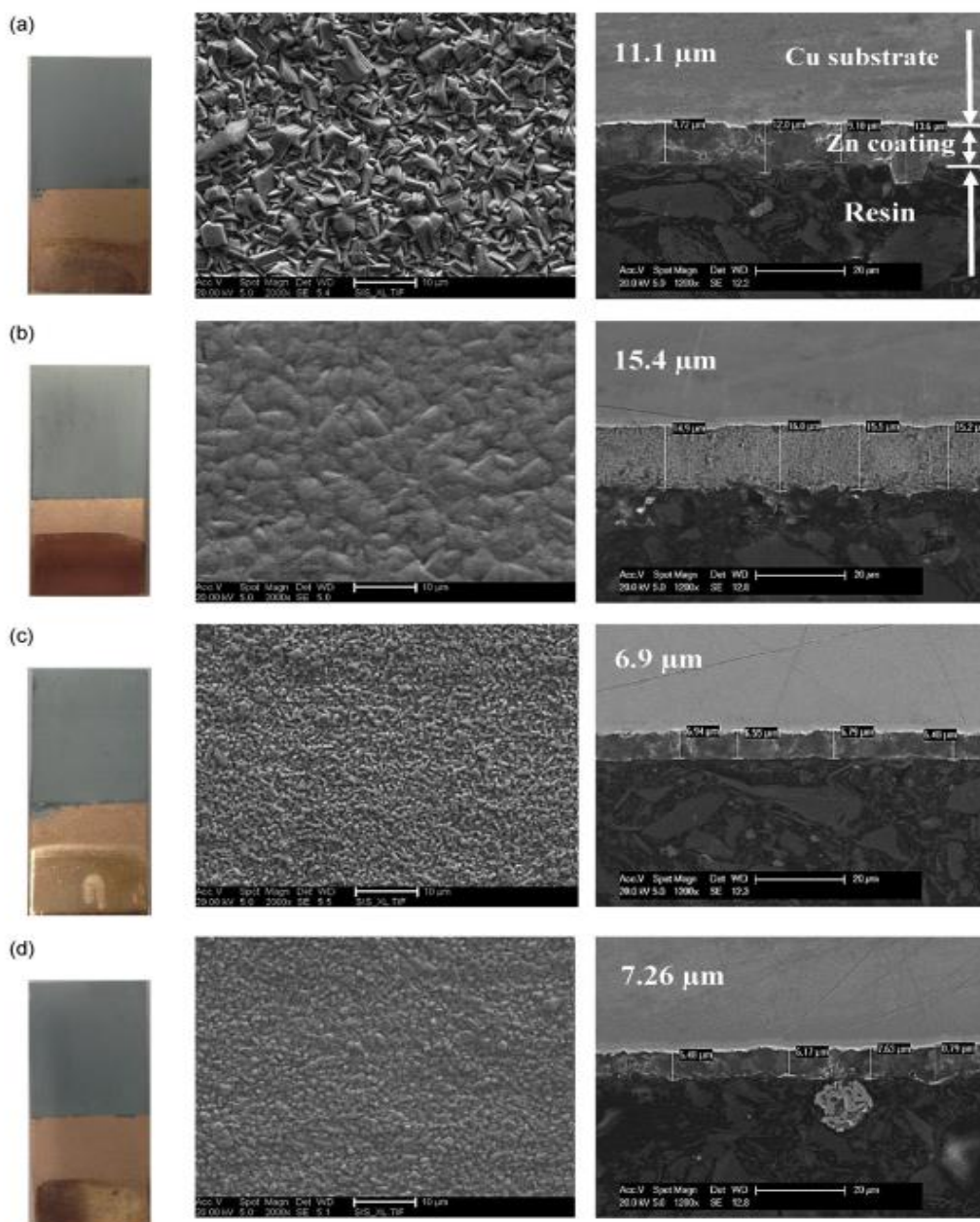
Η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου έχει χρήση σε μεγάλη κλίμακα στη βιομηχανία για την αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα. Ωστόσο, η ηλεκτροαπόθεση από υδατικούς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνει δημιουργία μεγάλης ποσότητας υδρογόνου. Τα φαινόμενα εξέλιξης υδρογόνου και η χαμηλή απόδοση απόδοσης είναι κοινά προβλήματα στη βιομηχανία επίστρωσης ψευδαργύρου. Επομένως, τα DES θα μπορούσαν να προσφέρουν μια εναλλακτική για επίστρωση ψευδαργύρου χωρίς υδρογόνο. Ωστόσο, για πιο διαδεδομένη χρήση σε ειδικές ηλεκτροχημικές εφαρμογές αυτών των τύπων ηλεκτρολύτων, χρειάζεται μία καλύτερη μελέτη του μηχανισμού και των βέλτιστων συνθηκών της διεργασίας. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν σχετικές μελέτες, οι οποίες αναλύουν τον μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης αλλά και την εξάρτηση της από το υλικό του υποστρώματος (ηλεκτρόδιο εργασίας) και τη χρήση ή όχι οργανικών πρόσθετων. Από τη μελέτη των εν λόγω ερευνών μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα: °

1. Το υλικό του υποστρώματος παίζει καθοριστικό ρόλο για τη διεργασία καθώς έχει εξεταστεί η ηλεκτρολυτική απόθεση του ψευδαργύρου σε υποστρώματα αλουμινίου, υαλώδους άνθρακα, χρυσού και πλατίνας και τόσο η μορφολογία όσο και η απόδοση της διαδικασίας διαφέρει κατα πολύ.
2. Τα οργανικά πρόσθετα επηρεάζουν σε πολύ σημαντικό βαθμό τη μορφολογία, την ποιότητα, τη σκληρότητα και το πάχος της επίστρωσης [21-25].

Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου σε λεπτά φύλλα αλουμινίου με χρήση βαθέως ευτηκτικού διαλύτη $\text{CHCl}_3\text{-EG}$ βρέθηκε ότι είναι αδύνατη, ενώ κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες είναι ικανοποιητική σε υπόστρωμα οξειδίου του κασσίτερου ενισχυμένο με φθόριο (FTO glass electrode).[22] Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι το βολταμετρικό προφίλ και οι τιμές που προκύπτουν από την κυκλική βολταμετρία είναι εντελώς διαφορετικές ανάλογα το υλικό του ηλεκτροδίου. Τα υποστρώματα υαλώδους άνθρακα και χάλυβα παρουσιάζουν μία κοινή συμπεριφορά, ενώ από την άλλη τα υποστρώματα χαλκού, πλατίνας, ψευδαργύρου και χρυσού μία εντελώς διαφορετική. Αυτό συμβαίνει καθώς η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου συμβαίνει μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου είδους Z με γενικό τύπο $[\text{Zn}(\text{RO})_x\text{Cl}_{4-x}]^{2-}$ και την επακόλουθη αναγωγή του σε Zn , και αφού το κάθε υλικό παρουσιάζει διαφορετικό υπερδυναμικό στην εξέλιξη υδρογόνου, έχουμε και διαφορετικές κορυφές στην κυκλική βολταμετρία [21,22].

Τα πρόσθετα που μελετήθηκαν, το νικοτινικό οξύ, το βορικό οξύ και η π βενζοκινόνη, έχουν αποδειχθεί ότι έχουν ποικίλες επιδράσεις στην επίστρωση Zn . Οι ιδιότητες της ηλεκτροαπόθεσης έχουν βελτιωθεί σε σύγκριση με το αντίστοιχο σύστημα χωρίς πρόσθετα, και για πρώτη φορά επιτυγχάνεται επίστρωση ψευδαργύρου καθρέφτη σε υπόστρωμα χαλκού όταν χρησιμοποιήθηκε νικοτινικό οξύ ως πρόσθετο. Βρέθηκε ότι το βορικό οξύ και η π -βενζοκινόνη λειτουργούν ως στιλβωτικά για τις επιστρώσεις (Σχήμα 10). Ηλεκτροχημικά πειράματα, συμπεριλαμβανομένης της κυκλικής βολταμετρίας, η χρονοκουλομετρία και η χρονοαμπερομετρία, έχουν καθιερώσει σαφή διαφορά στις διαδικασίες ηλεκτροαπόθεσης Zn όταν χρησιμοποιήθηκαν τα πρόσθετα και στα πειράματα ελέγχου όπου δεν υπήρχε χρήση προσθέτων. Η κυκλική βολταμετρία έχει δείξει ότι αυτά

τα πρόσθετα μπορεί να προσροφηθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια του πειράματος και στη συνέχεια να αναστείλουν την εναπόθεση Zn. Οι μορφολογίες των κοιτασμάτων Zn βελτιώθηκαν με τη χρήση προσθέτων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα χωρίς πρόσθετα, παρουσιάζοντας σημαντικές μειώσεις στη τραχύτητα των μεμβρανών. Επιπλέον σε άλλη σχετική έρευνα, αναφέρεται ότι η προσθήκη DMS^o προσδίδει πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στην επικάλυψη. Ωστόσο, προέκυψε μείωση στην απόδοση ρεύματος της εναπόθεσης κατά τη χρήση αυτών των προσθηκών, ειδικά με το NA (nicotinic acid) [23,24].



