



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

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ
ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΣΩΝ (2D) ΚΑΙ
ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ (1D)
ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ
ΤΟΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΛΕΝΗ ΡΟΣΟΛΥΜΟΥ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων-
Μεταλλουργός ΕΜΠ, MSc

Επίβλεψη: Παυλάτου Ευαγγελία, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΕΜΠ 2024



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCES
GENERAL CHEMISTRY LABORATORY

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF
TWO-DIMENSIONAL (2D) AND ONE-
DIMENSIONAL (1D) TIN-BASED
NANOSTRUCTURED MATERIALS**

DOCTORAL THESIS

ELENI ROSOLYMOU

Mining and Metallurgical Engineer of NTUA,
MSc

Supervision: Pavlatou Evangelia, Professor at NTUA

NTUA 2024

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

ΠΑΥΛΑΤΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ (*επιβλέπουσα*)

ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ ΑΝΤΩΝΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

Εξεταστική Επιτροπή:

ΔΕΤΣΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ ΑΝΤΩΝΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΚΑΡΤΣΩΝΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΑΠΘ, Τμήμα Χημείας

ΚΟΡΔΑΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΛΑΓΟΠΑΤΗ ΝΕΦΕΛΗ, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ, Τμήμα Ιατρικής, Σχολή
Επιστημών Υγείας

ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών
Μηχανικών

ΠΑΥΛΑΤΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

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

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας ΕΜΠ κ. Παυλάτου Ευαγγελίας και με συμβουλευτική επιτροπή αποτελούμενη από την κα Μουτσάτσου Αγγελική, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ και τον κ. Καραντώνη Αντώνη, Καθηγητή ΕΜΠ. Το ερευνητικό έργο υποστηρίχθηκε με τη χορήγηση υποτροφίας από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Ε.Μ.Π..

Η διεξαγωγή και η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας ήταν ένας προσωπικός αγώνας, αρωγός στον οποίο υπήρξε η συνδρομή και η υποστήριξη πολλών ανθρώπων που συνάντησα και θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. Ευαγγελία Παυλάτου. Η επιστημονική της γνώση σε συνδυασμό με την καθοδήγηση και υποστήριξη ήταν ανεκτίμητα στη διάρκεια όλης αυτής της πορείας. Την ευχαριστώ θερμά για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με την έρευνα με αμέριστη ελευθερία.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Αντώνη Καραντώνη, για την επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη του, την αφιέρωση πολύτιμου χρόνου και την αστείρευτη διάθεση για βοήθεια σε όλα τα στάδια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, και για τη συμμετοχή του στη Συμβουλευτική Επιτροπή.

Ευχαριστώ θερμά την ομότιμη καθηγήτρια κ. Μουτσάτσου Αγγελική, για την συνεργασία, την διάθεση για βοήθεια σε όλα τα στάδια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, και για τη συμμετοχή του στη Συμβουλευτική Επιτροπή.

Ευχαριστώ πολύ τους Καθηγητές ΕΜΠ κα Αναστασία Δέτση και κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην Εξεταστική Επιτροπή.

Ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Ιωάννη Καρτσωνάκη για την επιστημονική του καθοδήγηση και την βοήθεια που προσέφερε απρόσκοπτα καθ' όλη την διάρκεια των διδακτορικών μου σπουδών. Τον ευχαριστώ θερμά για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην Εξεταστική Επιτροπή.

Ευχαριστώ πολύ την Επίκουρη Καθηγήτρια Νεφέλη Λαγοπάτη για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην Εξεταστική Επιτροπή.

Στα πλαίσια του εκπαιδευτικού ευρωπαϊκού προγράμματος e-MINDS-είμαι ευγνώμων στην κ. Παυλάτου για αυτή την εμπειρία- ταξίδεψα πολύ, έμαθα πολλά νέα πράγματα και είχα την δυνατότητα να γνωρίσω και να συνεργαστώ με πολλούς επιστήμονες από το εξωτερικό. Το 2019 επισκέφτηκα το Istanbul Technical University στην Κωνσταντινούπολη και συνεργάστηκα με τον καθηγητή Mustafa Urgen. Απέραντο σεβασμό και ευγνωμοσύνη σε έναν άνθρωπο που με βοήθησε και με υποστήριξε σαν να ήμουν «δικό» του παιδί.

Ευχαριστώ θερμά την Στέλλα Σπανού, έναν υπέροχο άνθρωπο και επιστήμονα που με δίδαξε πάρα πολλά. Της είμαι ευγνώμων.

Ευχαριστώ τους επιστημονικούς υπεύθυνους της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, την Πηνελόπη Γύφτου, τον Πέτρο Σχοινά, τον Δημήτρη Βασιλακόπουλο, για την παρουσία τους, την βοήθεια τους, την υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον αγαπημένο φίλο Σταύρο Δεληγιάννη και στον καθηγητή Πέτρο Τσακίριδη για την πολύτιμη βοήθεια στις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Νικολίνα Χρονοπούλου, τη Μαριάννα Γάτου και τον Βασίλη Σκληρό για την βοήθεια τους στις μετρήσεις προφίλομέτρησης, φωτοκατάλυσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Ευχαριστώ θερμά τον Βασίλη Δρακόπουλο (ΙΤΕ) και την Χριστίνα Σκουλικίδου (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για την αρωγή τους στις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα στο πλαίσιο των διπλωματικών και μεταπτυχιακών τους εργασιών. Ήταν τιμή μου που με εμπιστεύτηκαν.

Ευχαριστώ πολύ τους συναδέλφους, ΥΔ και Διδάκτορες που πέρασαν από το Εργαστήριο Γενικής Χημείας όλα αυτά τα χρόνια. Σε αυτό το εργαστήριο περάσαμε πολύ χρόνο, περάσαμε πολλά ωραία και δύσκολα και με πολλές/ούς γίναμε φίλοι. Για μένα, το χριστουγεννιάτικο δέντρο του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας θα είναι το πιο ωραίο δέντρο που φτιάχτηκε ποτέ.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ με πολλή αγάπη στην οικογένεια των φίλων μου που ήταν και είναι πάντα δίπλα μου.

Ένα ευχαριστώ σε όσες/ους που ήταν εκεί καθ' όλη την διάρκεια αυτών των χρόνων.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ και ευγνωμοσύνη το οφείλω στους γονείς μου που είναι πάντα εκεί να με στηρίζουν σε ότι επιλέξω και στον αδελφό μου Κωνσταντίνο που πάντα με καμαρώνει και με υποστήριξε όλα αυτά τα χρόνια.

*Ελένη Ροσολόμου
Αθήνα, Ιούλιος 2024*

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση 2D και 1D νανοδομημένων υλικών με βάση τον κασσίτερο με προηγμένες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, όσον αφορά τις 2D νανοδομές, μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni, με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας (TiO_2) ως ενισχυτικό μέσο, μέσω της εφαρμογής τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Χρησιμοποιήθηκαν νανοκρυσταλλικές σκόνες TiO_2 φωτοενεργές στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και χημικά τροποποιημένες, νανοκρυσταλλικές σκόνες TiO_2 (N,S- TiO_2 και Kronos TiO_2) φωτοενεργές στην περιοχή του ορατού φωτός. Ακολούθησε η διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής διεργασίας στη σύσταση, στη δομή και στη μορφολογία των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των νέων σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν: (α) το είδος του επιβαλλόμενου ρεύματος (συνεχές ή παλμικό), (β) η συχνότητα του παλμού (σε ό,τι αφορά το παλμικό ρεύμα), (γ) το είδος των σωματιδίων καθώς και (δ) η περιεκτικότητα νανοσωματιδίων TiO_2 στο λουτρό. Οι παραγόμενες σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Sn-Ni με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας (TiO_2) ως ενισχυτικό μέσο εξετάστηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, τη φωτοκαταλυτική τους δράση και την αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά με στόχο να εφαρμοσθούν σε μεταλλικές επιφάνειες με φωτοεπαγώμενες και αυτό-καθαριζόμενες ιδιότητες.

Πιο αναλυτικά, για την ανάπτυξη των 2D νανοδομών, δηλαδή των σύνθετων νανοδομημένων επικαλύψεων, ο πρώτος άξονας εστιάζει στη μελέτη της επίδρασης του συνεχούς ρεύματος (Direct Current-DC). Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν για τις σύνθετες επικαλύψεις ήταν: α) το είδος των σωματιδίων (δύο διαφορετικοί τύποι σωματιδίων TiO_2 , η σκόνη Evonik P25 με φωτοκαταλυτική δράση στην υπεριώδη ακτινοβολία και η σκόνη N,S TiO_2 και Kronos με φωτοκαταλυτική δράση στο φάσμα του ορατού φωτός). Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν ήταν η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό (g/L TiO_2) και η πυκνότητα ρεύματος (A/dm^2). Στη συνέχεια έγινε μελέτη της επίδρασης του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current-

PC), μεγάλου φάσματος διαφορετικών συχνοτήτων ($\nu = 0.1, 1, 10$ και 100 Hz) και της παλμικής πυκνότητας ρεύματος. Οι σύνθετες επιφάνειες μελετήθηκαν ως προς το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην κραματική μήτρα, τη σύσταση, τη δομή και τη μορφολογία τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίδραση του παλμικού ρεύματος δεν προκαλεί σημαντική βελτίωση στο ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων Evonik TiO_2 στη μεταλλική μήτρα, σε σχέση με την χρήση συνεχούς ρεύματος. Ωστόσο, το μέγιστο επιτυγχάνεται από λουτρό με 30g/L TiO_2 για εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας παλμών $\nu = 100\text{Hz}$ και $J_p = 5 \text{ A dm}^2$ με ποσοστό ενσωμάτωσης $3,64 \text{ wt. \% TiO}_2$. Από την άλλη, σε ηλεκτρολυτικό λουτρό με 20g/L N,S-TiO_2 , προκύπτει ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος προκαλεί βελτίωση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων N,S- TiO_2 στην κραματική μήτρα. Η εφαρμογή χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^2$ και είτε χαμηλής συχνότητας παλμών ίση με $\nu = 0,1\text{Hz}$, είτε υψηλής συχνότητας παλμών $\nu = 100 \text{ Hz}$ οδηγεί στα μέγιστα ποσοστά εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα με ποσοστό ενσωμάτωσης που φτάνει το $3,91\text{wt. \% TiO}_2$.

Συνολικά, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεταβολή των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων και η παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου επηρεάζουν τη δομή, το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων, τη μορφολογία και την επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων, καθώς και τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Όσον αφορά τη σύσταση των σύνθετων επικαλύψεων, η αναλογία Sn-Ni επηρεάζεται από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος κατά την εφαρμογή τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς διαμορφώσεις προσδίδοντας στην επιφάνεια τα χαρακτηριστικά της δομής που είναι γνωστή και ως «cauliflower», ενώ στο σύνολο τους τα αποθέματα που μελετήθηκαν, μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικά. Γενικά τόσο για τις απλές όσο και για τις σύνθετες επικαλύψεις παρασκευασμένες με συνεχές ρεύμα, η εφαρμογή χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος ευνοεί την παρασκευή επικαλύψεων με αυξημένη μικροσκληρότητα. Ωστόσο, η επιβολή παλμικού ρεύματος δεν προκαλεί βελτίωση στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με νανοσωματίδια N,S- TiO_2 , σε σχέση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν από λουτρό με νανοσωματίδια Evonik- TiO_2 . Τα δεδομένα δείχνουν ότι τα σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/N,S- TiO_2 στο σύνολό τους παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας σε σύγκριση τόσο με τα απλά

αποθέματα Sn-Ni αλλά και με τα σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/Evonik-TiO₂ που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ανεξάρτητα από το ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα. Επιπλέον, για όλες τις σύνθετες επικαλύψεις η τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων επιφανειών Sn-Ni/ TiO₂, σε συνθήκες τριβής ολίσθησης με αντίπαλο σώμα σφαίρα 100Cr6, έδειξε πως χαρακτηρίζεται από φαινόμενα εκτριβής (abrasion), πρόσφυσης (adhesion) και οξειδωσης. Η φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων επικαλύψεων με νανοσωματίδια Evonik P-25 TiO₂ εντός της μήτρας κράματος Sn-Ni αξιολογήθηκε μελετώντας την αποδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου υπό ακτινοβολία UV. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά μήτρας νικελίου Ni/TiO₂, η φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων κραματικών επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ με ακινητοποιημένα νανοσωματίδια Evonik P25 δείχνει σημαντικά βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση, καθιστώντας αυτόν τον τύπο σύνθετων επικαλύψεων ελκυστικό για εφαρμογές με αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα από την αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλίου και της ροδαμίνης B υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, για τις σύνθετες επικαλύψεις που είναι ενσωματωμένες με την χημικά τροποποιημένη σκόνη N,S-TiO₂, έδειξαν εξαιρετική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά με ποσοστό αποικοδόμησης του MB που φτάνει το 80% στα 60 λεπτά φωτισμού σε σύγκριση με την αντίστοιχη σκόνη, όπου στον ίδιο χρόνο έχει αποικοδομηθεί μόνο το 50% του ρύπου. Ως εκ τούτου, τα φωτοκαταλυτικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι είναι σημαντικό να ακινητοποιηθεί αποτελεσματικά ο καταλύτης TiO₂ σε μια μεταλλική μήτρα μετάλλου, ενισχύοντας τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων επικαλύψεων. Τέλος, η μελέτη της συμπεριφοράς των απλών Sn-Ni και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ μελετήθηκε μέσω της τεχνικής της γραμμικής και της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διαφορετικά χημικά διαλύματα. Στόχος ήταν η μελέτη των φαινομένων παθητικοποίησης της επιφάνειας τόσο των απλών όσο και των σύνθετων επικαλύψεων, η οποία και επιβεβαιώθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα.

Για την ανάπτυξη 1D μονοδιάστατων νανοδομών, έγινε χρήση προτύπων-μοτίβων μεμβρανών ανοδιωμένης αλούμινας (AAO), και η ηλεκτροχημική σύνθεση νανосуρμάτων κασσιτέρου πραγματοποιήθηκε μέσω της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος. Ακολούθησε η διερεύνηση της επίδρασης κάποιων βασικών παραμέτρων

στη μηχανική σταθερότητα χαρακτηριστικά των νανοσυρμάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν: (α) το μήκος των πόρων του προτύπου (με μεταβολή του χρόνου ανοδίωσης και κατ' επέκταση η μεταβολή του μήκους των νανοσυρμάτων και (β) η επίδραση της θερμικής κατεργασίας. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της σύστασης, της δομής και της μορφολογίας των παραγόμενων νανοσυρμάτων, ενώ μελετήθηκε η χωρητικότητα των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας, καθώς μέσω του υπολογισμού της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας, μπορεί να αξιολογηθεί η ηλεκτροχημική επιφάνεια (ESCA) των νανοσυρμάτων Sn.

Πιο συγκεκριμένα, με τη χρήση της τεχνικής της ανοδίωσης παρασκευάστηκαν μεμβράνες ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου (AAO) με διάμετρο πόρων ~100 nm και μήκος πόρων ~15 μm και ~ 8 μm, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα για την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου. Η ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου πραγματοποιήθηκε με χρήση εμπορικού ηλεκτρολύτη με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Μετά την ηλεκτροαπόθεση και την μετέπειτα θερμική κατεργασία, οι μεμβράνες AAO βυθίζονταν σε διάλυμα NaOH 10% στους 50°C για να διαλυθεί η μεμβράνη AAO και το υπόστρωμα αλουμινίου για την μελέτη της σύστασης, της δομής, της μορφολογίας των παραγόμενων νανοσυρμάτων με τη χρήση των τεχνικών SEM-EDS, XRD και TEM. Συνολικά, αναδείχθηκε ότι η θερμική κατεργασία ευνοεί την μηχανική σταθερότητα και την ποσότητα των νανοσυρμάτων που παραμένουν συνδεδεμένα πάνω στο υπόστρωμα κασσιτέρου. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν μετά τη θερμική κατεργασία στους 190°C για μήκος νανοσυρμάτων ίσο ~8μm. Για την αξιολόγηση της χωρητικότητας των νανοσυρμάτων έγινε χρήση της κυκλικής βολταμετρίας. Οι μετρήσεις χωρητικότητας της διεπιφάνειας, έδειξαν σημαντική αύξηση των τιμών χωρητικότητας στη διεπιφάνεια των νανοσυρμάτων σε σχέση με μια 2D επιφάνεια, επιβεβαιώνοντας την υπεροχή των συγκεκριμένων μονοδιάστατων υλικών.

Στόχος της παραπάνω μελέτης, ήταν η βελτίωση της μηχανικής σταθερότητας των νανοσυρμάτων κασσιτέρου για τη διατήρηση της αυξημένης ειδικής τους επιφάνειας που τα καθιστά σημαντικό υποψήφιο ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες λιθίου νέας γενιάς καθώς και ως καταλύτη για την αναγωγή του CO₂, σε εφαρμογές της μικρο/νανο-ηλεκτρονικής (νανο-αισθητήρες, νανο-συγκολλητές κ.ά).

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

Abstract

The subject of this doctoral dissertation is the electrochemical synthesis of 2D and 1D nanostructured materials based on tin with advanced physicochemical properties.