Σχήμα 10: Οπτικές φωτογραφίες και εικόνες SEM με δείγματα διατομής μετά από ηλεκτροαπόθεση από συστήματα αιθαλίνης που περιέχουν 0,4 M ZnCl₂ χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα πρόσθετα: α) χωρίς πρόσθετα (β) 0,05 M NA (γ) 0,2 M BA και (δ) 0,03 M BQ. (Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους 80° C για 2 ώρες σε ένα ηλεκτρόδιο Cu με εφαρμοσμένη πυκνότητα ρεύματος 3,3 mA cm⁻²) [24]

4.7 Ο Άργυρος

Ο άργυρος, γνωστός και ως ασήμι, είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο Ag (από το λατινικό *argentum*) και ατομικό αριθμό 47. Ένα μαλακό, λευκό, γυαλιστερό μέταλλο μετάπτωσης, εμφανίζει την υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική αγωγιμότητα και ανακλαστικότητα από οποιοδήποτε μέταλλο. Το μέταλλο βρίσκεται στον φλοιό της Γης στην καθαρή, ελεύθερη στοιχειακή μορφή («εγγενές ασήμι»), ως κράμα με χρυσό και άλλα μέταλλα και σε ορυκτά όπως ο αργεντίτης και ο χλωραργυρίτης. Το μεγαλύτερο μέρος του άργυρου παράγεται ως υποπροϊόν της διύλισης χαλκού, χρυσού, μολύβδου και ψευδαργύρου. Το ασήμι έχει εκτιμηθεί από καιρό ως πολύτιμο μέταλλο. Χρησιμοποιείται σε πολλά νομίσματα, μερικές φορές παράλληλα με τον χρυσό: ενώ είναι πιο άφθονο από τον χρυσό, είναι πολύ λιγότερο άφθονο ως εγγενές μέταλλο. Εκτός από το νόμισμα και επενδυτικό μέσο (κέρματα και ράβδοι), το ασήμι χρησιμοποιείται σε ηλιακούς συλλέκτες, φιλτράρισμα νερού, κοσμήματα, στολίδια, επιτραπέζια σκεύη και σκεύη υψηλής αξίας (εξ ου και ο όρος "ασημικά"), σε ηλεκτρικές επαφές και αγωγούς, σε εξειδικευμένους καθρέφτες, επιστρώσεις παραθύρων, στην κατάλυση χημικών αντιδράσεων, ως χρωστική σε βιτρό και σε εξειδικευμένα είδη ζαχαροπλαστικής. Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται σε φιλμ φωτογραφιών και ακτίνων X. Αραιά διαλύματα νιτρικού αργύρου και άλλων ενώσεων αργύρου χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά και μικροβιοκτόνα (ολιγοδυναμική επίδραση), προστίθενται σε επιδέσμους, επιδέσμους τραυμάτων, καθετήρες και άλλα ιατρικά εργαλεία [26].

4.7.1 Ηλεκτροαπόθεση Άργυρου με Χρήση DES

Οι επικαλύψεις αργύρου είναι από τα πιο χρησιμοποιούμενες σε βιομηχανική κλίμακα σε πεδία που ανήκουν στην ηλεκτρονική, την ηλεκτρική μηχανική, αεροναυπηγική, καθώς και στη βιομηχανία τροφίμων ή στον καλλιτεχνικό σχεδιασμό κοσμημάτων και αντικειμένων τέχνης. Παραδοσιακά, τα στρώματα Ag λαμβάνονται είτε ηλεκτροχημικά με χρήση κυανίου υδατικούς ηλεκτρολύτες ή χημικά από πολύ πυκνό υδατικά διαλύματα HNO_3 . Τα στρώματα Ag εφαρμόζονται κυρίως σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (PCB) για την αποφυγή της υποβάθμισης του εκτεθειμένου Cu (που συνήθως εμφανίζεται σε αρκετούς μήνες), πριν από την τελική συναρμολόγηση των ηλεκτρονικών συσκευών. Το ασήμι ως μέταλλο έχει επίσης υψηλή διαλυτότητα στις ροές συγκόλλησης με βάση τον κασσίτερο ή τα κράματα κασσίτερου-μόλυβδου. Ωστόσο, οι συνθήκες επίστρωσης σε υδατικά διαλύματα απαιτούν τη χρήση ισχυρών ανόργανων οξέων που προκαλούν χημική προσβολή των ιχνών Cu. Αυτό είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα στην εφαρμογή αυτής της διαδικασίας στην ηλεκτρονική βιομηχανία. Επομένως το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην έρευνα της δυνατότητας χρήσης εναλλακτικών διαλυτών, όπως ιοντικά υγρά και βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες DES [27].

Η χρήση μίγματος χλωριούχου χολίνης με αιθυλενογλυκόλη σε μοριακή αναλογία 1:2 έδωσε σαν αποτέλεσμα συμπαγείς και ομοιόμορφες επιστρώσεις με αυξημένη φωτεινότητα και καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα, τόσο στους 30° C όσο και στους 40° C, για συγκεντρώσεις AgCl 0,03M και 0,07M. Επομένως, αν και η διαδικασία

χαρακτηρίζεται από χαμηλό ρυθμό μεταφοράς μάζας προς το υπόστρωμα, δίνει πολύ καλή ποιότητα επιστρώσεων αργύρου[27]. Επιπλέον υπάρχουν και αναφορές για την επίστρωση ασημιού σε υποστρώματα χαλκού χωρίς την εφαρμογή ρεύματος (galvanic deposition). Αυτό συμβαίνει καθώς, η αναγωγή του Ag^+ στο μείγμα DES καθορίζεται από τη διαφορά στο δυναμικό οξειδοαναγωγής τους σε σχέση με αυτό του ιόντος $Cu(I)$. Οι αποθέσεις είναι δυνατές από το σύστημα DES, επειδή το κοίτασμα είναι πορώδες και το Cu^+ μπορεί να διαχυθεί μακριά από την επιφάνεια του υποστρώματος, το οποίο διευκολύνεται από πόρους και κανάλια στο κοίτασμα Ag . Αυτό έχει επαληθευτεί χρησιμοποιώντας τόσο τεχνικές απεικόνισης SEM και AFM όσο και μελέτες QCM. Η πρόσφυση του κοιτάσματος Ag είναι επαρκής για την αποφυγή διάβρωσης του υποκείμενου υποστρώματος Cu και η προκαταρκτική δοκιμή συγκόλλησης σε τεμάχια πλακέτας τυπωμένου κυκλώματος (PCB) ήταν επιτυχής. Έχουν υπάρξει ηλεκτρικές αποθέσεις αργύρου έως και πολλών μικρών που λαμβάνεται με εμβάπτιση σε ιοντικά υγρά χωρίς τη χρήση ισχυρών καταλύτων ανόργανων οξέων [28-30].

4.8 Συμπεράσματα

Μετά από προσεκτική μελέτη και ανάλυση της βιβλιογραφίας που είναι διαθέσιμη για τη χρήση των DES ως διαλύτης σε εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων, είμαστε σε θέση να κρίνουμε ότι σε εργαστηριακό επίπεδο, η χρήση τους είναι ελπιδοφόρα καθώς απο τη μία δεν παρουσιάζουν τον σύνθετο χειρισμό και τα μειονεκτήματα των υδατικών διαλυμάτων και από την άλλη είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές ηλεκτρολυτικής επικάλυψης, οι οποίες είναι αδύνατες με υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, η έρευνα των εν λόγω διαλυμάτων είναι ακόμα σε αρχικό στάδιο, και ακόμη και αν τα πρώτα ευρήματα είναι πολύ θετικά σε εργαστηριακό επίπεδο, δεν έχουν εφαρμοστεί ακόμα σε βιομηχανικό. Προς αυτή την κατεύθυνση, χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση των δυνατοτήτων των DES.

BIBΛIOΓPAΦIA 4ou KEΦAΛAIOY

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium>
- [2] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3550; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3428
- [3] S. Zein, El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres: «Electrodeposition of Nano- and Microcrystalline Aluminium in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids», *Chemphyschem* 2006 Jul 177(7):1535-43 (2006)
- [4] S. Zein El Abedin , E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres : «Additive free electrodeposition of nanocrystalline aluminium in a water and air stable ionic liquid», *Electrochemistry Communications*, Volume 7, Issue 11, (2005)
- [5] Thanh-Cong Huynh, Quang P. D. Dao, Thanh-Ngoc Truong, Ngoc-Giang Doan, Son-Lam Ho : «Electrodeposition of Aluminum on Cathodes in Ionic Liquid Based Choline Chloride/Urea/ $AlCl_3$ », *Environment and Pollution Vol. 3, No. 4; 2014* (2014)
- [6] E. Rodriguez-Clemente, Tu Le Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejia-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-Gonzalez, M. T. Ramirez-Silva, M. Palomar-Pardave : «Aluminum Electrochemical Nucleation and Growth onto a Glassy Carbon Electrode from a Deep Eutectic Solvent», *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 166, Number 1 (2019)
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Copper>
- [8] Andrew P. Abbott, Khalid El Ttaib, Gero Frisch, Katy J. McKenzie, Karl S. Ryder: «Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 4269-4277 (2009)
- [9] Roberto Bernasconi, Mandana Zebarjadi, Luca Magagnin: «Copper electrodeposition from a chloride free deep eutectic solvent», *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 758, 1 December 2015, Pages 163-169 (2015)
- [10] <https://en.wikipedia.org/wiki/Iron>
- [11] Mallory A. Miller, Jesse S. Wainright and Robert F. Savinell: «Iron Electrodeposition in a Deep Eutectic Solvent for Flow Batteries», *J. Electrochem. Soc.* 164 A796 (2017)
- [12] Gabriele Panzeri, Alessandra Accogli, Eugenio Gibertini, Christian Rinaldi, Luca Nobili, Luca Magagnin: «Electrodeposition of high-purity nanostructured iron films from Fe(II) and

Fe(III) non-aqueous solutions based on ethylene glycol», *Electrochimica Acta* Volume 271, 1 May 2018, Pages 576-581 (2018)

[13] Tu Le Manh et al 2018 *J. Electrochem. Soc.* 165 D808, 2018

[14] 13. R. Bock and S.-E. Wulf, " *Trans. Inst. Met. Finish.*, 87(1), 28 (2009).

[15] <https://en.wikipedia.org/wiki/Palladium>

[16] G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf and T. Lampke: «Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical–chemical characterisation of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits», *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, Volume 91, 2013 - Issue 3 (2013)

[17] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, * M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, and M. Palomar-Pardave: «Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline)», *J. Phys. Chem. B* 2020, 124, 19, 3973–3983 (2020)

[18] Reinhard Bock, Gloria Lanzinger, Renate Freudenberger, Thomas Mehner, Daniela Nickel, Ingolf Scharf, Thomas Lampk: «Effect of additive and current mode on surface morphology of palladium films from a non-aqueous deep eutectic solution (DES)» *Journal of Applied Electrochemistry* volume 43, pages1207–1216 (2013)

[19] I. E. Espino-López et al «Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298 K and Their Catalytic Performance toward Formic Acid Oxidation» 2019 *J. Electrochem. Soc.* 166 D320 (2019)

[20] <https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc>

[21]L. Vieira, R. Schennach,B. Gollas: «The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents» *Electrochimica Acta*, Volume 197,2016,Pages 344-352 (2016)

[22] M. Starykevich, A.N. Salak, D.K. Ivanou, A.D. Lisenkov, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira: «Electrochemical deposition of zinc from deep eutectic solvent on barrier alumina layers», *Electrochimica Acta* Volume 170, 10 July 2015, Pages 284-291 (2015)

[23] Nuno M. Pereira, Carlos M. Pereira, João P. Araújo, A. Fernando Silva: «Zinc Electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic additives», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 801, 15 September 2017, Pages 545-551 (2017)

[24]Hasan F. Alesary, Salih Cihangir, Andrew D. Ballantyne, Robert C. Harris, David P. Weston, Andrew P. Abbott , Karl S. Ryder: «Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent», *Electrochimica Acta* Volume 304, 1 May 2019, Pages 118-130 (2019)

[25]L. Vieira, A. H. Whitehead, B. Gollas: «Mechanistic Studies of Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Electrolytes », Journal of The Electrochemical Society, Volume 161, Number 1 (2015)

[26] <https://en.wikipedia.org/wiki/Silver>

[27]Andreea Florea, Aurora Petica, Liana Anicai, Teodor Visan: «Preliminary Studies Of Silver Coatings Formation From Choline Chloride Based Ionic Liquids», U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 72, Iss. 2, 2010 (2010)

[28]Natalia G., Sousa, Camila, P. Sousa, Othon, S. Campos, Pedro de Lima-NetoAdriana, N. Correia: «One-step preparation of silver electrodeposits from non-aqueous solvents», Journal of Molecular Liquids Volume 288, 15 August 2019, 111091 (2019)

[29]Ana T.S.C. Brandao, Sabrina Rosoiu, Renata Costa, Oana Andreea Lazar, A. Fernando Silva, Liana Anicai, Carlos M. Pereira, Marius Enachescu: «Characterization and electrochemical studies of MWCNTs decorated with Ag nanoparticles through pulse reversed current electrodeposition using a deep eutectic solvent for energy storage applications», Journal of Materials Research and Technology Volume 15, November–December 2021, Pages 342-359 (2021)

[30]Andrew P. Abbott, Jason Griffith, Satvinder Nandhra, Cecil O'Connor, Stella Postlethwaite, Karl S. Ryder, Emma L. Smith: «Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid», Surface and Coatings Technology Volume 202, Issue 10, 15 February 2008, Pages 2033-2039 (2007)

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

5.1 Εισαγωγή

Η απόδοση των υλικών και των μετάλλων μπορεί να επεκταθεί και να ανασχηματισθεί βάσει των επιθυμητων ιδιοτήτων που απαιτούνται σε κάθε εφαρμογή με τη διαδικασία της κραμμάτωσης, δηλαδή τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων διαφορετικών μετάλλων προς παραγωγή νέου καταλλήλου υλικού.

Κράμα ονομάζεται κάθε μεταλλικό μίγμα με κυρίαρχο συστατικό ένα μεταλλικό στοιχείο το οποίο βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση και ονομάζεται «μήτρα», ενώ τα υπόλοιπα μπορεί να είναι επίσης μέταλλα ή και αμέταλλα. Στόχος της κραμμάτωσης είναι να αποδοθούν στο υλικό επιθυμητές ιδιότητες, όπως αντοχή στη διάβρωση, αυξημένη μηχανική αντοχή, μείωση βάρους κ.α. Αυτά επιτυγχάνονται με μηχανισμούς όπως η κατακρίμνιση φάσεων, η σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος, εκλέπτυνση κόκκου κ.α.[1]

Έχει αποδειχθεί ότι όσον αφορά τις τεχνικές επιμετάλλωσης, η χρήση κραμάτων αντί για εναπόθεση καθαρών μετάλλων, παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες, καθώς οι επικαλύψεις αυτές, εν τέλει προσδίδουν στην τελική επιφάνεια, ακόμα καλύτερες μηχανικές, αντιδιαβρωτικές και φυσικοχημικές ιδιότητες. Όπως και στην περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης καθαρών μετάλλων σε υποστρώματα μετάλλου, έτσι και εδώ τα ηλεκτρολυτικά λουτρά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι κατά κόρον υδατικά. Ωστόσο, την τελευταία δεκαετία, έχει δημοσιευτεί πληθώρα ερευνών, οι οποίες έχουν σκοπό να εξετάσουν τη χρήση εναλλακτικών διαλυτών (ιοντικοί και βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες) έτσι ώστε να αξιολογηθεί εάν είναι μία βιώσιμη εναλλακτική, η οποία θα ξεπεράσει τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα υδατικά διαλύματα και έχουμε αναφέρει επανειλημμένα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής.

5.2 Κράματα Νικελίου

Το νικέλιο και οι επικαλύψεις κραμάτων του είναι πολύ ελκυστικές για τις εφαρμογές τους σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς λόγω της αντιδιαβρωτικής τους δράσης και των χαρακτηριστικών μαγνητικών, ηλεκτρικών ή μηχανικών ιδιοτήτων τους ως συνάρτηση της

δομής και του στοιχείου που ενσωματώνεται στο κράμα. Τα πιο συνηθισμένα κράματα νικελίου σε εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης είναι επιγραμματικά:

1. **Ni-Co**: έχει ευρεία χρήση σε εφαρμογές ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης λόγω της καλής του αντοχής στη διάβρωση και τη φθορά, καθώς και της υψηλής μηχανικής αντοχής, της μέτριας θερμικής αγωγιμότητας και τις εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές και μαγνητικές ιδιότητες του [2].

2. **Ni-P**: Τα κράματα νικελίου-φωσφόρου (Ni-P) έχουν λάβει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των λειτουργικών τους ιδιοτήτων. Οι επικαλύψεις Ni-P παρουσιάζουν καλή αντοχή στη διάβρωση και τη φθορά. Η υψηλή σκληρότητα και η εξαιρετική μηχανική ικανότητα αυτού του υλικού το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές όπως η κατασκευή μεγάλων οπτικών και άλλων εξαρτημάτων υψηλής ακρίβειας. Επιπλέον, το Ni-P είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ως φράγμα διάχυσης και ως υπόστρωμα για επιχρυσωμένα εξαρτήματα, που επιτρέπει τη δραστική μείωση του πάχους του στρώματος χρυσού. Πρόσθετες τεχνολογικές εφαρμογές επικαλύψεων Ni-P περιλαμβάνουν τη χρήση τους ως καταλυτικές επικαλύψεις για αντιδράσεις εξέλιξης υδρογόνου, ως αντιστάσεις λεπτής μεμβράνης και υποστρώματα μαγνητικών δίσκων λεπτής μεμβράνης, σε εφαρμογές μικρογαλβανικών [15] και για διακοσμητικές εφαρμογές στις βιομηχανίες αυτοκινήτων [3].

3. **Ni-Sn**: Το κράμα κασσίτερου-νικελίου έχει σημαντική αντοχή στη διάβρωση, τη φθορά και την τριβή. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, η ηλεκτροαπόθεση κράματος Ni-Sn αντιπροσωπεύει ένα καλό υποκατάστατο των επικαλύψεων χρωμίου. Επίσης, η χρήση ενός στρώματος κράματος Ni-Sn μεταξύ εναποθέσεων χαλκού και χρυσού κατά την κατασκευή πλακών τυπωμένων κυκλωμάτων αύξησε την αντοχή τους στη φθορά [4].