In the context of this dissertation, the preparation of composite electrolytic Sn-Ni matrix coatings incorporating titania (TiO_2) nanoparticles as a reinforcing material was studied for 2D nanostructures. Both direct and pulse current were applied. Nanocrystalline TiO_2 powders, a) photoreactive in UV-light irradiation and b) chemically modified (N,S- TiO_2 and Kronos TiO_2) and photoreactive in visible-light irradiation, were used. The effect of electrolytic process parameters on the composition, structure, and morphology of the resulting composite coatings was investigated to improve the properties of these new composite metal matrix coatings. Specifically, the parameters studied were: (a) type of current (direct or pulse), (b) pulse frequency (for pulse current), (c) type of particles, and (d) TiO_2 nanoparticle content in the bath. The mechanical properties, photocatalytic activity, and corrosion resistance of the Sn-Ni matrix composite electrolytic coatings with embedded titania (TiO_2) nanoparticles were examined, aiming to apply them to metal surfaces with photocatalytic and self-cleaning properties.

More specifically, for the development of 2D nanostructures, i.e., composite coatings, the first focus was on the study of the effect of direct current (DC). The variables for the composite coatings included: a) the type of particles (two different types of TiO_2 particles, i) Evonik P25 powder with UV-photocatalytic activity, and ii) N,S- TiO_2 and Kronos powders with visible light photocatalytic activity, b) the concentration of particles in the bath (g/L TiO_2), and c) the current density (A/dm^2). Subsequently, the effect of pulse direct current (PC) at various frequencies ($\nu = 0.1, 1, 10, \text{ and } 100 \text{ Hz}$) and pulse current density was studied. The composite surfaces were examined for the particle incorporation rate, composition, structure, and morphology. Results indicated that pulse current does not significantly improve the incorporation rate of Evonik TiO_2 nanoparticles into the metal matrix compared to direct current. However, the maximum incorporation rate of 3.64 wt.% TiO_2 was achieved from a bath with loading 30 g/L TiO_2 using pulse current electrodeposition ($\nu = 100 \text{ Hz}$, $J_p = 5 \text{ A}/\text{dm}^2$). Conversely, the incorporation rate of N,S- TiO_2 particles into the alloy matrix was improved from an

electrolytic bath with 20g/L N,S-TiO₂ loading under pulse current electrodeposition. The application of low current density ($J_p = 1 \text{ A/dm}^2$) and either low-frequency pulses ($\nu = 0.1 \text{ Hz}$) or high-frequency pulses ($\nu = 100 \text{ Hz}$) led to the highest particle incorporation rate of approximately 3.91 wt.% N,S TiO₂ nanoparticles in the metal matrix.

Overall, experimental results demonstrated that varying electrolytic parameters in the presence of titania nanoparticles affect the structure, average crystal size, morphology, and surface roughness of the coatings, as well as their mechanical and physicochemical properties. The composition of the composite coatings, specifically the Sn-Ni ratio, is influenced by altering the current density under both direct and pulse electrodeposition. The surface morphology of composite coatings is characterized by spheroidal particles, giving the surface a "cauliflower" structure, and the deposits studied can be described as nanocrystalline. For both pure and composite coatings fabricated under direct current condition, the application of low current density favors the synthesis of coatings with increased microhardness. However, pulse current does not improve the microhardness of coatings produced from electrolytic baths with N,S-TiO₂ nanoparticles compared to those with Evonik-TiO₂ nanoparticles. Data indicate that Sn-Ni/N,S-TiO₂ composite deposits have higher microhardness compared to pure Sn-Ni deposits and Sn-Ni/Evonik-TiO₂ composite deposits produced under the same conditions, regardless of particle incorporation rate in the matrix. Additionally, the tribological behavior of SnNi/TiO₂ composite surfaces under sliding friction conditions with a 100Cr6 ball showed abrasion, adhesion, and oxidation phenomena.

The photocatalytic performance of composite coatings incorporated with Evonik P-25 TiO₂ nanoparticles in the Sn-Ni alloy matrix was evaluated by studying the degradation of methyl orange under UV irradiation. Notably, compared to Ni/TiO₂ matrix composite materials, the photocatalytic performance of Sn-Ni/TiO₂ alloy composite coatings with immobilized Evonik P25 nanoparticles was significantly improved, making this type of composite coating attractive for self-cleaning applications. Furthermore, results from the decomposition of methylene blue and rhodamine B under visible radiation for composite coatings embedded with chemically modified N,S-TiO₂ nanoparticles showed excellent photocatalytic behavior, with MB degradation reaching 80% in 60 minutes of illumination compared to 50% degradation by the same powder

in the same time. Therefore, photocatalytic data suggest that effective immobilization of the TiO_2 catalyst in the Sn-Ni metal matrix enhances the effective separation of photogenerated electron-hole pairs, resulting in improved photocatalytic performance of the composite coatings.

Finally, the behavior of pure Sn-Ni and composite Sn-Ni/ TiO_2 coatings was studied using linear and potentiodynamic polarization techniques in different chemical solutions. The goal was to study the passivation phenomena of both pure and composite coatings, which was confirmed by experimental results.

For the development of 1D one-dimensional nanostructures, anodized alumina (AAO) membranes were used as templates, and tin nanowires were electrochemically synthesized using direct current. The effect of key parameters on the mechanical stability of the nanowires was investigated. Specifically, the parameters studied were: (a) pore length of the template (by varying anodization time) and consequently the nanowire length, and (b) the effect of thermal treatment. The composition, structure, and morphology of the nanowires were studied, and the capacitance of the produced one-dimensional nanostructures was evaluated using cyclic voltammetry. The electrochemical surface area (ESCA) of the Sn nanowires was assessed by calculating the double-layer capacitance.

Using anodization, AAO membranes with pore diameters of ~ 100 nm and pore lengths of ~ 15 μm and ~ 8 μm were prepared and used as templates for tin nanowire electrodeposition. Tin nanowires were electrodeposited from a commercial electrolyte using direct current. After electrodeposition and subsequent thermal treatment, AAO membranes were dissolved in 10% NaOH solution at 50°C to study the composition, structure, and morphology of the nanowires using SEM-EDS, XRD, and TEM techniques. Overall, thermal treatment enhanced the mechanical stability and quantity of nanowires remaining attached to the tin substrate. The best results were obtained after thermal treatment at 190°C for nanowires with a length of ~ 8 μm . The capacitance of the nanowires was evaluated using cyclic voltammetry in a 1M KHCO_3 solution. Capacitance measurements of the interface showed a significant increase in the double layer capacitance values for nanowires compared to a 2D surface, confirming the superiority of these one-dimensional materials.

The aim of the above study was to improve the mechanical stability of tin nanowires to maintain their increased specific surface area, making them a promising candidate for anode material in next-generation lithium batteries, as well as a catalyst for CO₂ reduction, and in micro/nanoelectronics applications (nano-sensors, nano-welding, etc.).

The present doctoral thesis was supported by an NTUA ELKE scholarship for four consecutive years.

Γενικά Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
1.1. Νανοϋλικά	1
1.2. Σύνθετα Υλικά	3
1.3. Σύνθεση υλικών - Ηλεκτροαπόθεση	4
1.4. Αντικείμενο διδακτορικής διατριβής	7
2. Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση	12
2.1. Βασικές αρχές ηλεκτροαπόθεσης.....	12
2.2. Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης.....	20
2.3. Ηλεκτρολυτική Απόθεση Sn-Ni.....	24
3. Ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα..	34
3.1. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων	34
3.2. Επίδραση των Παραμέτρων Ηλεκτρόλυσης στη Συναπόθεση σωματιδίων .	36
3.3. Σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων TiO ₂	43
4. Πειραματική Διαδικασία.....	46
4.1. Πειραματική Διάταξη.....	47
4.2. Συνθήκες παρασκευής ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Sn-Ni και Sn-Ni/ TiO ₂	50
4.3. Ενισχυτικό Μέσο Σύνθετων Επικαλύψεων.....	58
4.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων.....	66
5. Ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC).....	79
5.1. Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία	80
5.2. Καμπύλες καθοδικής σάρωσης	81
5.3. Ηλεκτροαπόθεση απλών αποθεμάτων Sn-Ni.....	84

5.4.	Ποσοστό συναπόθεσης TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni	88
5.5.	Κρυσταλλική δομή και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2	97
5.6.	Μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2	106
6.	Ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO_2 σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (PC)	118
6.1.	Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία	119
6.2.	Ποσοστό συναπόθεσης TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni	120
6.3.	Κρυσταλλική δομή και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας Sn-Ni/ TiO_2	130
6.4.	Μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2	138
7.	Μελέτη των ιδιοτήτων απλών και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO_2	148
7.1.	Μικροσκληρότητα.....	149
7.2.	Τριβολογική μελέτη	166
7.3.	Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2	185
8.	Μελέτη της διάβρωσης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO_2	193
8.1.	Εισαγωγή.....	194
8.2.	Μεθοδολογία.....	195
8.3.	Αποτελέσματα.....	197
9.	Ηλεκτροαπόθεση νανο-συρμάτων Sn με τη χρήση μεμβρανών ΑΑΟ.....	219
9.1.	Νανοςύρματα – Εισαγωγή.....	220
9.2.	Σύνθεση νανο-συρμάτων	221
9.3.	Νανοςύρματα κασσιτέρου	227
9.4.	Μεθοδολογία.....	229

9.5. Αποτελέσματα.....	232
10. Συμπεράσματα.....	254
Γενικό συμπέρασμα	259
Προτάσεις-Προοπτικές	260
Βιβλιογραφία	262

1. Εισαγωγή

1.1. Νανοϋλικά

Τα νανο-υλικά (νανοϋλικά) ανήκουν σε μια ομάδα υλικών που έχουν εξωτερικές διαστάσεις ή φάσεις συστατικών (τουλάχιστον σε μία διάσταση) μικρότερες από 100 nm, ωστόσο, οι περισσότερες από τις ιδιαίτερες ιδιότητές τους εμφανίζονται σε διαστάσεις μικρότερες των 50nm [1]. Τα νανο-υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους ανάλογα με τα επιλεγόμενα κριτήρια. Δύο από αυτές τις κατηγορίες λαμβάνουν υπόψη τους: i) η=την εξωτερική διάσταση του υλικού και ii) την εσωτερική διαστατική δομή του. Η πρώτη είναι αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο επί του παρόντος και βασίζεται στον αριθμό των διαστάσεων που δεν περιορίζονται στη νανοκλίμακα. Σύμφωνα με αυτήν, τα νανοϋλικά υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την εξωτερική διάσταση ως εξής:

- **Zero-dimensional (0D):** Μηδενικής διάστασης (0D) -όλες οι διαστάσεις βρίσκονται εντός της νανοκλίμακας (π.χ., νανοσωματίδια, νανοσύρματα).
- **One-dimensional (1D):** Μονοδιάστατα (1D) -μια διάσταση βρίσκεται έξω από τη νανοκλίμακα (π.χ. νανοσωλήνες, νανοκολώνες και νανοκαλώδια).
- **Two-dimensional (2D):** Δισδιάστατα (2D) -δύο διαστάσεις δεν περιορίζονται στη νανοκλίμακα·ως αποτέλεσμα, αυτά τα υλικά εμφανίζουν σχήματα σαν πλάκες [π.χ., νανο-υμένια (nanolayers) (), νανο-λωρίδες (nanoribbons)(), και νανο-επικαλύψεις (nanocoatings)]().
- **Three-dimensional (3D):** Τρισδιάστατα (3D) - επίσης ονομάζονται **bulk** (κυρίως όγκου) **νανο-υλικά**. Αυτά τα υλικά δεν περιορίζονται στη νανοκλίμακα σε καμία διάσταση και, επομένως, χαρακτηρίζονται από τρεις αυθαίρετες διαστάσεις άνω των 100nm. Παρά τις "μεγάλες" τους διαστάσεις, αυτά τα υλικά είτε χαρακτηρίζονται από νανοκρυσταλλική δομή είτε περιλαμβάνουν φάσεις στη νανοκλίμακα [π.χ., σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρα (nanoparticles-metal matrix composites), συστάδες νανοσυρμάτων ή νανο-σωλήνων (nanowires, nanotubes), πολλαπλά νανο-υμένια (multi-nanolayers) και νανοκρυσταλλικά υμένια με πάχος στη μικροκλίμακα (micron-thick nanocrystalline)].

Συνήθως, τα 3D-νανοϋλικά υλικά που εμφανίζουν μια εσωτερική δομή που αποτελείται από κρυστάλλους με διαστάσεις στη νανοκλίμακα ονομάζονται **νανοκρυσταλλικά υλικά** [2]. Συγκεκριμένα, τα νανοκρυσταλλικά υλικά μπορούν να καθοριστούν ως μονοφασικά ή πολυφασικά πολυκρυσταλλικά υλικά αποτελούμενα από κρυσταλλίτες με νανομετρικές διαστάσεις (δηλαδή, νανοκρυσταλλίτες) [3].

Τα νανοκρυσταλλικά υλικά είναι γνωστό ότι χαρακτηρίζονται από βελτιωμένες και, μερικές φορές, νέες φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερων διαστάσεων (π.χ μικρο-κλίμακας). Γενικά, στα νανο-υλικά παρατηρείται βελτίωση στις οπτικές ιδιότητες, μπορεί να εντοπιστεί ενίσχυση στις καταλυτικές ιδιότητες, ενίσχυση της αντοχής σε μηχανικές και χημικές ιδιότητες, αύξηση στο ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών, μείωση της ηλεκτρικής κ.ά. [4–6].

Μερικές από τις αιτίες που συνδέονται με τα παρατηρούμενα βελτιωμένα/νέα χαρακτηριστικά των νανοϋλικών υλικών γενικά, και ειδικότερα των νανοκρυσταλλικών υλικών είναι:

- Η διάσταση του υλικού (ή του κρυσταλλίτη) πλησιάζει τις κλίμακες των μοριακών και ατομικών διαστάσεων.
- Η υψηλή τιμή αναλογίας της επιφάνειας προς τον όγκο: η μεγάλη επιφάνεια των νανοϋλικών (σε σύγκριση με τον όγκο τους) προκαλεί αύξηση της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας του υλικού, η οποία παίζει καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες των νανοϋλικών.
- Αύξηση στο κλάσμα όγκου των ορίων των κόκκων λόγω της μείωσης του μεγέθους τους, το οποίο στη συνέχεια επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών και μπορεί να προσδώσει ιδιαίτερες ιδιότητες στα υλικά [3].
- Ένα σημαντικό τμήμα των ατόμων βρίσκεται στις διεπιφάνειες, όπως ελεύθερες επιφάνειες, όρια κόκκων και διασταυρώσεις φάσεων επηρεάζοντας τις τιμές των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των αντίστοιχων υλικών.

Για να κατανοήσουμε τη σχέση μεταξύ δομής και ιδιοτήτων, τα νανοκρυσταλλικά υλικά πρέπει να χαρακτηριστούν τόσο σε ατομική όσο και σε νανομετρική κλίμακα. Οι σημαντικές μικροδομικές λεπτομέρειες περιλαμβάνουν: i) το μέγεθος, την κατανομή και τη μορφολογία των κόκκων, ii) τη φύση και τη μορφολογία των ορίων

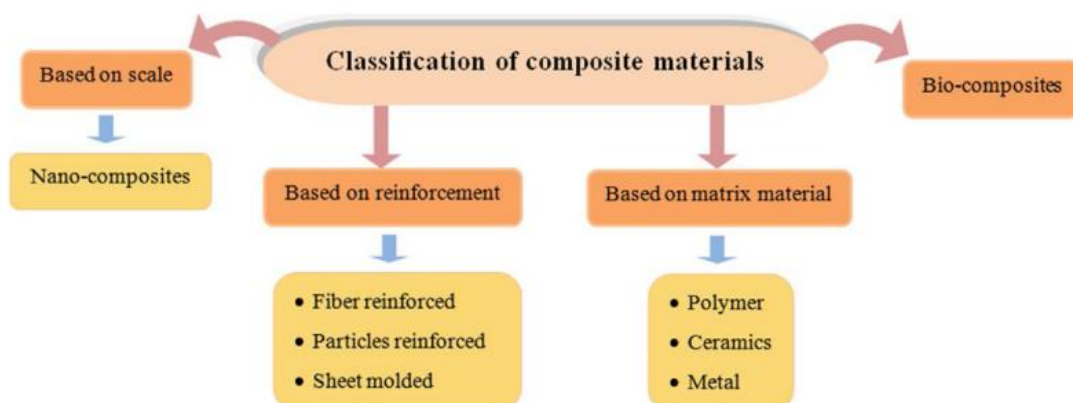
κόκκων και των αστοχιών (defects) μεταξύ φάσεων, iii) τη φύση των αστοχιών μεταξύ των κόκκων, iv) το προφίλ σύνθεσης σε όλο το μήκος των κόκκων, και v) την ταυτοποίηση των εγκλωβισμένων καταλοίπων από την επεξεργασία του υλικού [3].