4. **Ni-Mo**: Το κράμα Ni-Mo είναι γνωστό για τη χρήση του ως υλικό καθόδου για την αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου (HER) με ηλεκτρόλυση νερού. Επίσης, οι επιστρώσεις από κράμα Ni-Mo που έχουν εναποτεθεί ηλεκτρολυτικά παρουσιάζουν καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, μηχανική και θερμική σταθερότητα [5].

Εκτός των αναφερθέντων κραμάτων νικελίου, προφανώς υπάρχουν και άλλα τα οποία έχουν χρήση σε εφαρμογές επιμετάλλωσης όπως τα Fe-Ni και Ni-Cr και Fe-Ni-Cr και άλλα.

5.2.1 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-Co με Χρήση DES

Το κράμα Νικελίου-Κοβαλτίου συνήθως παρασκευάζεται μέσω ηλεκτροχημικής αναγωγής, μηχανικής κραματοποίησης, διαδικασία έκπλυσης και μεθόδου sol-gel. Στη βιομηχανική παραγωγή, το κράμα Ni-Co παρασκευάζεται κυρίως με ηλεκτροαπόθεση. Κατά την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-Co, ωστόσο, παρουσιάζεται σοβαρή εξέλιξη υδρογόνου, η οποία οδηγεί στην ευθραυστότητα της επικάλυψης (hydrogen embrittlement). Λόγω της εξέλιξης του υδρογόνου, η μετεπεξεργασία του ηλεκτρολύτη καθίσταται απαραίτητη, κάτι που πιθανώς να οδηγήσει σε δευτερογενή ρύπανση. Ως αποτέλεσμα, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες με στόχο την επίλυση του παραπάνω προβλήματος. Αυτές περιλαμβάνουν τη

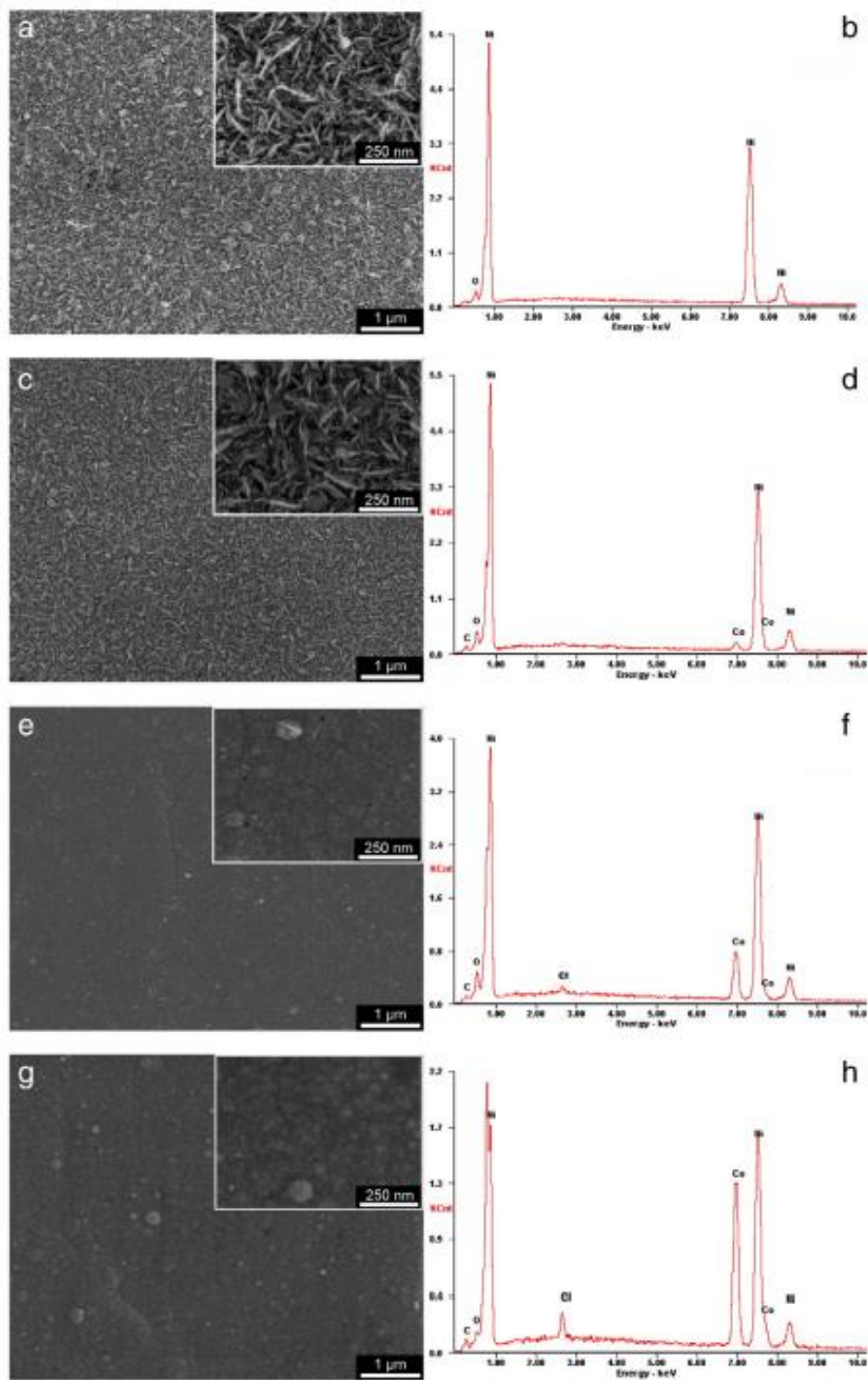
χρήση εναλλακτικών διαλυτών στα ηλεκτρολυτικά λουτρά, όπως ιοντικά υγρά και βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες.

Σε αυτή την κατεύθυνση, χλωριούχος χολίνη ξηράνθηκε στους 80°C για 12 ώρες υπό κενό και ύστερα αναμείχθηκε με αιθυλενογλυκόλη υπό ανάδευση σε μοριακή αναλογία 1:2 στους 70 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα άχρωμο διαφανές υγρό. Στο μίγμα $\text{ChCl}\cdot 2\text{EG}$ διαλύθηκαν 1,0 mol/L $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0,2 mol/L $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Αφού το μίγμα αναδεύτηκε στους 70 °C για 2 ώρες, τα άλατα διαλύθηκαν παρασκευάζοντας έτσι έναν πράσινο ηλεκτρολύτη. Η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης διενεργήθηκε σε ένα εύρος εφαρμοζόμενης τάσης από -0,8V έως 1,1V. Η ανάλυση EDS έδειξε ότι η εφαρμοζόμενη τάση επηρεάζει καθοριστικά το ποσοστό κατά βάρος το οποίο προκύπτει στην τελική εναπόθεση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 [6].

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ανάλυσης EDS για διαφορετικές τάσεις

Deposition potential <i>E</i> /vs Ag (V)	Co mass fraction in EDS (wt %)	Ni mass fraction in EDS (wt %)
-0.8	2.94	97.06
-0.9	6.98	93.02
-1.0	11.56	88.44
-1.1	4.79	95.21

Αυτή είναι μία σημαντική πληροφορία, καθώς οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του κράματος Ni-Co, προκύπτουν από το περιεχόμενο κοβαλτίου στην τελική επικάλυψη και επομένως, αποδεικνύεται ότι σε εφαρμογή δυναμικού -1V, έχουμε την επικάλυψη με τις καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες[7]. Όσον αφορά τη μορφολογία της προκύπτουσας επικάλυψης, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε θερμοκρασία δωματίου και σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου, προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Co τόσο μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας, και βελτιώνεται το σχήμα των κόκκων. Μάλιστα, για 40% w/w Co στο διάλυμα, λαμβάνουμε μορφολογία επικάλυψης αντίστοιχη με αυτή που προέκυψε στο πείραμα του Abbot κατά το οποίο πρόσθεσε στιλβωτικά πρόσθετα στο διάλυμα[8]. Όλα τα παραπάνω, είναι ευδιάκριτα στο Σχήμα 1.