1.2. Σύνθετα Υλικά

Τα **σύνθετα υλικά**, τα οποία έκαναν πρώτη φορά την εμφάνιση τους στα μέσα του 20ου αιώνα, αποτελούν πλέον ένα από τα σημαντικότερα ερευνητικά θέματα της σύγχρονης τεχνολογίας. Τα πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά τους τα καθιστούν κατάλληλα για ποικίλες εφαρμογές σε βιομηχανικούς τομείς όπως η αεροδιαστημική, η αυτοκινητοβιομηχανία, οι κατασκευές, ο αθλητισμός, η βιοϊατρική κ.ά. Παρουσιάζουν αξιοσημείωτες δομικές και μηχανικές ιδιότητες, αντοχή στη διάβρωση, αντοχή στη φθορά εκτριβής, ενώ παρουσιάζουν χαμηλό κόστος κατασκευής [7,8]

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται ανάλογα με τον τύπο των συστατικών από τα οποία αποτελούνται με βάση:

1. Τη σύσταση της μήτρας (matrix material): πολυμερική, κεραμική, μεταλλική
2. Το ενισχυτικό μέσο (reinforcing material): ίνα, σωματίδια, φυλλώδη
3. Την τάξη μεγέθους (scale): νανο, μικρο
4. Βιοσύνθετα υλικά (bio-composites)



Εικόνα 1.1: Ταξινόμηση σύνθετων υλικών [7]

Συγκεκριμένα, τα **σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας** (Metal Matrix Composites-MMCs) αποτελούν μια ειδική κατηγορία υλικών προηγμένης τεχνολογίας, στα οποία η ενισχυτική φάση ενσωματώνεται στη μήτρα - που είναι υποχρεωτικά μεταλλική - με διάφορες τεχνικές, έχοντας ως στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των μεταλλικών επιφανειών [9]. Το ενισχυτικό μέσο στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας μπορεί να είναι είτε κεραμικά οξείδια και καρβίδια διεσπαρμένα στην μεταλλική μήτρα ή κάποια μεταλλική φάση π.χ. βολφράμιο, μολυβδαίνιο, μόλυβδος. Η ενισχυτική φάση μπορεί να αποτελεί ένα πολύ μικρό ποσοστού του σύνθετου υλικού έως και το 50% του συνολικού του όγκου. [7]. Η μεταβολή των ιδιοτήτων ενός σύνθετου υλικού εξαρτάται από το είδος και, το ποσοστό του ενισχυτικού μέσου, το οποίο έχει εγκλειστεί στη μεταλλική μήτρα, αλλά και από την ομοιόμορφη κατανομή του σε αυτή.

1.3. Σύνθεση υλικών - Ηλεκτροαπόθεση

Υπάρχουν αρκετές φυσικές και χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υλικών και συγκεκριμένα νανοϋλικών. Ένα νανοϋλικό μπορεί να κατασκευαστεί είτε από αέρια, υγρή (ή τήγμα) ή/και από τη στερεά φάση. Ο Πίνακας 1.1 παρουσιάζει μερικές από τις κύριες μεθόδους παραγωγής νανοϋλικών ανάλογα με την αρχική φάση του υλικού. Κάθε μια από αυτές τις διαδικασίες έχει τα πλεονεκτήματά της και τα μειονεκτήματά της, ενώ πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η διαδικασία επεξεργασίας καθορίζει συχνά τη συμπεριφορά του υλικού. Η επιλογή της μεθόδου παραγωγής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τα χαρακτηριστικά της τελικής δομής του προϊόντος (μέγεθος κόκκου, μορφολογία φάσης, κλπ.), την καθαρότητα του τελικού προϊόντος και, πιο σημαντικός παράγοντάς είναι η εφαρμογή για την οποία έχει σχεδιαστεί.

Πίνακας 1.1: Κατηγοριοποίηση των μεθόδων παραγωγής νανοϋλικών[1,3].

Μορφή παραγωγής	Διαδικασία παραγωγής
Αέρια φάση	Φυσική και χημική εναπόθεση ατμών, ιοντοβολή (sputtering), κατεργασία με δέσμη πλάσματος,

	συμπύκνωση αδρανούς αερίου (inert gas condensation)
Υγρή φάση ή τήγμα	τεχνική Λύματος-Πηκτής (sol-gel), ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition), ταχεία στερεοποίηση (rapid solidification)
Στερεή φάση	μηχανική κραμάτωση (mechanical alloying), πλαστική παραμόρφωση (severe plastic deformation), κρυστάλλωση από άμορφη φάση (crystallization of the amorphous phase), κατεργασία ηλεκτρικής εκκένωσης (electrical discharge machining)

Η ηλεκτροαπόθεση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή νανοϋλικών διαφόρων διαστάσεων, συμπεριλαμβανομένων νανοσωματιδίων, νανο-συρμάτων και τρισδιάστατων νανοκρυσταλλικών υλικών (πχ. νανοκρυσταλλικών μεταλλικών επικαλύψεων).

Η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις φυσικές τεχνικές (sputtering- ιοντοβολής, evaporation- εξάχνωσης, molecular beam epitaxy- επιτάξης μοριακής δέσμης, εστιασμένης δέσμης ιόντων - focused ion beam). Κάποια από τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης της ηλεκτροαπόθεσης είναι πως δεν απαιτεί σύστημα κενού, μπορεί να λειτουργήσει σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης καθώς και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί σε μια ευρεία ποικιλία σχημάτων υποστρωμάτων, εφόσον αυτά είναι αγωγίμα. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την **ηλεκτροαποθέση με χρήση προτύπων/μοτίβων** (template assisted electrodeposition) για τη σύνθεση μονοδιάστατων νανοδομών πχ. νανοσυρμάτων. Επιπλέον είναι δυνατή η παρασκευή επικαλύψεων χωρίς πόρους, με σχετικά μεγάλο πάχος (έως και περίπου εκατό μικρόμετρα), ενώ είναι εφικτοί υψηλοί ρυθμοί απόθεσης. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν την ηλεκτροαπόθεση μια λιγότερο χρονοβόρα και οικονομική τεχνική για την παραγωγή μεταλλικών επικαλύψεων [10].

Για τη σύνθεση μεταλλικών επικαλύψεων η ηλεκτροαπόθεση είναι μία από τις πιο οικονομικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων των οικιακών συσκευών, του κοσμήματος, της αυτοκίνητοβιομηχανίας, της αεροπορίας/διαστημικής, της

ηλεκτρονικής κ.ά. Στόχος της εφαρμογής των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων είναι να παρέχουν προστασία στο υπόστρωμα, προσδίδοντας υψηλή αισθητική, μηχανική αντοχή, αντίσταση στη διάβρωση. Η αύξηση της σκληρότητας, η αντοχή στη φθορά, η ολκιμότητα είναι επίσης σημαντικές ιδιότητες για τις εφαρμογές των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων.

Από τη δεκαετία του 90, η ηλεκτροαπόθεση χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανο-σύνθετων επικαλύψεων με φωτοεπαγώμενες ιδιότητες. Οι σύνθετες αυτές επικαλύψεις αποτελούνται από οξειδία του τιτανίου (TiO_2), διεσπαρμένα στην μεταλλική μήτρα και παρουσιάζουν τα θετικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών, δηλαδή του TiO_2 [11], ενώ η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από την ενέργεια του διάκενου ζώνης (bandgap energy) του ημιαγωγού [12]. Το TiO_2 που εμφανίζει τις κρυσταλλικές δομές του ανατάση και του ρουτιλίου εμφανίζει τιμή διάκενου ζώνης 3,2 και 3,0 eV [13] αντίστοιχα, και είναι γνωστό ότι έχει φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στην υπεριώδη ακτινοβολία. Με τη **χημική τροποποίηση** και την προσθήκη διαφορετικών στοιχείων στη δομή του TiO_2 (**doping**), οι ιδιότητες του TiO_2 αλλάζουν και επεκτείνουν τη φωτοκαταλυτική του ιδιότητα στο ορατό φως [14,15]. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα αναφορών για τις σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις Ni ενισχυμένες με νανοσωματίδια TiO_2 που έχουν παραχθεί με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης καθώς παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες καθώς και ενδιαφέρουσα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Έχει αποδειχθεί ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων επικαλύψεων με βάση το TiO_2 εξαρτάται από τη φύση της μήτρας, ειδικά για τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας που φαίνεται ότι τελικά ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική επίδοση [11,16–18]

Επιπλέον, η ηλεκτροαπόθεση τις τελευταίες δυο δεκαετίες έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών για τη σύνθεση νανοσυρμάτων με χρήση προτύπων – μεμβρανών καθώς είναι μια ευέλικτη μέθοδος χαμηλού κόστους και χαμηλής θερμοκρασίας [10]. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής της ηλεκτροαπόθεσης με τη χρήση προτύπου/μοτίβου για την παρασκευή μεταλλικών νανοσυρμάτων είναι ότι αποτελεί μια τεχνική χαμηλού κόστους σε εξοπλισμό και αναλώσιμα, αλλά επίσης είναι απλή τεχνική όσον αφορά στη χρήση, καθώς και λόγω της χρήσης των μεμβρανών αλούμινας είναι εφικτή η σύνθεση νανοσυρμάτων με μεγάλες τιμές aspect ratio (λόγος μήκους/διαμέτρου νανοσύρματος), κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό με τις κλασικές τεχνικές όπως με τη λιθογραφία [19].

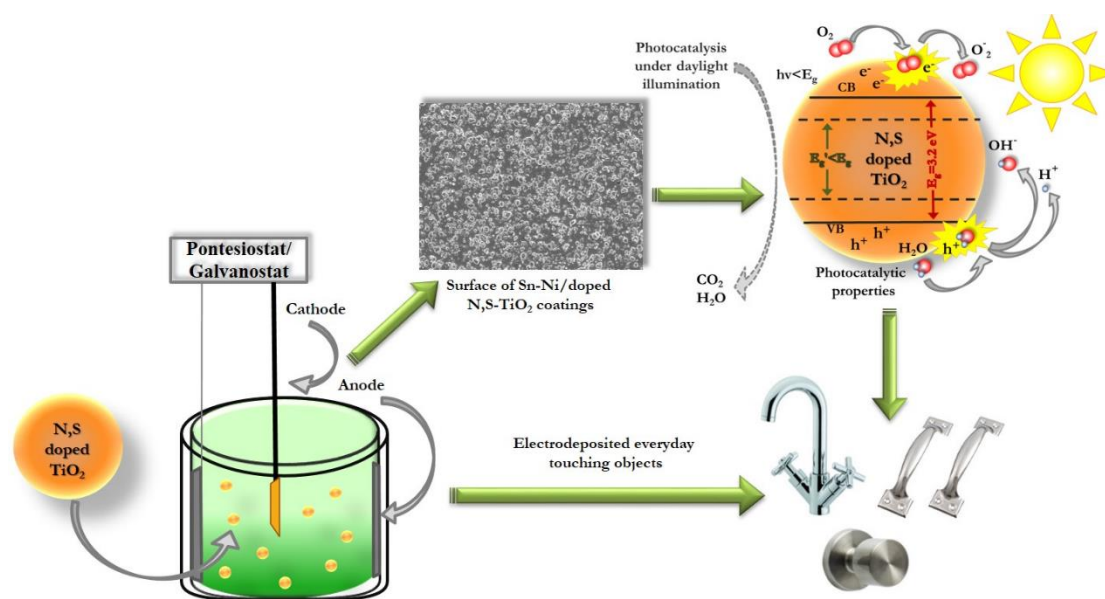
1.4. Αντικείμενο διδακτορικής διατριβής

Μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος SELF CLEAN που είχε ως στόχο την ανάπτυξη καινοτόμων αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών υψηλής αισθητικής και αντοχής. Η αυτοκαθαριζόμενη δράση βασίζεται στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων TiO_2 , αφού ενσωματωθούν αποτελεσματικά στη μεταλλική κραματική μήτρα Sn-Ni, υπό συνθήκες UV (υπεριώδους) ή ορατής ακτινοβολίας, ανάλογα με τον τύπο των νανοσωματιδίων TiO_2 . Η επιλογή της μεταλλικής μήτρας κασσιτέρου-νικελίου Sn-Ni πραγματοποιήθηκε λόγω της ιδιότητας αυτών των κραμάτων να είναι μη-αλλεργικά με αποτέλεσμα να μπορούν να αντικαταστήσουν τις επικαλύψεις από νικέλιο που έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα. Επιπρόσθετα, η ηλεκτροαπόθεση (συναπόθεση) κραμάτων παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς η τάση στη μηχανική και την τεχνολογία υποστηρίζει την αντικατάσταση των απλών μετάλλων από τα κράματά τους, τα οποία συνήθως επιδεικνύουν ένα ευρύτερο φάσμα ιδιοτήτων και αρκετές φορές καλύτερες από εκείνες των μεμονωμένων συστατικών τους. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όσον αφορά την αντοχή στη φθορά εκ τριβής, τη σκληρότητα, την αντίσταση στη διάβρωση και τη θερμική σταθερότητα [20].

Η ανάπτυξη των αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών **Sn-Ni/TiO₂** πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης σε αντικείμενα καθημερινής επαφής, όπως χερούλια, πόμολα, μπαταρίες βρύσης κ.ά., και να μειώσει τον κίνδυνο μόλυνσης από μεταδοτικές ασθένειες.

Παρόλο που η ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων- αντιμικροβιακών επιφανειών αποτελεί έδω και χρόνια ένα πολύ σημαντικό πεδίο έρευνας και ανάπτυξης νέων υλικών η πανδημία του COVID 19, επισήμανε πόσο ζωτικής σημασίας είναι η απολύμανση των επιφανειών για την εξάπλωση ιογενών ασθενειών και επιδημιών ειδικά σε δημόσιους χώρους (νοσοκομεία, δημόσιες συγκοινωνίες, σχολεία, εστιατόρια κ.λ.π.). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Κέντρο Πρόληψης και Ελέγχου Νοσημάτων (ECDC) της ΕΕ, περίπου 3.000.000 άτομα μολύνονται κάθε χρόνο από νοσοκομειακές λοιμώξεις και περίπου 25.000 ασθενείς πεθαίνουν από αυτές. Επίσης τέτοιες λοιμώξεις φέρουν επιπλέον κόστος υγειονομικής περίθαλψης και κατ' επέκταση ετήσιες απώλειες παραγωγικότητας τουλάχιστον 1,5 δις €. Εκτιμάται ότι το 15% αυτών των λοιμώξεων

οφείλεται σε μετάδοση διαμέσου άψυχων αντικειμένων-επιφανείων [21]. Παρά το γεγονός της εξυγίανσης και της απολύμανσης των επιφανειών με τη χρήση χημικών υγρών όπως χλωρίνη ή οινόπνευμα, ως κοινή πρακτική για την πρόληψη της μετάδοσης ασθενειών, πολλές φορές οι διαδικασίες αυτές παραλείπονται ή στην περίπτωση των δημόσιων συγκοινωνιών δεν είναι πρακτικά εφικτό. Η ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών αποτελεί αρωγό στη μείωση της εξάπλωσης ιογενών ασθενειών.

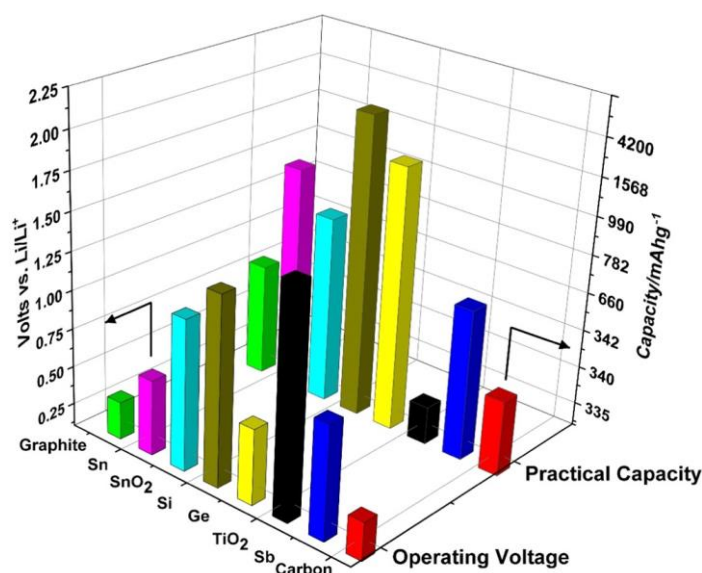


Εικόνα 1.2: Σχεδιαστικό περίγραμμα της διδακτορικής διατριβής για την ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων [22].

Με βάση τα παραπάνω, αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε, για πρώτη φορά, η διερεύνηση της συναπόθεσης διαφόρων τύπων **σωματιδίων TiO_2 σε μεταλλική μήτρα κασσιτέρου-νικελίου- Sn-Ni** με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης. Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης των ηλεκτρολυτικών συνθηκών στη δομή, τη μορφολογία, τις μηχανικές ιδιότητες, φωτοεπαγόμενες και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των απλών και σύνθετων επικαλύψεων (βλ. Εικόνα 1.2)

Επιπλέον, δεδομένων των εξαιρετικών ιδιοτήτων των νανοδομών κασσιτέρου που το καθιστά σημαντικό υποψήφιο για πολλές εφαρμογές της μικρο/νανο-ηλεκτρονικής (νανο-αισθητήρες, νανο-συγκολλητές κ.α) σαν υλικό ανόδου στις μπαταρίες λιθίου (βλ. Εικόνα 1.3) καθώς και υποψήφιο καταλύτη στην αναγωγή του CO_2 , έγινε

ανάπτυξη 1D μονοδιάστατων νανοδομών κασσιτέρου με τη χρήση προτύπων-μοτίβων μεμβρανών ανοδιωμένης αλούμινας (AAO) μέσω της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 1.3: Σύγκριση διαφορετικών υλικών ανόδου ως προς το δυναμικό λειτουργίας και την πρακτική χωρητικότητα που χρησιμοποιούνται σήμερα (2024) στις μπαταρίες ιόντων λιθίου [23].