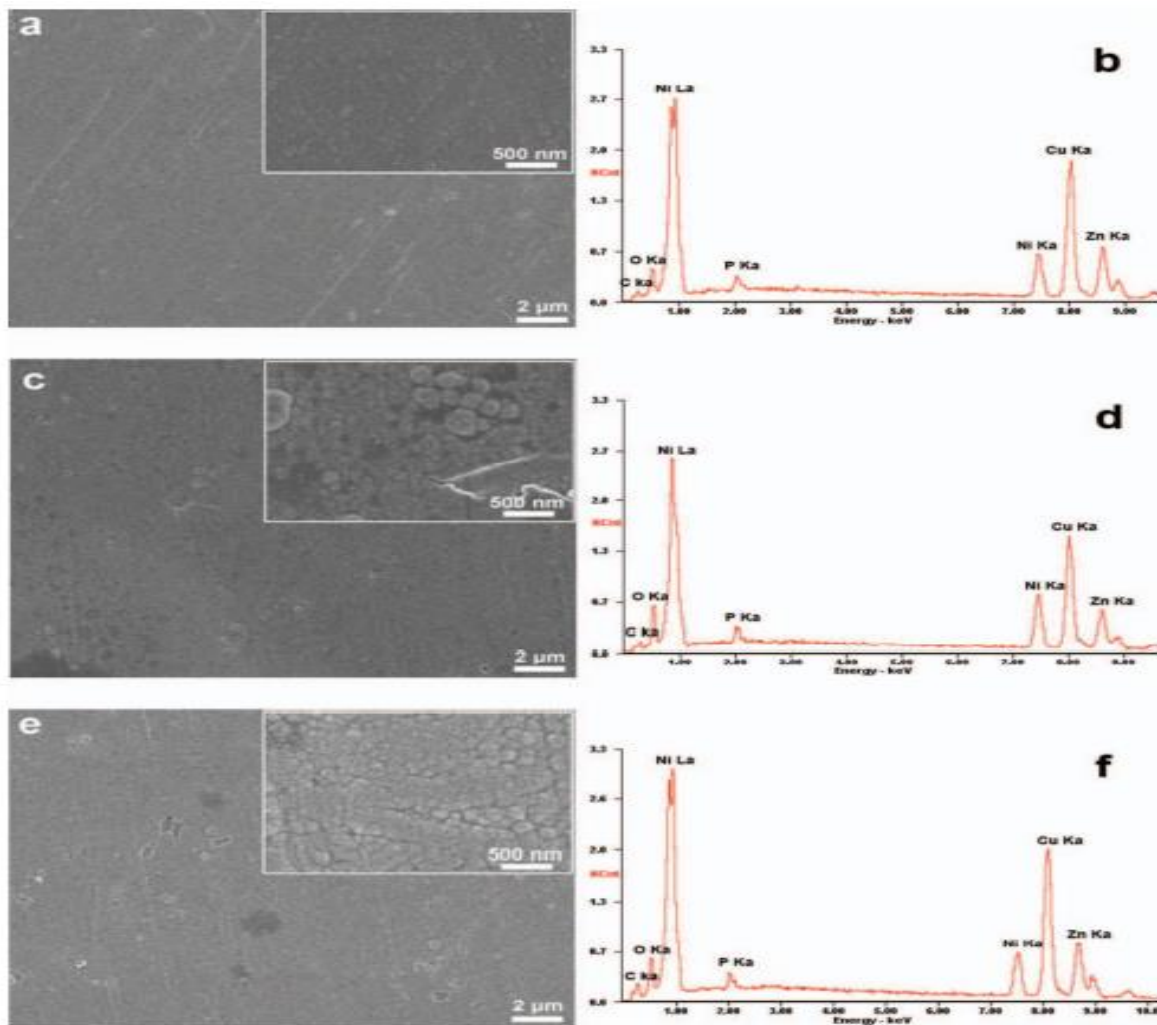


Σχήμα 1: Μορφολογίες επιφανειών και αντίστοιχες αναλύσεις EDS των ηλεκτρονικών φιλμ Ni και κράματος Ni-Co. a-b: Ni; c-d: Ni-4 wt.%Co; e-f: Ni-18 wt.%Co και g-h: Ni-40 wt.%Co, όπου ένδετα είναι οι αντίστοιχες εικόνες SEM με υψηλή μεγέθυνση [6].

5.2.2 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-P με Χρήση DES

Η παραδοσιακή επιμετάλλωση Ni-P βασίζεται σε υδατικό διαλύματα που έχουν υψηλή διαλυτότητα για ηλεκτρολύτες και άλατα μετάλλων. Ωστόσο, τα αλκαλικά διαλύματα ή τα διαλύματα επίστρωσης Ni-P με βάση το οξύ που χρησιμοποιούνται γενικότερα, φαίνεται να είναι διαβρωτικά και να παρουσιάζουν μειονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένων των τοξικών ρευστών και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα περισσότερα IL είναι λιγότερο διαβρωτικά και θεωρούνται κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις για πολλά λουτρά με δηλητηριώδη επιμετάλλωση.

Για να διερευνηθούν οι δυνατότητες του συστήματος Ni-P σε βαθέως ευτηκτικό διαλύτη DES, 3 λουτρά δημιουργήθηκαν με βάση την αιθαλίνη (ChCl-2EG), προσθέτοντας 0,05, 0,10 και 0,15 M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε το λουτρό επιμετάλλωσης Ni, τα οποία λόγω συντομίας θα αναφέρονται ως 0,05P-0,3Ni, 0,10P-0,3Ni και 0,15P-0,3Ni, αντίστοιχα. Μετά από ηλεκτροαπόθεση σε θερμοκρασία δωματίου και ηλεκτρόδιο εργασίας από κράμα Cu-Zn τα αποτελέσματα, οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα: η πυρήνωση και η ανάπτυξη επικαλύψεων κράματος Ni και Ni-P σε ηλεκτροδία Pt από ηλεκτρολύτες με βάση την αιθαλίνη διερευνήθηκε με τη τεχνική της χρονοαμπερομετρίας και τα αποτελέσματα έδειξαν στιγμιαία πυρήνωση και τρισδιάστατη ανάπτυξη υπό διάχυση έλεγχο. Οι παρατηρήσεις SEM δείχνουν ότι το δυναμικό εναπόθεσης και ο χρόνος έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στην επιφανειακή μορφολογία των αποθέσεων. Η ανάλυση XRD δείχνει ότι η δομή των κοιτασμάτων Ni-P μετατρέπεται από κρυσταλλική δομή σε άμορφη καθώς η περιεκτικότητα σε φώσφορο στην επίστρωση αυξάνεται (Σχήμα 2). Οι μετρήσεις ποτενσιοδυναμικής πόλωσης δείχνουν ότι οι επικαλύψεις κραμάτων Ni-P παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στη διάβρωση σε σύγκριση με την επίστρωση καθαρού Ni από τον ηλεκτρολύτη με βάση την αιθαλίνη [8].

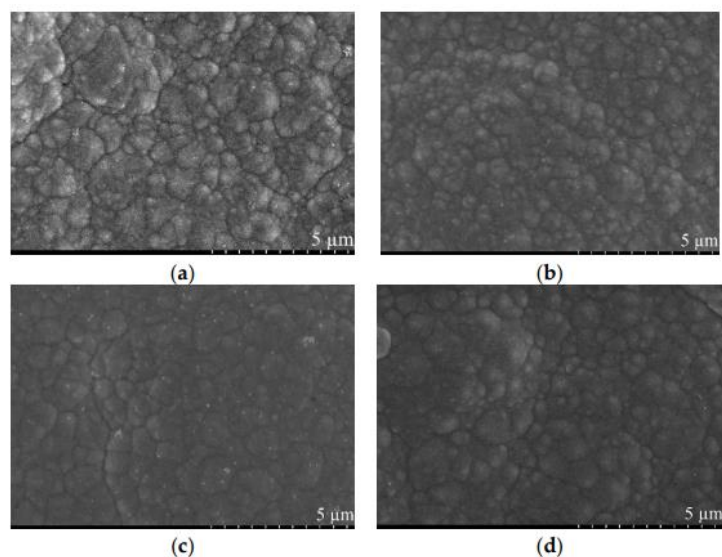


Σχήμα 2: Μορφολογίες επιφανειών και αντίστοιχες αναλύσεις EDS των επιστρώσεων από κράμα Ni-P που έχουν εναποτεθεί ηλεκτρολυτικά. (a–b): Ni–7,4 wt% P; (c–d): Ni–7,8 wt% P; (e–f): Ni–8,1 wt% P. Τα ένθετα είναι οι αντίστοιχες εικόνες SEM με υψηλή μεγέθυνση [8]

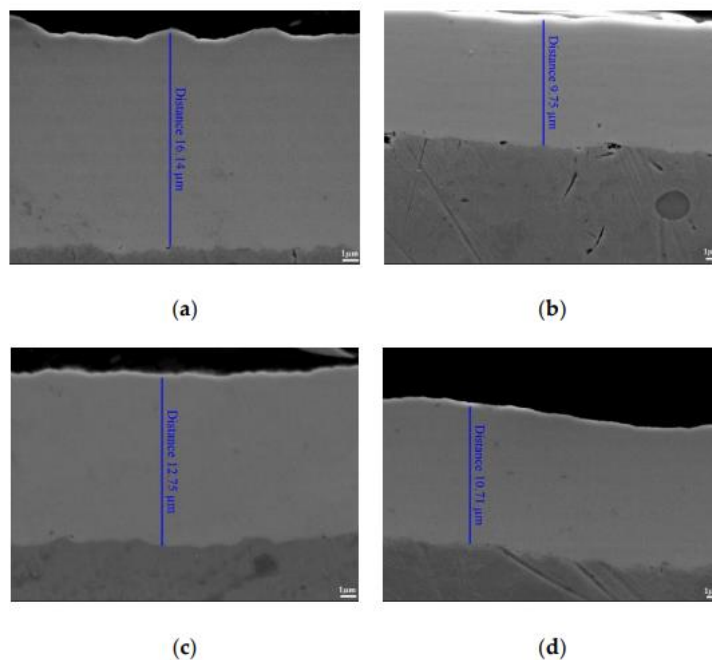
5.2.3 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-Sn με Χρήση DES

Ο κασσίτερος είναι ένα μαλακό μέταλλο που λιώνει εύκολα (σημείο τήξης 223 °C). Ωστόσο, το χαμηλό σημείο τήξης του το κάνει δύσκολο να χρησιμοποιηθεί στην καθαρή του κατάσταση. Όταν ο κασσίτερος συνδυάζεται με άλλα μέταλλα όπως το νικέλιο, τα κράματα που προκύπτουν είναι κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως χειρουργικά εργαλεία, ρολόγια, τυπωμένα κυκλώματα και ηλεκτρικές συνδέσεις, που αντιπροσωπεύουν μια εναλλακτική λύση στη διακόσμηση χρωμίου λόγω των καλών αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Πρόσφατα, έχουν διερευνηθεί ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η ηλεκτροαπόθεση των κραμάτων με βάση τον κασσίτερο από υδατικούς ηλεκτρολύτες περιορίζεται από την οξείδωση του Sn^{2+} σε Sn^{4+} στο λουτρό, ο οποίος οδηγεί σε αποσταθεροποίηση του διαλύματος ή απαιτεί τη χρήση παραγόντων συμπλοκοποίησης κυανίου. Η οξείδωση δισθενών προς τετρασθενή είδη κασσίτερου μπορεί να ελαχιστοποιηθεί σε μη υδατικούς ηλεκτρολύτες. Για την περαιτέρω διερεύνηση

αυτής της υπόθεσης μελετήθηκε η ηλεκτροαπόθεση του Ni-Sn σε διαφορετικές αναλογίες τόσο υπό σταθερό δυναμικό (DC), όσο και υπό παλμικό δυναμικό (PC) σε διάλυμα ChCl-2EG . Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που διενεργήθηκαν καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η σύνθεση των κραμάτων Ni-Sn παραμένει σχεδόν σταθερή, ανεξάρτητα από τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη και την πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόζεται. Επιπλέον, η χρήση συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης παλμικού ρεύματος οδηγεί σε μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη. Οι επικαλύψεις κράματος Ni-Sn που ελήφθησαν σε παλμικό ρεύμα παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με αυτές που λαμβάνονται στο DC. Οι επικαλύψεις που προέκυψαν από το κράμα Ni-Sn που διαλύθηκε στην αιθαλίνη παρουσίασαν καλή πρόσφυση, ομοιομορφία και γυαλιστερή μεταλλική εμφάνιση, ενώ αυτές που προέκυψαν από διάλυμα ρελίνης είχαν μαύρη εμφάνιση και αδύναμη πρόσφυση στην επιφάνεια [10-11].



Σχήμα 3: Εικόνες SEM στις επικαλύψεις που προέκυψαν από: a) σταθερό δυναμικό και b), c), d) παλλόμενο με διαφορετικές παραμέτρους [10]



Σχήμα 4: Εικόνες SEM από τομή των επικαλύψεων που προέκυψαν από: α) σταθερό δυναμικό και β), c), d) παλλόμενο με διαφορετικές παραμέτρους [10]

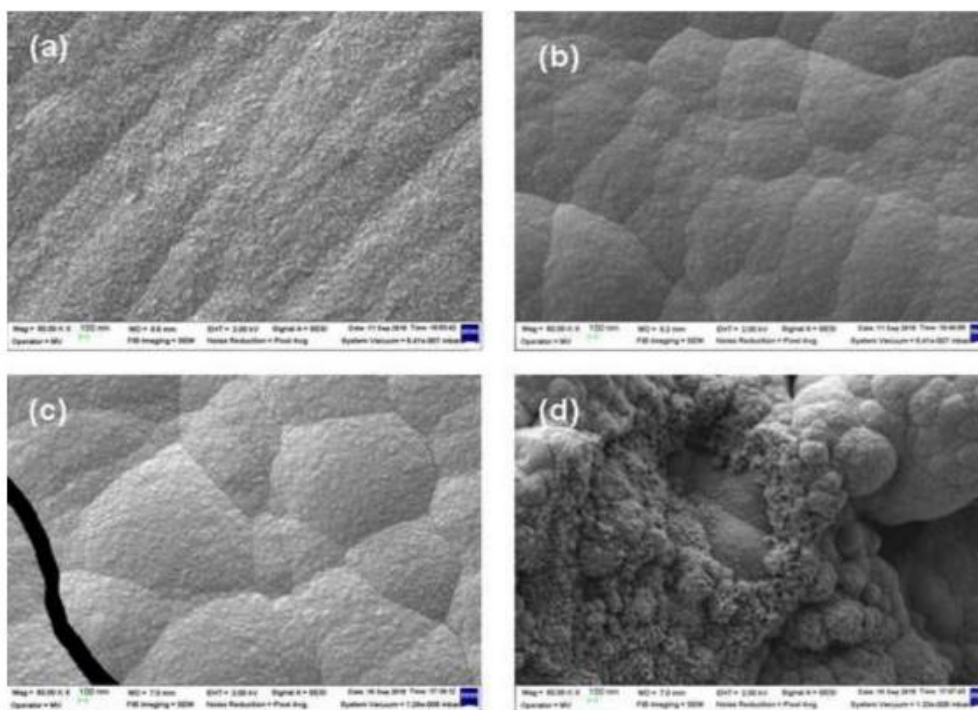
5.2.4 Ηλεκτρολυτική Απόθεση και Σύνθεση Κράματος Ni-Mo με Χρήση DES

Τα κράματα Ni-Mo μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους, μεταξύ των οποίων μεταλλουργία σκόνης και μηχανική κραμάτωση, πυροσυσσωμάτωση πλάσματος σπινθήρα (spark plasma sintering), επένδυση λέιζερ και ηλεκτροαπόθεση. Η ηλεκτροαπόθεση κραμάτων Ni-Mo σε υδατικά διαλύματα περιλαμβάνουν κυρίως τη χρήση ηλεκτρολυτών κιτρικών/αμμωνίας. Η προσθήκη αμμωνίας βρέθηκε ότι διευκολύνει την αύξηση στην απόδοση ρεύματος, ωστόσο, αυτό συσχετίστηκε επίσης με μείωση της περιεκτικότητας σε Mo εντός του κράματος. Ηλεκτρολύτες με βάση το πυροφωσφορικό έχουν επίσης εφαρμοστεί σε κράματα ηλεκτροαπόθεσης Ni-Mo. Αναφέρθηκε ότι μια αύξηση της συγκέντρωσης μόλυβδου στον ηλεκτρολύτη οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας σε Mo στα κράματα αλλά σε μείωση του ποσοστού εναπόθεσης. Επιπλέον, η μορφολογία των κοιτασμάτων έδειξε την παρουσία ρωγμών στην επιφάνεια λόγω του φαινομένου εξέλιξης του υδρογόνου. Η προσθήκη οργανικών προσθέτων βελτίωσε σημαντικά την τραχύτητα επιφάνειας και εξάλειψε τις ρωγμές στην επίστρωση, αλλά ακόμα και έτσι ο χειρισμός των υδατικών λουτρών για αυτή τη διεργασία είναι αρκετά περίπλοκος, και όπως προαναφέρθηκε τα λουτρά αυτά έχουν συνδεθεί με τοξικότητα. Επομένως, για να υπερβληθούν αυτά τα μειονεκτήματα μελετήθηκε η ηλεκτρολυτική επικάλυψη ηλεκτροδίων χαλκού από κράμα Ni-Mo με χρήση DES [11-12].

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν πειράματα, δημιουργήθηκε μίγμα χλωριούχου χολίνης (ChCl) και ουρίας με μοριακή αναλογία 1:2, στο οποίο προστέθηκε κιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0,7M και μετέπειτα διαλύθηκαν τα άλατα NiCl₂ και (NH₄)₆Mo₇O₂₄ σε συγκεντρώσεις από 0,21-0,42M και 0,016-0,032M αντίστοιχα. Οι συνθήκες της

ηλεκτροαπόθεσης που επιβλήθηκαν, χαρακτηρίζονται από πυκνότητα ρεύματος μεταξύ 10 και 140 mAcm^{-2} , θερμοκρασίες 40-60°C, και χρόνο ηλεκτροαπόθεσης μεταξύ 30 και 120 λεπτών με σκοπό να προσδιοριστούν οι συνθήκες και συγκεντρώσεις για τις οποίες λαμβάνουμε τις καλύτερες εναποθέσεις [12].

Το Σχήμα 5 δείχνει παραδείγματα των μορφολογιών του κράματος Ni-Mo για διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ρεύματος και της αναλογίας μάζας $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ στους ηλεκτρολύτες. Όπως φαίνεται σε αυτό το σχήμα, η μορφολογία της επιφάνειας εξαρτάται τόσο από το λόγο μάζας $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ όσο και από την πυκνότητα του ρεύματος. Γενικά, το κίττασμα κράματος Ni-Mo είναι αρκετά συμπαγές, με μία διατεταγμένη μορφολογία, που αποτελείται από πολύ λεπτά σωματίδια. Όταν ο λόγος μάζας $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ μειώθηκε (μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Mo στο ηλεκτρολύτη), τα όρια των κόκκων γίνονται πιο έντονα (Εικ. 7β) και έχουμε εμφάνιση μικρορωγμών κάτι το οποίο μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι διευκολύνεται και από υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Η αυξημένη συγκέντρωση Mo^{6+} στον ηλεκτρολύτη, φαίνεται να δημιουργεί τραχύτερες επιφάνειες.