Πραγματοποιήθηκε, η διερεύνηση της επίδρασης κάποιων βασικών παραμέτρων στη μηχανική σταθερότητα των νανοσυρμάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν: (α) το μήκος των πόρων του προτύπου (με μεταβολή του χρόνου ανοδίωσης) και κατ'επέκταση η μεταβολή του μήκους των νανοσυρμάτων και (β) η επίδραση της θερμικής κατεργασίας. Επιπλέον, έγινε μελέτη της σύστασης, της δομής και της μορφολογίας των παραγόμενων νανοσυρμάτων, ενώ μελετήθηκε η χωρητικότητα των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας καθώς μέσω του υπολογισμού της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας, μπορεί να αξιολογηθεί η ηλεκτροχημική επιφάνεια (ESCA) των νανοσυρμάτων Sn.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι :

- ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων που εμφανίζουν ενισχυμένες φωτοκαταλυτικές, μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, χρησιμοποιώντας ως ενισχυτικό μέσο

σωματίδια TiO_2 με φωτοεπαγόμενες ιδιότητες τόσο στην ορατή όσο και στην υπεριώδη ακτινοβολία.

- ii. η βελτίωση της μηχανικής σταθερότητας των νανοσυρμάτων κασσιτέρου για τη διατήρηση της αυξημένης ειδικής τους επιφάνειας, που τα καθιστά σημαντικό υποψήφιο ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες λιθίου νέας γενιάς καθώς και σε εφαρμογές της μικρο/νανο-ηλεκτρονικής (νανο-αισθητήρες, νανο-συγκολλητές κ.α).

Αναλυτικότερα, οι βασικοί άξονες της διδακτορικής διατριβής είναι:

1. *Ηλεκτρολυτική σύνθεση απλών και σύνθετων επικαλύψεων*

Ο πρώτος άξονας έχει ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης του εγκλεισμού των TiO_2 *σωματιδίων* στη μεταλλική μήτρα του Sn-Ni με την επιβολή τόσο *συνεχούς (DC)* όσο και *παλμικού (PC)* ρεύματος σταθερής φοράς *ευρέως φάσματος συχνοτήτων* ($\nu=0.1,1,10,100$ Hz) στις δομικές ιδιότητες αλλά και τη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων (Κεφ.5-6).

2. *Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων απλών και σύνθετων επικαλύψεων*

Πραγματοποιήθηκε μελέτη μικροσκληρότητας, τραχύτητας, αντίστασης στην τριβή ξηρής ολίσθησης των απλών και σύνθετων αποθεμάτων ενισχυμένων με διαφορετικούς τύπους σωματιδίων TiO_2 (Κεφ.7).

3. *Μελέτη φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων των σύνθετων επικαλύψεων*

Πραγματοποιήθηκε μελέτη των φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων σε ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία των σύνθετων αποθεμάτων ενισχυμένων με διαφορετικούς τύπους σωματιδίων TiO_2 (Κεφ.7).

4. *Μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση απλών και σύνθετων επικαλύψεων*

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση και της παθητικοποίησης των απλών και σύνθετων αποθεμάτων ενισχυμένων με διαφορετικούς τύπους σωματιδίων TiO_2 (Κεφ.8).

5. *Μελέτη της σύνθεσης νανο-συρμάτων Sn με τη χρήση προτύπων AAO.*

Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της σύνθεσης νανοσυρμάτων κασσιτέρου με τη χρήση μεμβρανών (προτύπων/μοτίβων) ανοδιωμένης αλούμινας και η μελέτη των

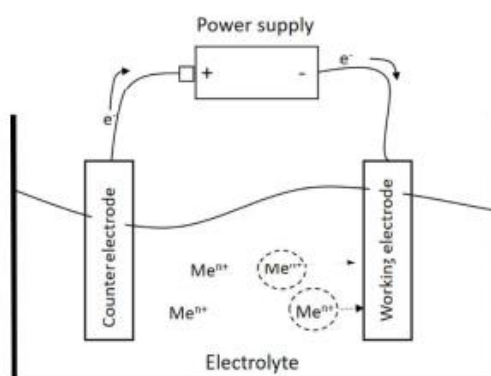
μορφολογικών και δοκιμών τους χαρακτηριστικών πριν και μετά τη θερμική κατεργασία (Κεφ.9).

2. Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση

2.1. Βασικές αρχές ηλεκτροαπόθεσης

Το στοιχειώδες σύστημα μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας στο οποίο η τροφοδοσία της ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται από εξωτερική πηγή συνεχούς ρεύματος (DC supply), ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό κελί (electrolytic cell)**. Τα βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι:

- i. Το **ηλεκτρολυτικό λουτρό (electrolyte)**: το αγώγιμο διάλυμα που περιέχει τα μεταλλικά ιόντα προς απόθεση
- ii. Το **αγώγιμο υπόστρωμα (working electrode)**: το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) στο οποίο γίνεται η απόθεση των μεταλλικών ιόντων
- iii. Το **αντίθετο ηλεκτρόδιο (counter electrode)**: το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδο) που μπορεί να είναι διαλυτή ή μη διαλυτή



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ενός ηλεκτρολυτικού κελιού.

Κατά την ηλεκτροαπόθεση, το υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιείται η ανάπτυξη της επικάλυψης εμβαπτίζεται εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής ηλεκτρικής ενέργειας, την *κάθοδο* (working electrode), ενώ το αντίθετο ηλεκτρόδιο συνδέεται με την *άνοδο* (counter electrode).

Με βάση τον ορισμό **ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων ή ηλεκτροαπόθεση** περιγράφεται η διεργασία ανάπτυξης μιας επικάλυψης, κατά την οποία λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική δράση όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου του ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιόντα του μετάλλου προς απόθεση M^{n+} . Τα ιόντα αυτά ανάγονται και

αποτίθενται στην επιφάνεια του αγωγίμου υποστρώματος, δηλαδή στην κάθοδο, ως μεταλλικό πλέγμα M. Στην απλούστερη περίπτωση όπου κατά την αναγωγή των ιόντων του μετάλλου, ο αριθμός n των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν της ηλεκτρενεργής ουσίας είναι ίσος με το ηλεκτρικό φορτίο των ηλεκτρενεργών ειδών (σε μονάδες ηλεκτρονίων) τότε η αντίδραση αναγωγής περιγράφεται από την εξίσωση [9,24,25]:



Στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα, η παράλληλη αντίδραση της αναγωγής του υδρογόνου λαμβάνει χώρα στην κάθοδο, μειώνοντας την απόδοση ρεύματος (current efficiency):



Οι φυσαλλίδες υδρογόνου στην κάθοδο μπορούν να ενσωματωθούν εντός τους αποθέματος (deposit), προκαλώντας ψαθυροποίηση (embrittlement) της επικάλυψης [26].

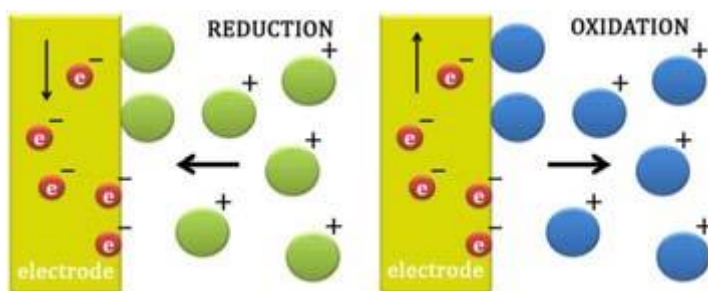
Στην ημιαντίδραση αναγωγής και οξείδωσης, εμπλέκονται οι ακόλουθες διεργασίες που περιγράφουν τον ρόλο της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη, την κινητική και τον μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης [20,24]:

- i. Μεταφορά μάζας των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια (mass transport)
- ii. Προσρόφηση των αντιδρώντων ειδών (adsorption)
- iii. Μεταφορά φορτίου (electron transfer)
- iv. Μετανάστευση ιόντων (ion migration)
- v. Πυρηνογένεση και ανάπτυξη των αναγόμενων προϊόντων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (nucleation & growth)
- vi. Μεταφορά μάζας των χημικών ειδών εντός του ηλεκτρολύτη (διάχυση).

2.1.1. Φαινόμενα Μεταφοράς κατά την Ηλεκτροαπόθεση

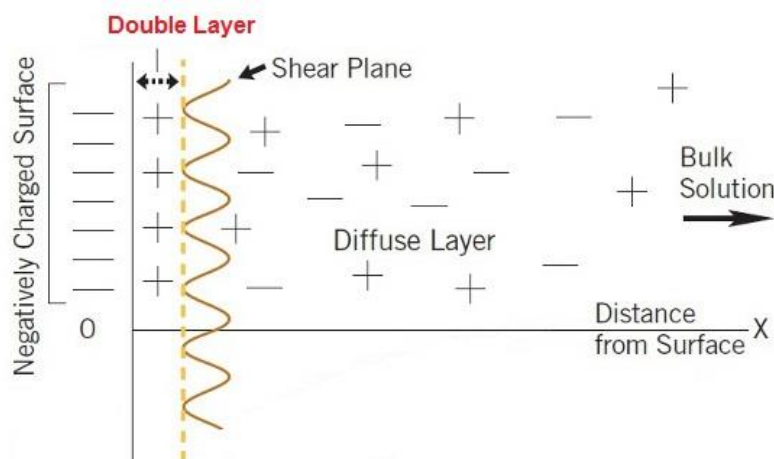
Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ο μηχανισμός της μεταφοράς φορτίου πραγματοποιείται μέσω των ηλεκτρικά φορτισμένων "σωματιδίων", δηλαδή των ιόντων (ιονική

αγωγιμότητα). Με την εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού, τα θετικά ιόντα (κατιόντα) κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο), ενώ τα αρνητικά ιόντα (ανιόντα) κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Η επιβαλλόμενη διαφορά δυναμικού ελέγχει τόσο την κατεύθυνση όσο και τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η μεταφορά φορτίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδιακών επιφανειών (άνοδος-κάθοδος) (Εικ.2.2).



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αναγωγής και οξείδωσης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Η κατευθυνόμενη αυτή κίνηση των ιόντων κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου προς τα ηλεκτρόδια ονομάζεται **μετανάστευση ιόντων** (ion migration) και καθορίζει την κίνηση των ιόντων μόνο μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Από το σημείο αυτό μέχρι να φτάσουν τα ιόντα στα όρια της εσωτερικής στοιβάδας και να οξειδωθούν ή να αναχθούν, η μεταφορά τους γίνεται και με διάχυση (diffusion). Ο όρος **διάχυση** περιγράφει το φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από περιοχή υψηλότερου σε περιοχή χαμηλότερου χημικού δυναμικού (καθώς και από περιοχή μεγαλύτερης σε περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης). Όταν αρχίσει η απόθεση των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο, η συγκέντρωσή τους στην περιοχή ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ελαττώνεται, συνεπώς πραγματοποιείται μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση είναι πρακτικά σταθερή. Με τον τρόπο αυτό, η διάχυση συμβάλλει μαζί με τη **μετανάστευση των ιόντων** στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί (Εικ. 2.3).



Εικόνα 2.3: Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση [27]

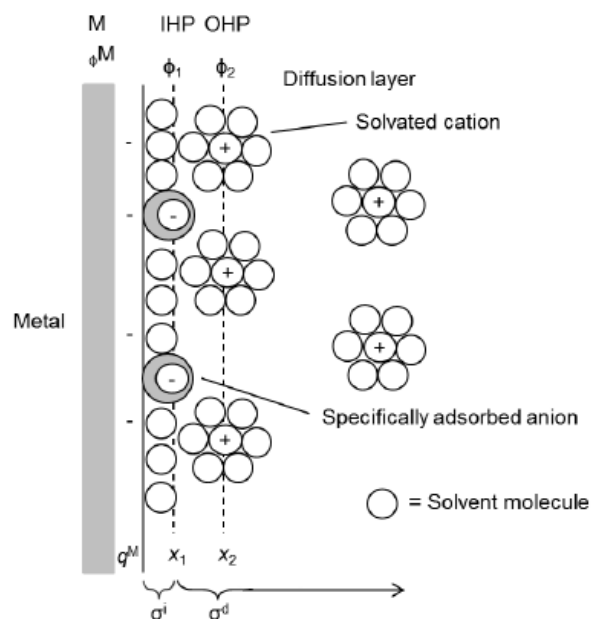
Συνεπώς, η μεταφορά μάζας και φορτίου προς μια ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όταν δεν εμφανίζονται ενδιάμεσοι χημικοί μετασχηματισμοί, μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους: με διάχυση, με μετανάστευση ιόντων, καθώς και με μετάβαση λόγω εξωτερικής μηχανικής κίνησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [9,26].

2.1.2. Διεπιφάνεια Μετάλλου - Ηλεκτρολύτη

Όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σ' έναν ηλεκτρολύτη, μεταξύ των δύο φάσεων δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία ονομάζεται **ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer)**. Στη στοιβάδα αυτή παρατηρείται ανακατανομή των ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μια φάση στην άλλη.

Για την μεταφορά φορτίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, τα αντιδρώντα πρέπει να διαπεράσουν τη ζώνη **διάχυσης** (diffusion layer), το **εξωτερικό** (outer Helmholtz plane -OHP) και **εσωτερικό επίπεδο Helmholtz** (inner Helmholtz plane -IHP). Ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η μεταφορά φορτίου (η παροχή των αντιδρώντων στην κάθοδο) ελέγχει και την αντίδραση (το πιο αργό στάδιο είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης). Η διπλοστοιβάδα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, βοηθάει στην κατανόηση της σχέσης μεταξύ της διαφοράς δυναμικού, των επιφανειακών τάσεων και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, ενώ βοηθά στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαφόρων χημικών ειδών στην διεπιφάνεια. Το **μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας** περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 2.4.

Το πάχος της διπλοστοιβάδας Helmholtz είναι σε νανοκλίμακα, ενώ η ζώνη διάχυσης είναι στη μικροκλίμακα [24,28].



Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, όπου «Ο» αναπαριστώνται τα δίπολα του διαλύτη, με (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα.

Το Φ , αντιπροσωπεύει τη μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ως ηλεκτρολύτης, τα μόρια του νερού εντοπίζονται στη διεπιφάνεια, ενώ μόρια οξυγόνου και υδρογόνου με διαφορετικούς προσανατολισμούς εντοπίζονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η ενδιάμεση περιοχή (interfacial region) είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, ενώ μπορεί να υπάρχει ανομοιόμορφη κατανομή της συγκέντωσης των αλάτων.

Κατά τη διάρκεια την ηλεκτροαπόθεσης το εφαρμοζόμενο ρεύμα πρώτα καταναλώνεται για τη φόρτιση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Το ρεύμα αυτό αναφέρεται ως **μη-φαραντεϊκό ρεύμα (non-Faradic or capacitive current)**, καθώς δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου στην διπλοστοιβάδα. Το υπόλοιπο ρεύμα το οποίο καταναλώνεται για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων της ηλεκτρολυτικής απόθεσης αναφέρεται ως **φαραντεϊκό ρεύμα (Faradic current)** [29].

2.1.3. Νόμοι Ηλεκτρόλυσης

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης η αντίδραση μεταφοράς φορτίου που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου, υπακούει στους **νόμους του Faraday**[24]:

- 1^{ος} νόμος ηλεκτρόλυσης: Η μάζα της ηλεκτρενεργής ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που πέρασε από το ηλεκτολυτικό κελί.
- 2^{ος} νόμος ηλεκτρόλυσης: Οι μάζες των ηλεκτροξειδούμενων ή ηλεκτροαναγόμενων ουσιών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια από τη διέλευση ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού είναι ανάλογες των ηλεκτροχημικών τους ισοδύναμων.