Σχήμα 5: Μικρογραφίες SEM επιστρώσεων κράματος Ni-Mo από σύστημα ηλεκτροαπόθεσης ILC-NiMo στους 45°C για 60 λεπτά, σε διάφορες εφαρμοσμένες πυκνότητες ρεύματος και αναλογίες μάζας $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ στον ηλεκτρολύτη: (α) 42 mAcm^{-2} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+} = 1,15$; (β) 42 mAcm^{-2} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+} = 0,57$; (γ) 72 mAcm^{-2} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+} = 0,57$; (δ) 42 mAcm^{-2} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+} = 0,38$ [12]

5.3 Ηλεκτροαπόθεση Κράματος Zn-Sn με χρήση DES

Τα τελευταία χρόνια, η ηλεκτροαπόθεση κραμάτων ZnSn παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, λόγω της υψηλής αντοχής τους στη διάβρωση και της χρησιμότητας σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές όπως ηλεκτρονικά και μπαταρίες, σε αυτοκινητοβιομηχανίες και μια άλλη πιθανή εφαρμογή είναι η αεροδιαστημική βιομηχανία όπου η απουσία διάβρωσης είναι υψίστης σημασίας.

Ο Zn και τα κράματά του έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη αντοχής στη διάβρωση σε ενεργά μεταλλικά υποστρώματα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, με τα κράματα ZnSn να προσφέρουν μια μη τοξική εναλλακτική σε υλικά όπως το κάδμιο (τοξικό) και το νικέλιο (αλλεργιογόνα).

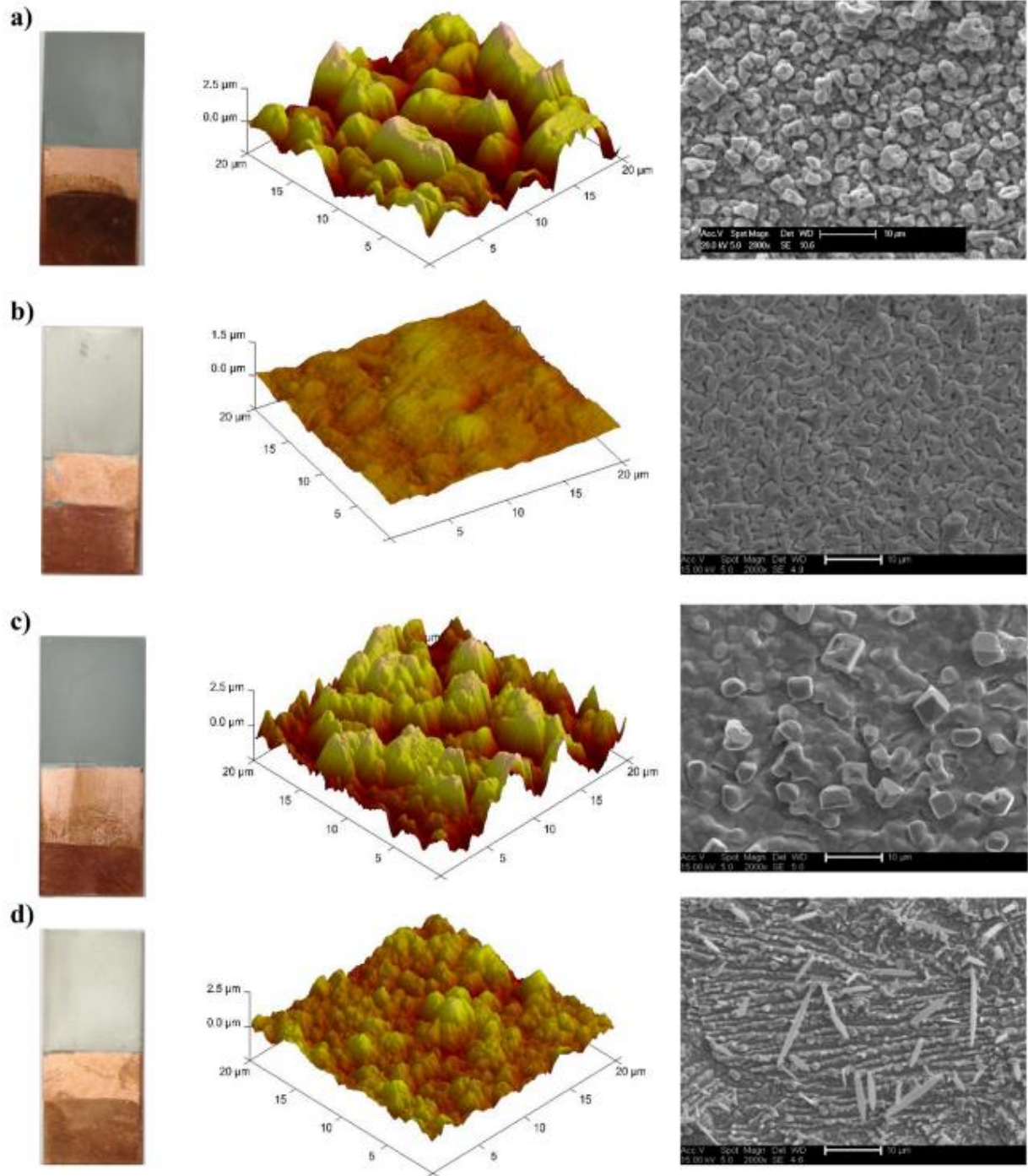
Κανονικά, ηλεκτροαπόθεση των κραμάτων ZnSn επιτυγχάνεται με χρήση υδατικού διαλύματος. Ωστόσο, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση από αυτό το μέσο είναι γενικά ανεπιθύμητη λόγω της έκλυσης υδρογόνου στην κάθοδο, η οποία μπορεί να επηρεάσει την απόδοση ρεύματος και άρα οι ιδιότητες οποιωνδήποτε επόμενων εναποθέσεων ZnSn. Τα υδατικά διαλύματα τείνουν επίσης να έχουν στενά περιθώρια δυναμικού, επομένως για όλους τους προαναφερόμενους λόγους η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και κραμάτων από υδατικούς ηλεκτρολύτες καθίσταται περιοριστική. Επιπλέον, οξέα, βάσεις και κυανιούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται στην πλειονότητα των υδατικών λουτρά επιμετάλλωσης Zn-Sn έχουν διάφορα μειονεκτήματα, όπως τοξικά λύματα ως παραπροϊόντα, ατμοσφαιρική ρύπανση και υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις[13-16].

Αν και το ενδιαφέρον για τους βαθύως ευτηκτικούς διαλύτες δημιουργήθηκε τα τελευταία 20 χρόνια, και οι μελέτες που έχουν δημοσιευτεί για τη χρήση τους σε εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης κραμάτων είναι περιορισμένες, όσον αφορά το Zn-Sn, υπάρχει ικανοποιητικός αριθμός δημοσιεύσεων προς επεξεργασία ούτως ώστε να κρίνουμε εάν είναι εφικτή η χρήση DES για την ηλεκτρολυτική επικάλυψη του.

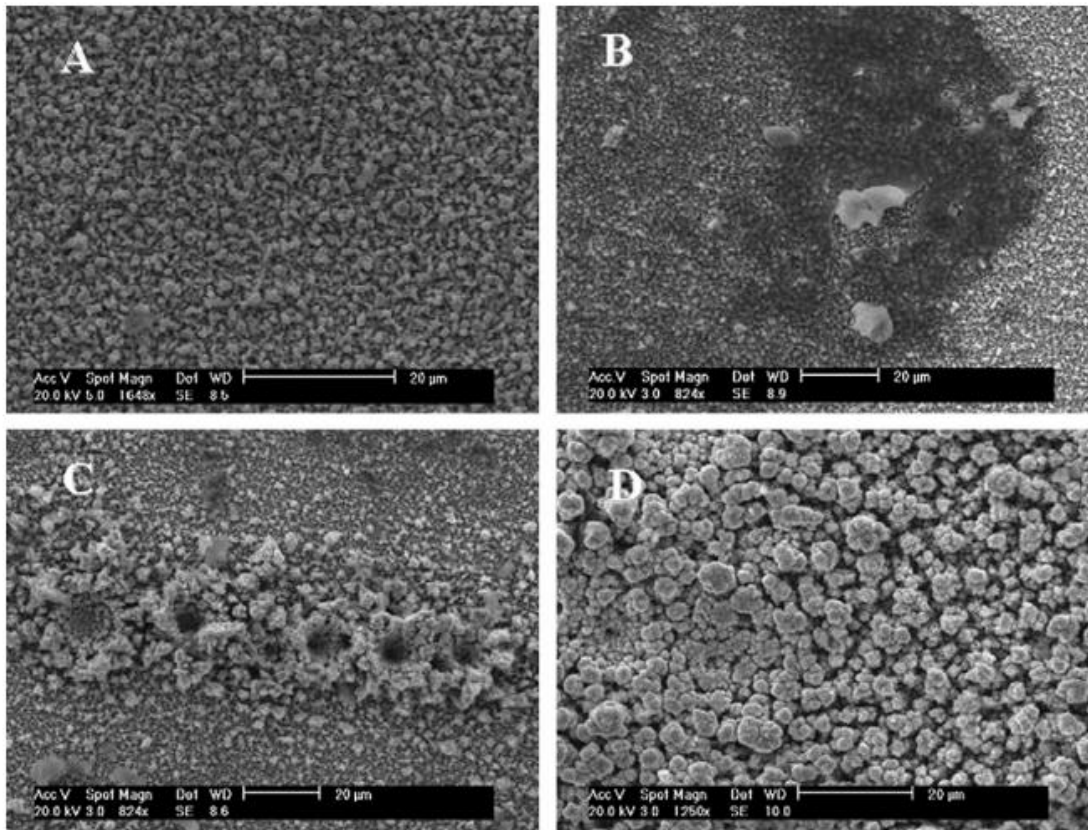
Έπειτα από διάλυση διαφορετικών αναλογιών αλάτων $ZnCl_2$ και $SnCl_2$ σε μίγμα αιθαλίνης (ChCl-2EG), χρήση διαφορετικών ειδών προσθέτων και επιβολή διαφορετικών τιμών δυναμικού προς ηλεκτροαπόθεση επιφανειών χαλκού, εξάγονται έπειτα από προσεκτική ερμηνεία των αναλύσεων που έγιναν τα εξής συμπεράσματα:

1. Η περιεκτικότητα σε Zn των ηλεκτροαπόθεσης μεμβρανών Zn-Sn αυξήθηκε καθώς η αναλογία ηλεκτρολύτη Zn (II)/Sn (II) και το δυναμικό ηλεκτροαπόθεσης αυξάνονται, δείχνοντας ότι η ηλεκτροαπόθεση Zn-Sn ο μηχανισμός είναι φυσιολογικός.
2. Η μορφολογία των κοιτασμάτων Zn-Sn που λαμβάνονται γίνεται λεία και συμπαγή με αύξηση του δυναμικού ηλεκτροαπόθεσης και της αναλογίας Zn (II)/Sn (II). Προσθήκη πρόσθετου EDTA στο ηλεκτρολύτη βελτίωσε πολύ τη μορφολογία των αποθέσεων.
3. Μελέτες ακτίνων X έδειξαν ότι τα φιλμ Zn-Sn υπάρχουν ως απλά μηχανικό μείγμα διακριτών φάσεων Zn και Sn.
4. Οι μελέτες διάβρωσης έδειξαν ότι κράματα Zn-Sn υψηλότερου Sn Το περιεχόμενο παρουσιάζει υψηλή αντοχή στη διάβρωση και εμφανίστηκαν όλα τα φιλμ μια παθητικοποιητική συμπεριφορά σε περιβάλλον 3,5 wt.% NaCl

5.μία λαμπερή επίστρωση ZnSn παράχθηκε όταν επιτεύχθηκε η διαδικασία από ηλεκτρολύτες που περιέχουν BA και NA. Οι επιπτώσεις αυτών των προσθέτων στο ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτρολύτη ZnSn έχει εξεταστεί, όπου βρέθηκε ότι τα BA και NA μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αναστέλλοντας στη συνέχεια την εναπόθεση Zn και Sn. Χλωριούχο αμμώνιο συντονισμένο με το είδος Zn, με αποτέλεσμα αρνητική μετατόπιση και μείωση του την ένταση της κορυφής μείωσης του Zn. Επιπλέον, η μορφολογία, η σύσταση, η πυρήνωση και η τραχύτητα των εναποθέσεων ZnSn επηρεάστηκαν σημαντικά όταν η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολύτες που περιέχει αυτά τα πρόσθετα.



Σχήμα 6: SEM/AFM του ZnSn που εναποτίθεται ηλεκτρονικά από αιθαλίνη που περιέχει 0,5 M ZnCl₂ και 0,05 M SnCl₂ παρουσία (α) χωρίς πρόσθετα, (β) 0,05 BA, (γ) 0,05 M NH₄Cl, και (δ) 0,05 NA. Όλες οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε υποστρώματα χαλκού στους 80 °C και σε πυκνότητα ρεύματος 3,8 mA cm⁻² για 1 ώρα [16]



Σχήμα 7: Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης που δείχνει διαφορετικές περιοχές ενός πλαισίου κυψέλης κύτους επικαλυμμένο με μια απόθεση κράματος που αναπτύχθηκε από το διάλυμα 0,5 M Zn:0,05 M Sn σε 1ChCl:2ουρία που περιέχει 3% κατά βάρος Al₂O₃ (φαινεται στο Σχ. 3) σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος για 30 λεπτά. A = 85 mA cm⁻²; B = 97 mA cm⁻² = 110; D = 148 mA cm⁻² [13]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] <https://www.eef.edu.gr/media/2561/technologia-ylikwn.pdf>
- [2] Abdossalam Karimzadeh, Mahmood Aliofkhazraei, Frank C. Walsh: «A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications», *Surface and Coatings Technology* Volume 372, 25 August 2019, Pages 463-498 (2019)
- [3] Anju M. Pillai, A. Rajendra & A. K. Sharma: «Electrodeposited nickel–phosphorous (Ni–P) alloy coating: an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions», *Journal of Coatings Technology and Research* volume 9, pages 785–797 (2012)
- [4] Liana Anicaia, Aurora Petica, Stefania Costovici, Paula Prioteasa, Teodor Visan: «Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior», *Electrochimica Acta* Volume 114, 30 December 2013, Pages 868-877 (2013)
- [5] Sandhya Shetty, M. Mohamed Jaffer Sadiq, D. Krishna Bhat, A. Chitharanjan Hegde: «Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis», *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 796, 1 July 2017, Pages 57-65 (2017)
- [6] Wenruo Li, Jianjun Hao, Shihui Mub, Wei Liu: «Electrochemical behavior and electrodeposition of Ni-Co alloy from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent», *Applied Surface Science* Volume 507, 30 March 2020, 144889 (2019)
- [7] Y.H. You, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu: «Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent», *Surface and Coatings Technology* Volume 206, Issue 17, 25 April 2012, Pages 3632-3638 (2012)
- [8] A.P. Abbott, K. El Ttaib, K.S. Ryder, E.L. Smith, *Trans. I. M. F.* 86 (2008) 234
- [9] Yihui You, Changdong Gu, z Xiuli Wang, and Jiangping Tu: «Electrochemical Synthesis and Characterization of Ni–P Alloy Coatings from Eutectic–Based Ionic Liquid», *J. Electrochem. Soc.* 159 D642 (2012)
- [10] Sabrina Patricia Rosoiu, Aida Ghiulnare Pantazi, Aurora Petica, Anca Cojocar, Stefania Costovici, Caterina Zanella, Teodor Visan, Liana Anicai and Marius Enachescu: «Comparative Study of Ni-Sn Alloys Electrodeposited from Choline Chloride-Based Ionic Liquids in Direct and Pulsed Current», *Coatings* 2019, 9(12), 801 (2019)
- [11] A. Florea, L. Anicai, S. Costovici, F. Golgovicic and T. Visan: «Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids – electrochemical synthesis and characterization», *Surface and Interface Analysis* 42(6-7):1271 - 1275 (2010)
- [12] Stefania Costovicia, Adrian-Cristian Maneab, Teodor Visan, Liana Anicai: «Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids», *Electrochimica Acta* Volume 207, 20 July 2016, Pages 97-111 (2015)

- [13] Andrew P. Abbott, Glen Capper, Katy J. McKenzie, Karl S. Ryder: «Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 599, Issue 2, 15 January 2007, Pages 288-294 (2006)
- [14] Nuno M. Pereira, Sonia Salomé, Carlos M. Pereira, A. Fernando Silva: «Zn–Sn electrodeposition from deep eutectic solvents containing EDTA, HEDTA, and Idranal VII», *Journal of Applied Electrochemistry* 42(8) (2012)
- [15] S. Fashu, C. D. Gu, J. L. Zhang, W. Q. Bai, X. L. Wang and J. P. Tu: «Electrodeposition and characterization of Zn–Sn alloy coatings from a deep eutectic solvent based on choline chloride for corrosion protection», *Surface and Interface Analysis*, Volume 47, Issue 3 March 2015, Pages 403-412 (2015)
- [16] Hasan F. Alesary, Hani K. Ismail, Nagham M. Shiltagh, Rawaa A. Alattar, Luma M. Ahmed, Mark J. Watkins, Karl S. Ryder: «Effects of additives on the electrodeposition of ZnSn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 874, 1 October 2020, 114517 (2020)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι βαθύς ευτηκτικοί διαλύτες έχουν τη δυνατότητα να διευρύνουν το πανόραμα των σύγχρονων τεχνικών ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης . Ωστόσο, η εφαρμογή τους στη μεγάλη κλίμακας παραγωγή υπόκειται στη πρόκληση του ανταγωνισμού με καθιερωμένες τεχνολογίες και βιομηχανικά συστήματα τα οποία δεν είναι πάντα εύκολο να προσαρμοστούν σε νέες τεχνικές. Όπως αποδεικνύεται από τα παραδείγματα που παρουσιάστηκαν, οι DES εγκαταλείπουν σιγά σιγά τα εργαστήρια για να προσεγγίσουν μια βιομηχανική χρήση. Οι επόμενες δεκαετίες θα είναι το χρονικό πλαίσιο αναφοράς για να καταλάβουμε εάν αυτοί οι ηλεκτρολύτες έχουν τη δυνατότητα να αντικαταστήσουν εξ ολοκλήρου τα υδατικά διαλύματα ως λουτρά στις εφαρμογές ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων και κραμάτων. Ήδη έχουν αρχίσει να εμφανίζονται πιλοτικά εργοστάσια τα οποία χρησιμοποιούν αποκλειστικά ιοντικά υγρά. Συνοψίζοντας, η ανασκόπηση της διαθέσιμης βιβλιογραφίας πάνω στα DES, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δίνουν εξ ίσου καλές και σε ορισμένες περιπτώσεις καλύτερες εναποθέσεις από τα υδατικά διαλύματα, και κατ' επέκταση περιμένουμε στις επόμενες δεκαετίες να τα δούμε να γίνονται αναπόσπαστο κομμάτι της βιομηχανίας.