Η γενική μαθηματική έκφραση των νόμων του Faraday δίδεται από την εξίσωση 2.3:

$$q = \int_0^t Idt = n \cdot F \cdot \frac{m}{M} \quad (\text{Εξίσωση 2.3})$$

όπου:

- q: είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από το κύκλωμα (C),
- I: η ένταση του ρεύματος (A)
- t: ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (sec)
- n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν της ηλεκτρενεργής ουσίας
- F: η σταθερά του Faraday ίση με 96500 (C/ mol)
- m είναι η μάζα της αποτιθέμενης επικάλυψης (g)
- M: το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας, η οποία ανάγεται στο ηλεκτρόδιο (g/mol)

Αν η ένταση του διερχόμενου ρεύματος από την ηλεκτρολυτική κυψελίδα (I) είναι σταθερή (q=It), τότε η σχέση 2.3 γράφεται με τη μορφή:

$$m = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = A \cdot I \cdot t = A \cdot q \quad (\text{Εξίσωση 2.4})$$

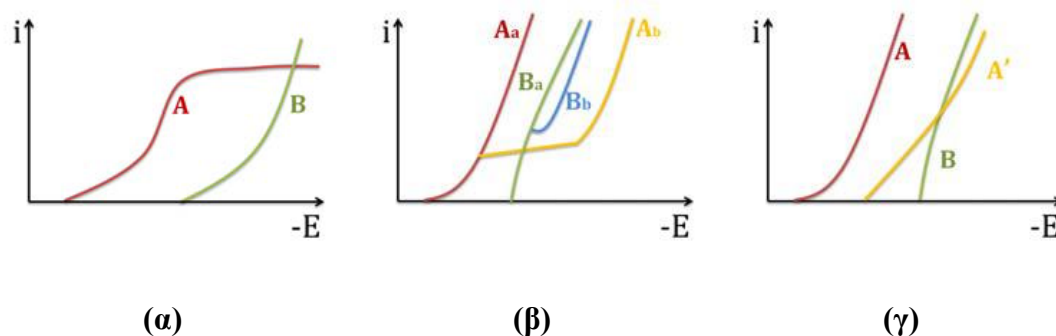
και για κράματα $m = \frac{M_A \cdot q_A}{n_A \cdot F} + \frac{M_B \cdot q_B}{n_B \cdot F}$, όπου A, B: τα μέταλλα που συναποτίθενται κατά την ηλεκτρόλυση.

Η σταθερά $A = \frac{M}{n \cdot F}$ είναι το **ηλεκτρικό ισοδύναμο** (electrochemical equivalent) της ηλεκτρενεργής ουσίας, δηλαδή η μάζα της ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά τη διέλευση φορτίου ίσο με 1 Coulomb [20].

2.1.4. Ηλεκτροαπόθεση Κραμάτων

Η **ηλεκτροαπόθεση κράματος** είναι τεχνικά μια πιο πολύπλοκη διαδικασία συγκριτικά με την απόθεση μεμονωμένων μετάλλων, καθώς απαιτεί πιο αυστηρό έλεγχο της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη και των συνθηκών ηλεκτρόλυσης [20].

Για να αποτεθούν ταυτόχρονα δύο μέταλλα με συμβατούς ρυθμούς, είναι απαραίτητο να επικαλύπτονται οι αντίστοιχες περιοχές. Ταυτόχρονα, το δυναμικό ισορροπίας των διαφορετικών αναγωγικών αντιδράσεων, που αντιστοιχούν στο **παράθυρο δυναμικού** όπου είναι δυνατή η απόθεση των αντίστοιχων μετάλλων, μπορεί να διαφέρει κατά 1 V και ίσως και περισσότερο. Ως αποτέλεσμα, λίγα μόνο ζεύγη μετάλλων διαθέτουν επαρκώς κοντινές τιμές δυναμικού αναγωγής έτσι ώστε να μπορούν να αποτεθούν από διαλύματα που περιέχουν μόνο τα άλατα τους. Επομένως, για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η συναπόθεση μετάλλων, πρέπει οι περιοχές δυναμικού των μετάλλων να έρθουν πιο κοντά. Συνήθως, η περιοχή απόθεσης του πιο ευγενούς από τα δύο μέταλλα, π.χ μέταλλο A, μετακινείται προς την αρνητική κατεύθυνση. Για τον σκοπό αυτό, είναι δυνατές τέσσερις βασικές προσεγγίσεις (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: α) Απόθεση του A στο οριακό ρεύμα διάχυσης, οι δυο γραμμές αντιπροσωπεύουν τα μερικά ρεύματα των δυο στοιχείων A και B, β) Αλλαγή των μερικών ρευμάτων των στοιχείων A και B μετά από προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών (Aa, Ba πριν την προσθήκη και Ab, Bb μετά την προσθήκη) και γ) Μεταβολή του μερικού ρεύματος του στοιχείου A μετά από συμπλοκοποίηση [20]

Έστω ότι το A το πιο ευγενές μέταλλο σε σχέση με το μέταλλο B, τότε:

1. Η απόθεση του στοιχείου A γίνεται στο οριακό ρεύμα διάχυσης (Εικόνα 2.5α). Το δυναμικό που απαιτείται για την απόθεση του στοιχείου B επιτυγχάνεται από την εξάντληση του καθοδικού στρώματος του διαλύματος από ιόντα του στοιχείου A, δηλαδή με τη δημιουργία πολωτικής συγκέντρωσης και ταυτόχρονα με την αύξηση της υπέρτασης μεταφοράς φορτίου για το A. Δυστυχώς, συνήθως σχηματίζονται δενδρίτες ή σκόνες στην απόθεση στο οριακό ρεύμα. Επιπλέον, το ποσοστό του στοιχείου A που ενσωματώνεται στο κράμα περιορίζεται από τη συγκέντρωση του A. Σε αυτές τις συνθήκες, η ανάπτυξη δενδριτών μπορεί να αποφευχθεί, για παράδειγμα, εάν το διάλυμα περιέχει επιφανειοδραστικές ουσίες (SASs), ικανές να αναστείλουν τέτοιου είδους ανάπτυξη.
2. Η προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών μπορεί να είναι αρκετή και ικανοποιητική για την συναπόθεση μετάλλων (Εικόνα 2.5β).
3. Ο σχηματισμός σύμπλοκων μεταξύ του A (ή και του B) και των συμπλόκων που εισάγονται στο διάλυμα (Σχήμα 2.6). Τα πιο διαδεδομένα σύμπλοκα είναι τα κυανίδια (cyanides), τα αμμωνιακά (ammoniates), τα πυροφωσφορικά (pyrophosphates), τα τριπολυφωσφορικά (tripolyphosphates), τα αμινοξέα (aminoacetic) και άλλα οργανικά οξέα, τα γλυκονικά οξέα, τα κιτρικά οξέα κ.λ.π. Τα σύμπλοκα των ηλεκτροθετικών μετάλλων έχουν συνήθως υψηλούς συντελεστές σταθερότητας και χαρακτηρίζονται από υψηλή πολωσιμότητα, ενώ τείνουν να φέρουν πιο κοντά τα δυναμικά αναγωγής των δύο συστατικών (Εικόνα 2.5γ).
4. Χρήση διαλυμάτων με μεγάλη συγκέντρωση του στοιχείου B και αραιή συγκέντρωση του στοιχείου A. Στην προκειμένη περίπτωση απαιτείται τουλάχιστον δυο τάξεις μεγέθους διαφορά στις συγκεντρώσεις των δύο στοιχείων.

2.2. Παράμετροι ηλεκρολυτικής απόθεσης

Στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες είναι [20]:

1. Οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης όπως:
 - i. Η χημική σύσταση του ηλεκτρολύτη
 - ii. Το pH του ηλεκτρολύτη
 - iii. Η θερμοκρασία
 - iv. Τα χημικά πρόσθετα (additives)
 - v. Ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού
 - vi. Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J
2. Η πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας ή τύπος του ρεύματος, δηλαδή η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, ή περιοδικά διακοπτόμενου / παλμικού ρεύματος.
3. Η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης.
4. Στην περίπτωση ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, το μέγεθος και η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς επίσης και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση (Κεφάλαιο 3).

2.2.1. Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης

Η επίδραση κάθε μιας από τις παραμέτρους των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης, δεν θα πρέπει να θεωρείται μεμονωμένα, αλλά να λαμβάνεται υπόψη και η αλληλεπίδρασή της με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Συνήθως δε, η μελέτη μιας παραμέτρου πραγματοποιείται με τη διατήρηση των υπολοίπων σταθερών. Για το σύστημα Sn-Ni γίνεται αναλυτική αναφορά στις παραμέτρους ηλεκτρόλυσης στο Κεφάλαιο 2.3.

2.2.2. Πόλωση της Ηλεκτρολυτικής Κυψελίδας

Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, ο τύπος δηλαδή του επιβαλλόμενου ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση, αποτελεί μια από τις βασικότερες παραμέτρους από την οποία εξαρτάται η δομή και οι ιδιότητες του αποθέματος. Στην κοινή πρακτική χρησιμοποιούνται συνήθως δύο τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης:

- i. Ηλεκτροαπόθεση με εφαρμογή *συνεχούς ρεύματος* (DC, *Direct Current*)
- ii. Ηλεκτροαπόθεση με εφαρμογή *παλμικού ρεύματος* (PC, *Pulse Current*).

Ειδικότερα, οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις χωρίζονται σε δύο βασικές υποκατηγορίες: (α) τα *μονοπολικά παλμικά ρεύματα* (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί), και (β) τα *διπολικά παλμικά ρεύματα* (PRC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί).

Στην εργασία αυτή μελετώνται η επιβολή *συνεχούς ρεύματος* και *παλμικού ρεύματος* σταθερής φοράς.

Ηλεκτροαπόθεση με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιβολή σταθερού δυναμικού (*ποτενσιοστατικές συνθήκες*) ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας τον ρυθμό αναγωγής των ιόντων στην κάθοδο (*γαλβανοστατικές συνθήκες*). Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος είναι η **πυκνότητα του ρεύματος** απόθεσης (J : *current density*, σε A/dm^2 ή A/cm^2), η οποία εκφράζει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος. Ενώ, στην περίπτωση εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα και πάλι εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ο βασικός, όμως παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το **εφαρμοζόμενο δυναμικό**. Στη βιομηχανική πρακτική υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, ενώ αντίθετα οι ερευνητικές βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται τόσο σε γαλβανοστατικές, όσο και σε ποτενσιοστατικές συνθήκες.

Ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του δυναμικού είναι εξαιρετικά δύσκολος, λόγω της «ωμικής πτώσης τάσης» $I \cdot R_s$ του δυναμικού, η οποία αποδίδεται στην

αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ωμική πτώση τάσης θεωρείται αμελητέα για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όμως για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος προσεγγίζει σε τάξη μεγέθους την τιμή του μετρούμενου δυναμικού.

Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), μόνο μια παράμετρος μπορεί να μεταβληθεί και αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος (I/A) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (A/dm^2), δηλαδή της καθόδου:

$$J = \frac{I}{A} \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

Ηλεκτροαπόθεση με εφαρμογή παλμικού ρεύματος

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (Εικόνα 2.6):

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

Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται κατά τρόπο ανεξάρτητο μεταξύ τους (Εικόνα 2.6).

Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα χρησιμοποιούμενα μεγέθη:

- i. η περίοδος του παλμού, T και κατ' επέκταση η συχνότητα εφαρμογής του παλμού, ν (Hz), όπου:

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

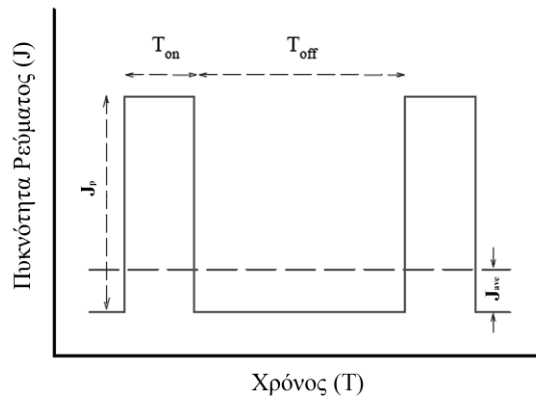
- ii. το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού **duty cycle %** (κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$dc\% = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} \quad (\text{Εξίδωση 2.8})$$

- iii. η μέση πυκνότητα του ρεύματος:

$$J_{ave} = \frac{J_p \cdot T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} = J_p \cdot dc\% \quad (\text{Εξίσωση 2.9})$$

Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών έχει αποδειχθεί ότι είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες αλλά και για τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων .



Εικόνα 2.6: Χρονική εξάρτηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς

Η πιο ολοκληρωμένη μελέτη και η διατύπωση μιας πολύ σημαντικής θεωρίας σχετικά με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έγινε τη δεκαετία του '70 από την ερευνητική ομάδα του Ib[30] , ο οποίος ήταν ο πρώτος που μελέτησε διεξοδικά τη χρήση του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς και την επίδραση των παραμέτρων του στην ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων χαλκού, καδμίου, χρυσού, αργύρου και ρηνίου.

Ήδη από τις πρώτες εφαρμογές παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτροαπόθεση μετάλλων διαπιστώθηκε ότι, η επιβολή των ρευμάτων αυτών εισάγει δύο βασικά πλεονεκτήματα έναντι της συνήθους εφαρμογής συνεχούς ρεύματος:

- Είναι δυνατή η επίτευξη πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων τιμών μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές ρεύμα. Η υψηλή τιμή υπέρτασης σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για τον σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, επομένως ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται .
- Η επιβολή των παλμικών ρευμάτων επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα ρόφησης-εκρόφησης στην περιοχή του καθολύτη, αλλά και της ανακρυστάλλωσης του

αποθέματος, γεγονός το οποίο παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες μεταβάλλοντας τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, αλλά και παρασκευής νέων υλικών, πολλά από τα οποία δεν είναι δυνατόν να παρασκευασθούν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος .

2.2.3. Υπόστρωμα

Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη δομή του αποθέματος είναι η *επιταξιακή δράση του υποστρώματος*. Έχει αποδειχθεί ότι η επιταξιακή επίδραση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του αποθέματος στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Έχει παρατηρηθεί ότι η δράση μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού υποστρώματος μπορεί να επιβάλει στο απόθεμα τη δομή του υποστρώματος, ακόμη και σε πάχος μερικών δεκάδων μm. Πέρα από ένα κρίσιμο πάχος, το απόθεμα αποκτά δομή η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Το κρίσιμο πάχος αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του υποστρώματος και η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, και συνήθως είναι της τάξης των *100nm*. Προκειμένου να περιορισθεί το φαινόμενο της επίταξης κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων, αλλά και για να αποφευχθεί η παρασκευή αποθεμάτων αυξημένου πορώδους, οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν κάποια μηχανική ή χημική κατεργασία των μεταλλικών υποστρωμάτων με στόχο τη λείανσή τους.

2.3. Ηλεκτρολυτική Απόθεση Sn-Ni

2.3.1. Γενικά

Τα κράματα κασσιτέρου-νικελίου είναι ευρέως γνωστά στη βιομηχανία και στον χώρο της μικροηλεκτρονικής λόγω των ελκυστικών χαρακτηριστικών τους, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, ολκιμότητα και συγκολλησιμότητα (*solderability*) [31]. Έχουν την ιδιότητα να είναι μη-αλλεργικά και μπορούν να αντικαταστήσουν τις επικαλύψεις από νικέλιο στα μεταλλικά μέρη (φερμουάρ, ζώνες) των ενδυμάτων. Καθώς έχουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση και διατηρούν τη λαμπερή τους όψη μπορούν να αντικαταστήσουν τη χρήση χρωμίου και να βρουν εφαρμογή σε διακοσμητικά, σε

βιομηχανίες μεταλλικού φινιρίσματος και στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων για προστασία από χάραξη. Πρόσφατα, το κράμα Sn-Ni έχει αναπτυχθεί για χρήση σε υλικά ανόδων μπαταριών λιθίου λόγω της υψηλής θεωρητικής του χωρητικότητας και της χαμηλής μεταβολής του όγκου του [32–34] και λόγω της προοπτικής εφαρμογής του ως υλικό ανόδου σε ψευδο-πυκνωτές [35] ή ως κάθοδος για την έκλυση υδρογόνου σε αλκαλικά διαλύματα [36]. Ειδικότερα, το ηλεκτρόδιο Sn-Ni έχει υψηλή ηλεκτροχημική χωρητικότητα που παραμένει σταθερή ακόμη και μετά από 100 κύκλους φόρτισης –εκφόρτισης [31].

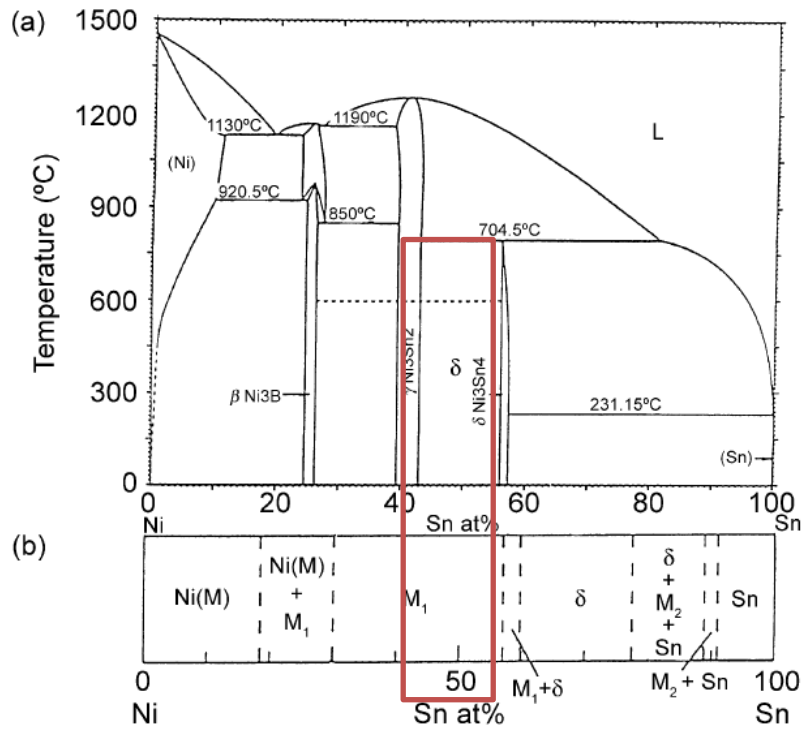
Η δομή των κραμάτων αυτών έχει αξιοσημείωτη σημασία καθώς έχει εξακριβωθεί πως αποτελούνται από *μετασταθείς φάσεις*. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη μη αναστρεψιμότητα της σύνθεσης των φάσεων του κράματος και της μικροδομής τους [37,38].

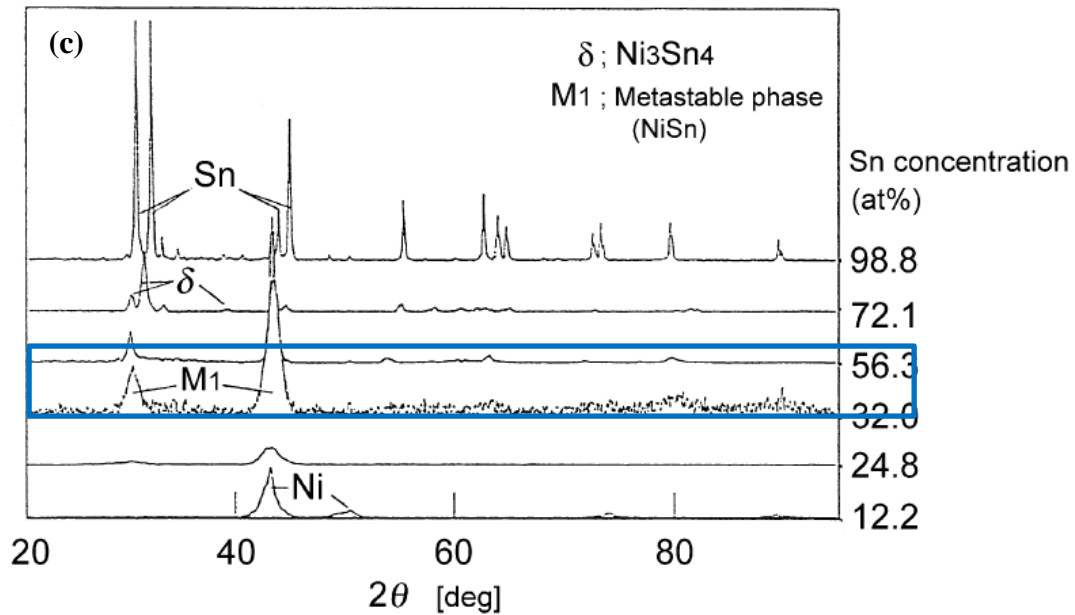
Η ηλεκτρόλυση είναι η πιο οικονομική τεχνική ανάπτυξης των κραμάτων Sn-Ni, αλλά παραμένει ωστόσο δύσκολο να παραχθούν λεπτά φιλμ με την *ακριβή* επιθυμητή χημική σύσταση. Η ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni πραγματοποιείται συνήθως είτε σε ηλεκτρολυτικά λουτρά που περιέχουν χλωριόντα/φθοριόντα [39], σε θερμοκρασία από 65-70°C και πιο σπάνια σε βασικά πυροφωσφορικά λουτρά [40]. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει πως τα παραγόμενα αποθέματα αποτελούνται από μια μόνο ενδομεταλλική μετασταθή φάση, ενώ η ποσοστιαία σύσταση από όξινα χλωριούχα/φθοριούχα λουτρά, είναι περίπου 65% Sn και 35% Ni (1:1 ατομική αναλογία) [39,41]. Αυτά τα αποθέματα είναι γυαλιστερά, με καλή πρόσφυση, αντοχή στη διάβρωση και ικανοποιητική μηχανική αντοχή.

2.3.2. Ηλεκτροκρυστάλλωση Κραμάτων Sn-Ni

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή των επικαλύψεων με σύσταση περίπου 65 wt. % Sn και 35 wt. % Ni, έχει αναφερθεί πως η σύστασή τους αντιστοιχεί σε μεγάλο βαθμό με τη φάση NiSn. Σύμφωνα με τον Rooksby et al. [39], έχει αποδειχτεί ότι οι ηλεκτροαποθέσεις τέτοιων κραμάτων είναι μονοφασικές και ενδομεταλλικής φύσης. Η ένωση NiSn είναι μετασταθής και συνεπώς δεν εντοπίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας. Η μετασταθής δομή αυτών των αποθεμάτων είναι δυνατόν να εξηγηθεί από την υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης των κατιόντων εκφόρτισης που προκύπτει από την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης ($T > 65^\circ\text{C}$). Σύμφωνα με την ομάδα του

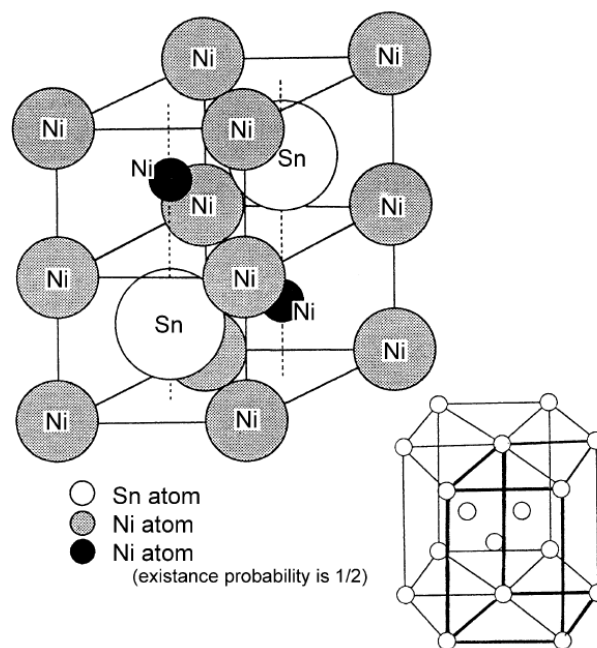
Watanabe et al. [25] για ορισμένα κράματα Sn-Ni εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή μεταξύ 20° και 40° στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στη μετασταθή φάση, έχει NiAl- εξαγωνική δομή [38] και δεν εμφανίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων (Εικόνα 2.7).





Εικόνα 2.7: (a) Το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων για κράματα Ni–Sn (b) διάγραμμα φάσης κραμάτων Ni–Sn από ηλεκτρόλυση (c) X-ray diffraction patterns κραμάτων Ni–Sn από ηλεκτρόαπόθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις Sn [25].

Βάση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων X, οι Watanabe et al. κατασκεύασαν ένα διάγραμμα για διαφορετικά αποθέματα Ni–Sn σε όλο το εύρος της σύστασης Sn–Ni. Η M1 φάση σχηματίζεται για συγκέντρωση Sn από 18–60 at. % όπου $\beta\text{-Ni}_3\text{Sn}$, $\gamma\text{-Ni}_3\text{Sn}_2$ και $\delta\text{-Ni}_3\text{Sn}_4$ είναι οι ενδομεταλλικές φάσεις του διαγράμματος ισορροπίας. Η M1 εμφανίζεται για συγκέντρωση Sn από **30–55 at. % Sn**. Παρόλο που η σύσταση αυτής της φάσης είναι κοντά με την γ -φάση, δείχνει μεγάλη διαλυτότητα σε Sn, που μπορεί να ερμηνευτεί από την πιθανότητα πληρότητας του πλέγματος από άτομα Ni (Εικόνα 2.8).



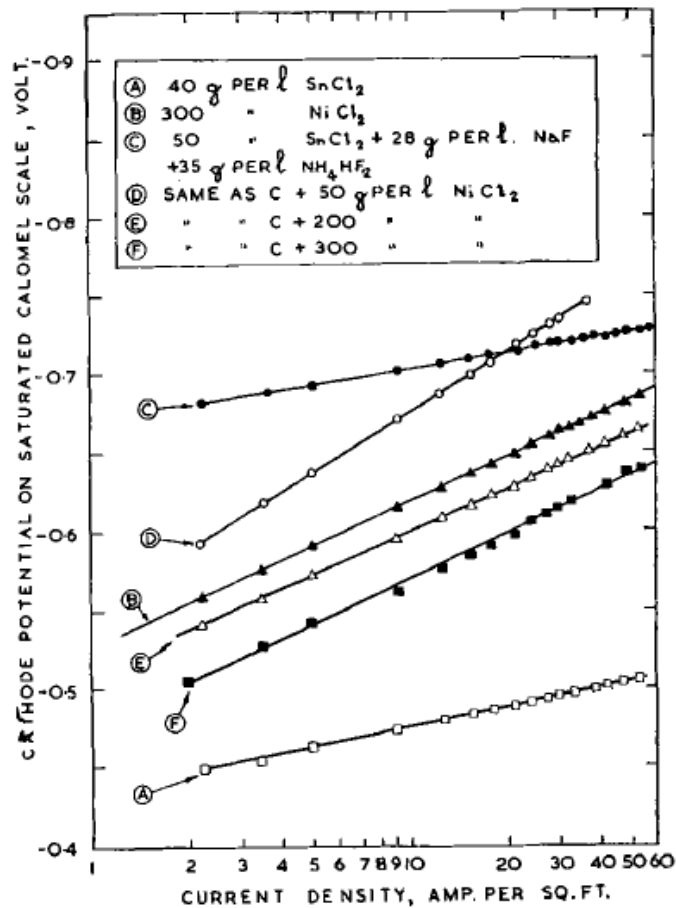
Εικόνα 2.8: Δομή της μετασταθούς φάσης M1 σε κράματα SnNi από ηλεκτροαπόθεση [25].

2.3.3. Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

Τα πρότυπα δυναμικά του νικελίου και του κασσιτέρου είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους, παρουσιάζουν διαφορά μόνο 0,1V και έτσι αναμένεται η κραματική απόθεση να γίνεται από ένα μικτό διάλυμα των ιόντων των μετάλλων. Όμως, το νικέλιο έχει υψηλή τιμή υπέρτασης, με αποτέλεσμα να αποτίθεται κυρίως ο κασσίτερος από λουτρά που περιέχουν και τα δυο μέταλλα ως απλά ιόντα. Πιο συγκεκριμένα, το νικέλιο ανήκει στα αδρανή μέταλλα (Fe, Ni, Co, Pt, Cr, Mn) που έχουν χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής ($j_0 = 10^{-2} \div 10^{-12} \text{Adm}^{-2}$), και η απόθεση τους ελέγχεται από την κινητική, ενώ ο κασσίτερος έχει υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής ($j_0 > 1 \text{Adm}^{-2}$) και η απόθεση του ελέγχεται κυρίως από τη διάχυση. Όπως είναι γνωστό τα δυναμικά των μετάλλων μπορούν να έρθουν πιο κοντά με τη χρήση ενώσεων συμπλοκοποίησης που μειώνουν την ηλεκτροθετικότητα του πιο ευγενούς μετάλλου ή με τη χρήση λουτρών που περιέχουν αναστολείς και μειώνουν την αντίδραση αναγωγής του πιο ευγενούς στοιχείου. Σε σχέση με το νικέλιο, ο κασσίτερος μπορεί να μειώσει την ηλεκτροθετικότητά του με τη χρήση συμπλοκοποιητών, όπως φθοριόντων. Τα φθοριόντα συμπλοκοποιούνται μόνο με τον κασσίτερο, κάνοντας το δυναμικό του αρνητικότερο και έτσι τα πρότυπα δυναμικά των δυο στοιχείων έρχονται πιο κοντά.

Ωστόσο, έχει γίνει αναφορά για την αναγωγή του νικελίου και από ανάμεικτα σύμπλοκα υδροξο-φθοριόντων[42].

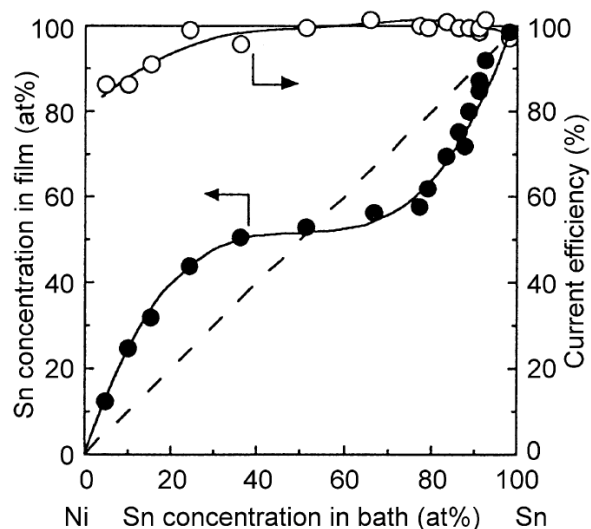
Πολλά από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων παρουσιάζουν πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, όπως γενικότερα τα μέταλλα μετάπτωσης. Ο κασσίτερος συναντάται σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις: Sn(IV) που ονομάζεται stannic (κασσιτερικό) και Sn(II) που ονομάζεται stannous (κασσιτερώδες). Αυτές οι δύο οξειδωτικές καταστάσεις είναι περίπου της ίδιας σταθερότητας. Τα φθοριόντα δημιουργούν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα του δισθενούς κασσιτέρου Sn(II) σε όξινα διαλύματα, ενώ τα ιόντα νικελίου έχουν ελάχιστη τάση για τη δημιουργία συμπλόκων με τα φθοριόντα. Σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες, τα σύμπλοκα του κασσιτέρου με το φθόριο μπορεί να είναι της μορφής SnF_4^{2-} , ωστόσο ανάλογα με την συγκέντρωση των φθοριόντων μπορεί να υπάρχουν και σύμπλοκα της μορφής SnF_3^- Sn_2F_5^- [43]. Έχει αποδειχθεί πως υπάρχει μια οριακή συγκέντρωση φθοριόντων (ανάλογα και με τη συγκέντρωση του κασσιτέρου στο διάλυμα) που αν ξεπεραστεί δεν προκαλεί κάποια αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου [39]. Στην Εικόνα 2.9 παρουσιάζεται η επίδραση στη σχέση δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, με την προσθήκη χλωριούχου νικελίου σε ένα διάλυμα κασσιτέρου φθοριόντων-χλωριόντων. Οι καμπύλες πόλωσης αντιστοιχούν σε διάλυμα μόνο με χλωριόντα κασσιτέρου (A), διάλυμα μόνο με χλωριόντα νικελίου (B) και διάλυμα με χλωριόντα κασσιτέρου και φθοριόντα (C). Οι καμπύλες D, E και F δείχνουν την επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νικελίου σε διάφορες συγκεντρώσεις σε διάλυμα με χλωριόντα κασσιτέρου και φθοριόντα. Στη μέγιστη συγκέντρωση 300 g/L (F), το δυναμικό της καθόδου μειώνεται σημαντικά σε σχέση με το διάλυμα με χλωριόντα κασσιτέρου και φθοριόντα (C) [39]. Είναι σημαντικό το γεγονός ότι η καμπύλη πόλωσης για τον κανονικό ηλεκτρολύτη καταλαμβάνει μια θέση ενδιάμεση μεταξύ των καμπυλών για το απλό χλωριούχο κασσίτερο και το απλό χλωριούχο νικέλιο.



Εικόνα 2.9 : Επίδραση στη σχέση δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, με την προσθήκη χλωριούχου νικελίου σε ένα διάλυμα κασσιτέρου φθοριόντων-χλωριόντων [39]

Η ηλεκτροαπόθεση κραμάτων Sn-Ni από όξινα λουτρά χλωριόντων-φθοριόντων εισήχθη για πρώτη φορά σε εμπορική κλίμακα τη δεκαετία του 1950 [39]. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες διαδικασίες για την απόθεση κραμάτων Sn-Ni, συμπεριλαμβανομένων όξινων λουτρών χλωριόντων-φθοριόντων [39,44,45], αλκαλικών πυροφωσφορικών λουτρών [40,44,46] και όξινων χλωριούχων λουτρών [47]. Πρόσφατα, για να διευρυνθεί το ηλεκτροχημικό παράθυρο απόθεσης μετάλλων και να μειωθεί η έκλυση υδρογόνου, έχει διερευνηθεί και η χρήση επίσης ιοντικών λουτρών για την ηλεκτροαπόθεση κραμάτων Sn-Ni [48,49]. Ωστόσο, η απόθεση διαφορετικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Η σύνθεση, η μορφολογία και η φυσικο/χημική απόδοση του κράματος επηρεάζονται συχνά από τη μέθοδο της διαδικασίας καθώς και από τις παραμέτρους λειτουργίας [44,48]. Επομένως, τα κράματα Sn-Ni χαρακτηρίζονται συχνά από πολυφασικές συνθέσεις. Για παράδειγμα, τα κράματα που παρασκευάζονται από ηλεκτρολύτη

χλωριόντων-φθοριόντων παραμένουν σχετικά σταθερά στη σύνθεση (33–35 wt% νικέλιο) και υπάρχουν ως μονοφασική ομοιόμορφη μεταλλική ένωση ισοατομικού NiSn[44]. Ωστόσο, στα πυροφωσφορικά λουτρά μεταβάλλοντας τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης μπορεί να σχηματιστούν κράματα με διαφορετική σύσταση νικελίου, καθώς και με διαφορετική κρυσταλλική ανάπτυξη που περιέχει ενδομεταλλικές ενώσεις (π.χ. Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₂). Επιπλέον, σε αντίθεση με τα όξινα λουτρά χλωριόντων-φθοριόντων, η σύσταση των επικαλύψεων Sn-Ni μεταβάλλεται από τη συγκέντρωση των μετάλλων Sn και Ni σε ένα βασικό πυροφωσφορικό ηλεκτρολύτη [25,40]. Το βασικό μειονέκτημα των λουτρών που περιέχουν φθοριόντα είναι η διαβρωτική φύση τους και η τοξικότητά τους λόγω της εξάτμισης του υδροφθορικού οξέος εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας των λουτρών αυτών (T>60°C) (Εικόνα 2.10). Ωστόσο, τα πιο δημοφιλή λουτρά είναι τα χλωριούχα-φθοριούχα, ενώ υπάρχουν και αναφορές ικανοποιητικών αποθεμάτων και από λουτρά που δεν περιέχουν φθοριόντα [37].



Εικόνα 2.11: Συγκέντρωση Sn του απλού αποθέματος Sn-Ni και η απόδοση ρεύματος σε σχέση με την συγκέντρωση Sn στο λουτρό [25].

Στην Εικόνα 2.11, η περιεκτικότητα σε Sn των αποθεμάτων Ni-Sn και η απόδοση ρεύματος απεικονίζονται σε γραφική παράσταση έναντι της συγκέντρωσης Sn του λουτρού. Αν και η περιεκτικότητα σε Sn αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης Sn στο λουτρό, δεν ακολουθεί τη διακεκομμένη γραμμή, η οποία αντιπροσωπεύει μια

σχέση σύστασης 1:1. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η απόδοση ρεύματος φτάνει το 85% από το λουτρό πλούσιο σε Ni, αλλά είναι σχεδόν 100% για το υπόλοιπο εύρος συγκέντρωσης [25].

Από βιβλιογραφικά δεδομένα γίνεται σαφές ότι η μεταβολή της **πυκνότητας ρεύματος σε σταθερή θερμοκρασία και τύπο ηλεκτρολυτικού λουτρού** έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της δομής και της μορφολογίας των αποθεμάτων όσο και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους. Συγκεκριμένα, αυξανόμενης της πυκνότητας ρεύματος το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνει και η μορφολογία των αποθεμάτων μεταβάλλεται από σφαιροειδής σε πιο μεγάλους και πεπλατισμένους σφαιρικούς όγκους [36].

Επιπλέον, μια πολύ σημαντική παράμετρος ηλεκτρόλυσης, η οποία μεταβάλλει την σύσταση των αποθεμάτων, είναι το **pH** του λουτρού. Για το σύστημα Sn-Ni, όταν χρησιμοποιούνται όξινα ηλεκτρολυτικά λουτρά, το pH κυμαίνεται μεταξύ 4-5[37,50]. Όσο η τιμή του pH αυξάνεται από 3,5 έως 4,5, το ποσοστό του Sn αυξάνεται. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται βασικά πυροφωσφορικά λουτρά το pH κυμαίνεται από 7,5-8,5 [40,46].

Η **μεταβολή της θερμοκρασίας** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει, επίσης τη σύσταση των αποθεμάτων. Μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του νικελίου στο απόθεμα. Αυτό οδηγεί σε επικαλύψεις που χάνουν τη λαμπερή τους εμφάνιση και αποκτούν σκούρο γκρι χρώμα. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό η θερμοκρασία να παραμένει σταθερή ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιείται (όξινο ή αλκαλικό). Η θερμοκρασία στα όξινα λουτρά χλωριόντων-φθοριόντων κυμαίνεται μεταξύ 60-75°C, ενώ στα βασικά πυροφωσφορικά λουτρά χρησιμοποιούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες γύρω στους 50 °C [40,50].

Η μεταβολή των **συνθηκών ανάδευσης** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει σημαντικά τη σύσταση στην περιοχή του καθολύτη, και κατά συνέπεια την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών. Αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης του λουτρού οδηγεί σε αύξηση της μεταφοράς μάζας στην περιοχή του καθολύτη, γεγονός που οδηγεί στη μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης, επομένως παρατηρείται μείωση του ρυθμού ηλεκτροαπόθεσης εξαιτίας της αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος .

Την τελευταία δεκαετία έχει επικρατήσει η χρήση **ηλεκτροδίων περιστρεφόμενου δίσκου**, **συσκευών υπερήχων** καθώς και **η παροχή αέρα** για την ανάδευση των ηλεκτρολυτικών λουτρών, έναντι των παραδοσιακών μηχανικών ή μαγνητικών αναδευτήρων, κυρίως στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές αποθέσεις, προκειμένου τα σωματίδια του ενισχυτικού μέσου να διατηρούνται σε αιώρηση και να επιτυγχάνεται η ομογενής διασπορά τους στο λουτρό. Στο σύστημα Sn-Ni η αντίδραση αναγωγής των ιόντων Sn γίνεται με διάχυση, ενώ του Ni λαμβάνει χώρα μέσα από μια σειρά μικτών κινητικών αντιδράσεων. Έτσι με την αύξηση της ταχύτητας περιστρεφόμενου δίσκου παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του Sn στο απόθεμα, εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας μεταφοράς των ιόντων Sn^{2+} στο λουτρό. Στην ίδια έρευνα, από όξινο χλωριούχο λουτρό (χωρίς παρουσία φθοριόντων), μεγάλη αύξηση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, προκαλεί μείωση στην απόδοση του ρεύματος της απόθεσης, λόγω της ταυτόχρονης αντίδρασης αναγωγής των υδρογονοκατιόντων (diffusion controlled). Αντιθέτως για παρουσία φθοριόντων στον ηλεκτρολύτη, η απόδοση του καθοδικού ρεύματος δεν φαίνεται να επηρεάζεται [37].





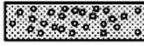



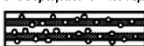


Τέλος, η χρήση **προσθέτων** στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει διαπιστωθεί ότι επιδρά σημαντικά και οδηγεί στην παραγωγή αποθεμάτων με καλύτερη στιλπνότητα, πιο λαμπερή και γυαλιστερή επιφάνεια και καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα σε σχέση με αντίστοιχες επικαλύψεις απουσία προσθέτων στο λουτρό [37,48]. Ο μηχανισμός δράσης των προσθέτων αποτέλεσε για δεκαετίες το αντικείμενο συστηματικής επιστημονικής έρευνας, παρόλα αυτά για ορισμένα συστήματα παραμένει μέχρι και σήμερα αδιευκρίνιστος. Οι περισσότερες θεωρίες ερμηνείας συγκλίνουν στην άποψη ότι τα πρόσθετα προσροφώνται επάνω στη μεταλλική επιφάνεια, όπου παρεμποδίζουν την ανάπτυξη του αποθέματος είτε επικαλύπτοντας τα ενεργά κέντρα της απόθεσης, είτε δημιουργώντας σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Τα οργανικά πρόσθετα ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τις μεταβολές τις οποίες επιφέρουν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων: (α) τις στιλβωτικές ουσίες (*brighteners*), (β) τις λειαντικές (*levelers*) που ως σκοπό έχουν την ομαλοποίηση της επιφάνειας των αποθεμάτων, και (γ) τους διαβρέκτες (*wetting agents*), οι οποίοι προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με στόχο την αποφυγή εμφάνισης βελονισμών στην επιφάνεια του αποθέματος.

3. Ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα

3.1. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων

Με τον όρο *ηλεκτρολυτική συναπόθεση* (*electrolytic codeposition*), περιγράφεται η διαδικασία ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται ομογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης.

Στην περίπτωση παρασκευής νανο-δομημένων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας, τόσο η ευελιξία της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, καθώς και τα υπόλοιπα πλεονεκτήματα τα οποία παρουσιάζει αυτή, την κατατάσσουν σε πολύ ανταγωνιστική θέση έναντι των άλλων βιομηχανικών μεθόδων παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται οι βασικότερες κατηγορίες σύνθετων υλικών, τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με τη χρήση διάφορων ηλεκτροχημικών τεχνικών [51].

Μέθοδοι Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης	Είδη Νάνο-δομημένων Υλικών			
	Νάνο-σωματίδια	Πολυστρωματικά Αποθέματα	Νάνο-δομές	Νανο-κρυσταλλικά υλικά
Συνεχές Ρεύμα (DC)	Μεταλλικό Απόθεμα 	Μέταλλο Α Στοιβάδα Ni 	Νάνο-σολήνες 	Μίταλλο 
Παλμικό Ρεύμα Σταθερής Φοράς (PC)	Νάνο-σωματίδια Απόθεμα Κράματος 	Μέταλλο Β Στοιβάδα Cu 	Νάνο-σύρματα 	Κράμα 
Παλμικό Ρεύμα Αντίθετης Φοράς (PRC)	Πολυστρωματικό Απόθεμα 		Νάνο-σύρματα 	Κράμα Fe Co 

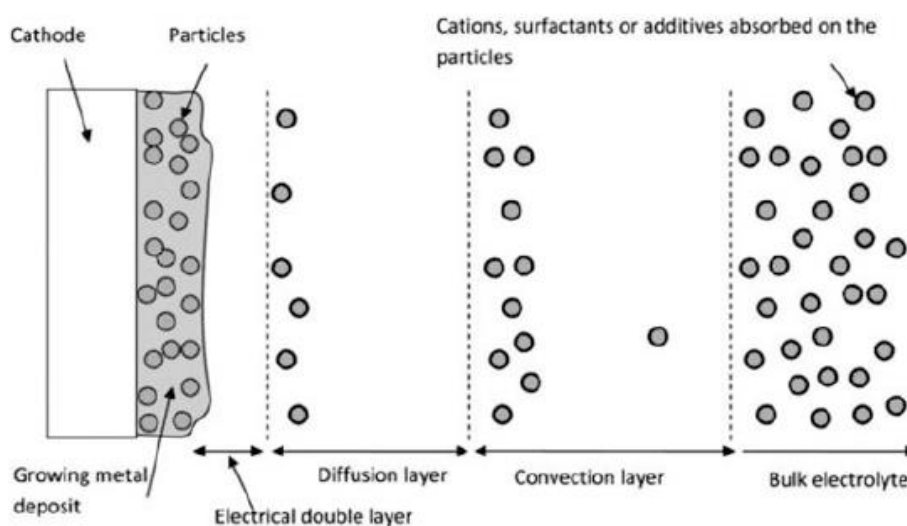
Εικόνα 3.1: Κατηγορίες νανο-δομημένων υλικών, τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με τις διάφορες τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης [51]

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων στοχεύει κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων με αρκετές μελέτες να πραγματοποιούνται τα τελευταία 30 χρόνια. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που έχουν προταθεί μηχανισμοί και μοντέλα περιγραφής του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, περιορισμένος αριθμός εργασιών

ασχολούνται με την επίδραση του εγκλεισμού των μη μεταλλικών ενισχυτικών σωματιδίων στην κρυσταλλική ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας.

Τα συνηθέστερα μέσα ενίσχυσης υπό τη μορφή σωματιδίων είναι κυρίως τα οξείδια, καρβίδια, βορίδια και νιτρίδια διαφόρων μετάλλων (π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , SiC , WC , TiC , Cr_3C_2 , AlN), σωματίδια γραφίτη ή διαμαντιού, αλλά και οργανικά πολυμερικά σωματίδια (π.χ. PS, PTFE, PCMF). Η μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες των υλικών από τα οποία προέρχονται, αλλά και από τη συνοχή και τη μηχανική αντίσταση που εμφανίζει η διεπιφάνεια μήτρας – ενισχυτικού μέσου [51–53].

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, μπορεί μέχρι σήμερα να μην έχει πλήρως κατανοηθεί, παρόλα αυτά η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων με ενίσχυση σωματιδίων έχει περάσει στο στάδιο της βιομηχανικής εφαρμογής (πχ Ni/SiC), στοχεύοντας κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων. Η Εικόνα 3.2 περιγράφει τα βασικά στάδια της συναπόθεσης στερεών σωματιδίων σε μια αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα για το σχηματισμό μιας σύνθετης επικάλυψης.



Εικόνα 3.2: Τα στάδια της συναπόθεσης στερεών σωματιδίων σε μια αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα για τον σχηματισμό μιας σύνθετης επικάλυψης [53].

Η ενσωμάτωση των σωματιδίων σε μια μεταλλική μήτρα μπορεί να επιτευχθεί με εξαναγκασμένη ροή (convection) των σωματιδίων προς την επιφάνεια της κάθοδου, με

μηχανική παγίδευση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, ή/και ηλεκτροφορητική μετανάστευση των σωματιδίων προς την αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα. Τα στάδια που περιλαμβάνονται είναι:

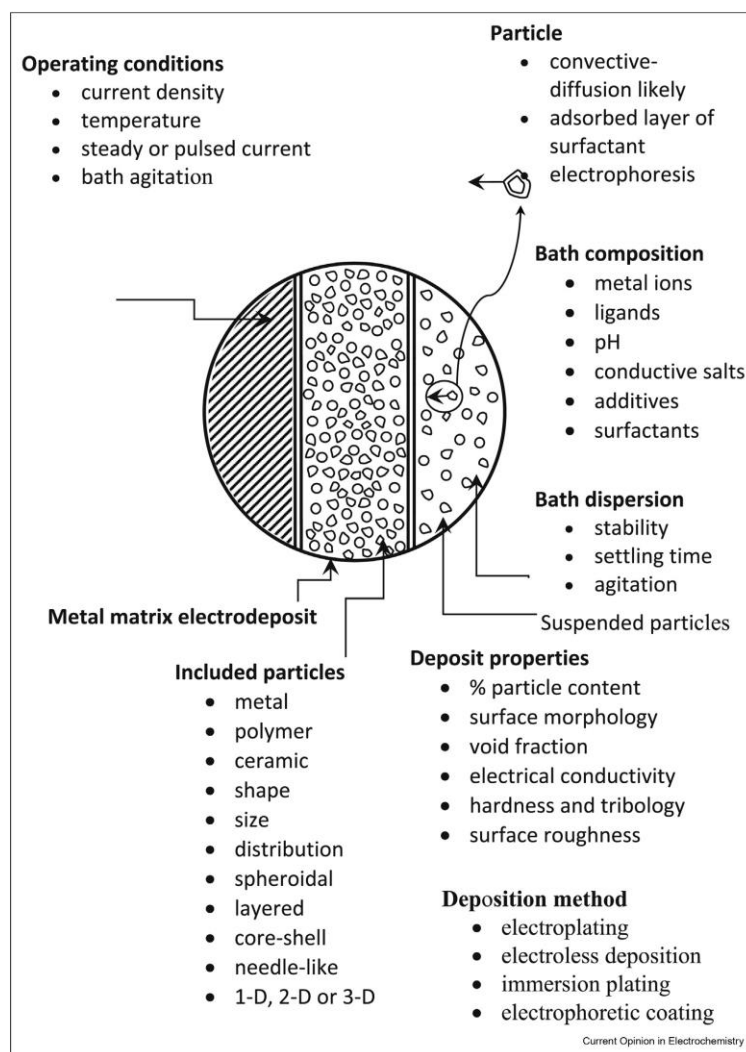
- 1ο στάδιο: τα σωματίδια, κατά την προσθήκη τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αποκτούν μια στοιβάδα προσροφημένων χημικών ειδών
- 2ο στάδιο: μέσω της εξαναγκασμένης ροής (λόγω ανάδευσης του λουτρού) τα σωματίδια μεταφέρονται στα όρια της υδροδυναμικής στοιβάδας διάχυσης
- 3ο στάδιο: τα σωματίδια διαχέονται προς την επιφάνεια της καθόδου μέσω της στοιβάδας διάχυσης
- 4ο στάδιο: τα σωματίδια προσροφούνται στην επιφάνεια της καθόδου, ενώ ακόμη περιβάλλονται από τη στοιβάδα των προσροφημένων χημικών ειδών.
- 5ο στάδιο: τα προσροφημένα στη κάθοδο σωματίδια ενσωματώνονται στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα, μόνο εφόσον ένα ικανό μέρος των χημικών ειδών που τα περιβάλλει αναχθεί ταυτόχρονα με τα ιόντα του μετάλλου στην κάθοδο [53].

Όπως στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, έτσι και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, υπάρχουν πολλές πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά (π.χ. η κρυσταλλική οργάνωση, το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων) και στις ιδιότητές των σύνθετων επικαλύψεων.

3.2. Επίδραση των Παραμέτρων Ηλεκτρόλυσης στη Συναπόθεση σωματιδίων

Η μελέτη της επίδρασης αυτής γίνεται πολυπλοκότερη στην περίπτωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, όπου η εισαγωγή των σωματιδίων στο λουτρό επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης. Οι πιο βασικές παράμετροι, οι οποίες επιδρούν στην κρυσταλλική οργάνωση, στη δομή, στην επιφανειακή μορφολογία, στις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, στο ποσοστό συναπόθεσης και στην ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα είναι οι ακόλουθες [51–53] (Εικόνα 3.3).

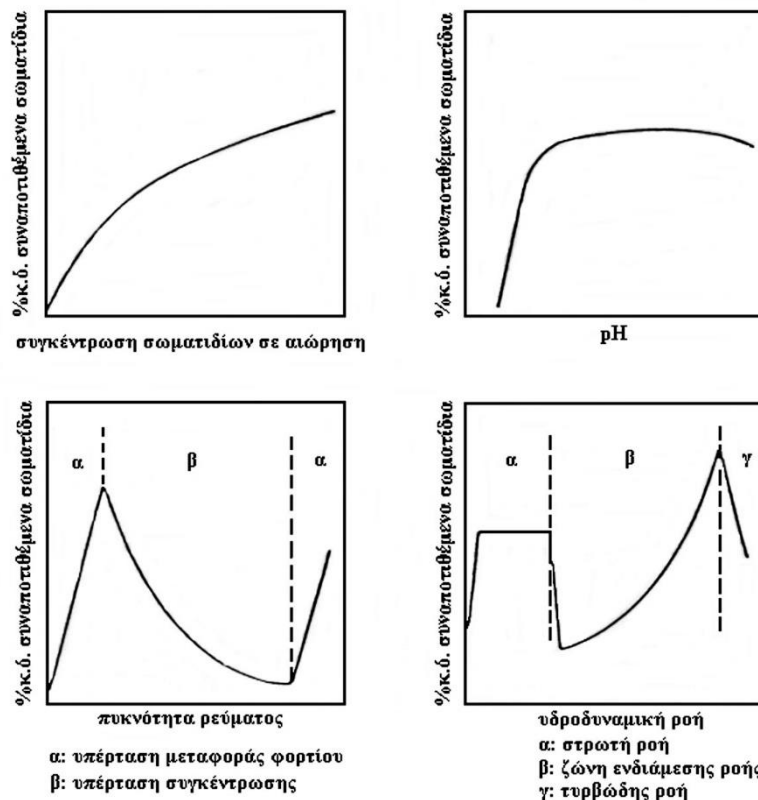
- τα χαρακτηριστικά των στερεών σωματιδίων, όπως ο τύπος, το μέγεθος, η τεχνική παρασκευής τους ή πιθανή προκατεργασία τους πριν την προσθήκη τους στο λουτρό, η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς επίσης και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση,
- η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων,
- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας (συνεχές ή παλμικό ρεύμα), η θερμοκρασία, το pH και ο τρόπος ανάδευσης του λουτρού.



Εικόνα 3.4: Παράμετροι που επηρεάζουν την απόθεση σύνθετων επικαλύψεων [53].

Η επίδραση κάθε μιας από τις παραμέτρους των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης, δεν θα πρέπει να θεωρείται μεμονωμένα, αλλά να λαμβάνεται υπόψη και η αλληλεπίδρασή της με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Συνήθως δε, η μελέτη μιας παραμέτρου πραγματοποιείται με τη διατήρηση των υπολοίπων σταθερών. Η μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας, έχει δείξει ότι είναι δύσκολο να υπάρξει μια σαφής εικόνα για την επίδραση καθεμιάς παραμέτρου, γιατί πολύ συχνά διαφορετικά ή ακόμη και αντικρουόμενα συμπεράσματα έχουν ανακοινωθεί από διάφορους ερευνητές [9].

Σημαντικός είναι ο αριθμός εργασιών που μελετούν την επίδραση των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Παρά την πρόοδο που έχει πραγματοποιηθεί μέσα από αυτές, για συγκεκριμένες παραμέτρους παραμένει ασαφής ο μηχανισμός με τον οποίο επηρεάζουν την ένταξη των σωματιδίων στο μεταλλικό πλέγμα [9]. Οι επικρατέστερες απόψεις για τον τρόπο επίδρασης των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στο ποσοστό εγκλεισμού των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου σε μεταλλικές μήτρες παρουσιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Στην Εικόνα 3.5 που ακολουθεί αναπαρίσταται σχηματικά ο τρόπος επίδρασης των τεσσάρων βασικότερων παραμέτρων, δηλαδή της συγκέντρωσης των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη, της τιμής του pH, της πυκνότητας ρεύματος και των υδροδυναμικών συνθηκών του λουτρού.



Εικόνα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης των βασικότερων παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου [9].

Κατά κοινή ομολογία, ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας για τον καθορισμό του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στο μεταλλικό απόθεμα είναι τα ίδια τα σωματίδια και τα χαρακτηριστικά τους, δηλαδή **το είδος τους**, η **συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό**, **το σχήμα τους** (σφαιρικό ή ακανόνιστο), **το μέγεθός τους** (της τάξης των μm ή nm) και **η επιφανειακή φόρτισή τους**.

Αναφορικά με τη **συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό**, αρκετοί ερευνητές διαπίστωσαν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων αυξάνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό, για πολλά διαφορετικά συστήματα. Κάποιοι ερευνητές επισήμαναν την ύπαρξη μεγίστου στην καμπύλη συγκέντρωσης σωματιδίων στο λουτρό έναντι του ποσοστού ενσωμάτωσης στο απόθεμα, ενώ ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονταν, πέρα του σημείου αυτού, το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνονταν λιγότερο ή περισσότερο. Αυτό το μέγιστο αντιστοιχεί στις συνθήκες για τις οποίες ο ρυθμός με τον οποίο τα σωματίδια πλησιάζουν την κάθοδο είναι ίσος με το ρυθμό ενσωμάτωσής τους στο μεταλλικό απόθεμα. Περεταίρω αύξηση του ρυθμού προσέγγισης των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει: (α) απομάκρυνση των ήδη προσροφημένων σωματιδίων στην κάθοδο και (β) μείωση του ρυθμού προσρόφησης των νέων σωματιδίων λόγω γεωμετρικών φαινομένων [54].

Η σχέση μεταξύ των **επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων** και του ποσοστού ενσωμάτωσης έχει μελετηθεί εκτενώς και διαπιστώθηκε ότι, ο εγκλεισμός σωματιδίων στις μεταλλικές μήτρες εξαρτάται σημαντικά από την **υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα** που παρουσιάζουν, μιας και η ιδιότητά τους αυτή καθορίζει τις επιφανειακές δυνάμεις, οι οποίες ασκούνται μεταξύ σωματιδίων και ηλεκτροδίου. Συγκεκριμένα είναι γνωστό ότι τα οξειδία είναι υδρόφιλα και εκεί αποδίδεται η δυσκολία συναπόθεσης των σωματιδίων αυτών, όπως SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Έχει αποδειχθεί ότι, η αιτία που κάνει τα υδρόφιλα σωματίδια να δυσκολεύονται να εγκλειστούν στη μεταλλική μήτρα, είναι η παρουσία μιας στοιβάδας ενυδάτωσης στην επιφάνειά τους [55]. Η στοιβάδα αυτή εμποδίζει τα σωματίδια να αποκτήσουν «πραγματική» επαφή με το ηλεκτρόδιο, και έτσι μεταξύ τους αναπτύσσεται ένα διάκενο. Κατά την ηλεκτροαπόθεση, ιόντα μετάλλου διαχέονται στο κενό αυτό και

ανάγονται στην κάθοδο, κάτω από το σωματίδιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα σωματίδια να «ανασηκωθούν» από τα κινητά όρια του καθολύτη, αντί να εγκλεισθούν στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, γνωστό και ως φαινόμενο “*riding*”, το οποίο εξαρτάται από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος, τον συντελεστή διάχυσης των ιόντων και πιθανότατα το μέγεθος των σωματιδίων. Βρέθηκε ότι με αύξηση της υδροφιλικότητας των σωματιδίων το φαινόμενο εντείνεται, ενώ τα υδρόφοβα σωματίδια δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό [56].

Επιπλέον, **η επιφανειακή φόρτιση** των σωματιδίων, σχετίζεται άμεσα με τη δυνατότητα εγκλεισμού τους στη μεταλλική μήτρα. Τα σωματίδια των οποίων η επιφάνεια είναι δραστικότερη ως προς την προσρόφηση ιόντων από το λουτρό (μεταλλικών ιόντων ή ιόντων υδρογόνου), παρουσιάζουν αυξημένες μοριακές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και συνεπώς αποτίθενται με μεγαλύτερη ευκολία. Τα σωματίδια που εμφανίζουν επιφανειακή φόρτιση διατηρούνται ευκολότερα σε αιώρηση εξαιτίας της μεταξύ τους άπωσης και δεν συσσωματώνονται, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι η θετική επιφανειακή φόρτιση προάγει τη συναπόθεση, και αυτό διότι τα θετικά φορτισμένα σωματίδια έλκονται από την κάθοδο και συναποτίθενται ικανοποιητικά. Η επιφανειακή φόρτιση των σωματιδίων μετράται ποσοτικά μέσω του **δυναμικού ζ** (*ζ-potential*). Διαπιστώθηκε ότι, η ενσωμάτωση είναι μικρή όταν το ζ είναι αρνητικό, *εμποδίζεται όταν είναι μηδέν, και είναι μεγάλη όταν το ζ είναι θετικό*.

Το **μέγεθος των σωματιδίων** φαίνεται να παρουσιάζει καθοριστικό ρόλο στο ποσοστό ενσωμάτωσης. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι το σχήμα των σωματιδίων επιδρά στον τρόπο προσρόφησης των σωματιδίων στην κάθοδο, στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην ευστάθεια της αιώρησης, ενώ ταυτόχρονα διαπιστώθηκε ότι το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να διαφοροποιηθεί με το μέγεθος των σωματιδίων. Με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων έχει παρατηρηθεί αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μήτρα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι μπορεί μεν σε ορισμένες περιπτώσεις σωματίδια μικρότερου μεγέθους να φαίνεται ότι συναποτίθενται σε μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τα μεγαλύτερα μεγέθους, ωστόσο τα ποσοστά αυτά δίνονται σχεδόν πάντα είτε σε ποσοστά επί της εκατό κατά βάρος (wt.%), είτε κατ’ όγκο (vol.%). Αν αυτά τα ποσοστά μετατραπούν σε *ποσοστά αριθμού σωματιδίων ανά μονάδα μάζας, όγκου ή επιφάνειας σύνθετου αποθέματος* -μετά από κάποιες παραδοχές (π.χ. σφαιρικά σωματίδια)- τις περισσότερες φορές η εικόνα

αντιστρέφεται και ο αριθμός των συναποτιθέμενων σωματιδίων μικρότερου μεγέθους είναι κατά πολύ μεγαλύτερος [57].

Η *σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού* επιδρά στην *ποιότητα των επικαλύψεων*, αλλά και *στο ποσοστό της συναποτιθέμενης φάσης* στη μεταλλική μήτρα. Ερευνητές έχουν κατά καιρούς διαπιστώσει ότι, διαφορετικά είδη λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης για το ίδιο είδος σωματιδίων, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη [58].

Η προσθήκη *οργανικών ή ανόργανων ουσιών* στα λουτρά επιμετάλλωσης έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να επιδράσει καταλυτικά, τόσο στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, όσο και στην πραγματοποίηση ή μη της ενσωμάτωσης της ενισχυτικής φάσης στο μέταλλο. Η παρουσία προσθέτων δρα με διαφορετικό μηχανισμό, ανάλογα με το σύστημα, εν γένει όμως αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης. Στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων είναι πολύ συχνή η χρήση *τασιενεργών ουσιών*, με σκοπό να σταθεροποιηθεί η αιώρηση των σωματιδίων στο λουτρό και να μειωθεί η πιθανότητα συσσωμάτωσης και κατακρήμνισης των σωματιδίων [59].

Η *πυκνότητα του ρεύματος* απόθεσης επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και για τον λόγο αυτό έχει μελετηθεί ιδιαίτερα. Αν και κάθε σύστημα μετάλλου/ σωματιδίου είναι ξεχωριστό και επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του σωματιδίου, παρ' όλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μείωση του ποσοστού εγκλεισμού των σωματιδίων στη μήτρα, αν και έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία περισσότερα από ένα μέγιστα σημεία [18,22,60,61].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών, τα οποία συμφωνούν με τις διαπιστώσεις για την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο ποσοστό ενσωμάτωσης, σημαντικός παράγοντας για τη συναπόθεση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είναι ο *ρυθμός ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος*, ο οποίος εξαρτάται με τη σειρά του από την *πυκνότητα του ρεύματος* και τον *χρόνο* που τα σωματίδια παραμένουν στην καθοδική επιφάνεια πριν εγκλειστούν στο μέταλλο. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η απαιτούμενη ποσότητα μετάλλου για τον εγκλεισμό των σωματιδίων στο απόθεμα είναι τόσο μικρότερη, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια. Οι ερευνητές συμπέραναν ότι για τον εγκλωβισμό ενός σωματιδίου σφαιρικού

σχήματος αρκεί η ανάπτυξη του μεταλλικού αποθέματος γύρω από αυτό κατά ένα ποσοστό 50% της διαμέτρου του, ενώ στην περίπτωση των συσσωματωμάτων, η πιθανότητα να εγκλειστεί στο απόθεμα ένα σωματίδιο του συσσωματώματος οδηγεί στη συναπόθεση ολόκληρου του συσσωματώματος [62].

Παρότι το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την ηλεκτρολυτική απόθεση, αλλά και την ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων αφορούν αποθέσεις με την επιβολή *συνεχούς ρεύματος*, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, παράγοντας αποθέματα με ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης σε σχέση με το συνεχές [63–68].

Η τιμή pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας, κυρίως για τη μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης. Για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί ότι η φύση και το μέγεθος της επιφανειακής φόρτισης των αμφοτερικών οξειδίων, όπως τα Al_2O_3 και TiO_2 , όταν βρεθούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εξαρτάται από την τιμή του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού: σε όξινα διαλύματα τα σωματίδια αυτά φορτίζονται θετικά, ενώ σε βασικά αρνητικά. Αναφορικά με σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου/ TiO_2 έχει διαπιστωθεί ότι, η συναπόθεση στερεών σωματιδίων ευνοείται σε $pH > 2$, πέρα όμως από αυτή τη γενική παρατήρηση, η συμπεριφορά κάθε συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των σωματιδίων [53,61].

Οι **υδροδυναμικές συνθήκες** που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επηρεάζουν, επίσης, σε σημαντικό βαθμό τη συναπόθεση των σωματιδίων. Εκτός από τη χρήση τασιενεργών ουσιών, με την επιλογή των κατάλληλων υδροδυναμικών συνθηκών επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της αιώρησης και η ελαχιστοποίηση της συσσωμάτωσης και κατακρήμνισης των σωματιδίων στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ παράλληλα τα σωματίδια φτάνουν ευκολότερα από τον κύριο όγκο του λουτρού στην επιφάνεια της καθόδου για να αποτεθούν, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στις περισσότερες περιπτώσεις. Η ανάδευση του λουτρού αυξάνει τη μεταφορά των σωματιδίων στην κάθοδο, και έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα ποσοστά αποτιθέμενων σωματιδίων, αν και η *ισχυρή* ανάδευση του λουτρού μπορεί τελικά να οδηγήσει σε μείωση των αποτιθέμενων σωματιδίων, διότι τα σωματίδια απομακρύνονται από την κάθοδο πριν προλάβουν να ενσωματωθούν [69]. Στην παρούσα μελέτη, τα σωματίδια TiO_2 διατηρούνται

ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την επιβολή μαγνητικής ανάδευσης και ενσωματώνονται στο απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο.

Η επίδραση της *θερμοκρασίας του λουτρού* δεν έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό συναπόθεσης στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Σχετικά με σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου, έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία του λουτρού είναι μεταξύ 50° – 60°C, και οι μεταβολές της μέσα σε αυτό το εύρος επηρεάζουν σε μικρό βαθμό το ποσοστό της συναπόθεσης [9].

Όσον αφορά στην επίδραση της αύξησης του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων και της ταυτόχρονης ομοιόμορφης κατανομής τους στη μεταλλική μήτρα πάνω στις **ιδιότητες** των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων, έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διάφορα σύνθετα συστήματα και έχει διαπιστωθεί ότι με την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης:

- αυξάνονται εν γένει οι εσωτερικές τάσεις των αποθεμάτων κατά απόλυτη τιμή, γεγονός που αποδίδεται πιθανόν στην αύξηση της πυκνότητας των αταξιών δομής που επιφέρει η συναπόθεση [70]
- τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας, βελτιωμένη ελατότητα και αντίσταση στην τριβή [18,22,71,72].

3.3. Σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων TiO₂

Σύνθετα αποθέματα μεταλλικής μήτρας ενσωματωμένων με νανοσωματίδια **TiO₂** αποτελούν αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών ομάδων μέχρι σήμερα. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων τιτανίας στη μεταλλική μήτρα προσδίδει στα αποθέματα αυξημένη μικροσκληρότητα και αντοχή σε διάβρωση, μικρότερες τιμές στις παραμένουσες τάσεις του υλικού, και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις [18,22,61].

Ωστόσο, το διοξείδιό του τιτανίου παρουσιάζει τη δυνατότητα κάποιων επιπλέον εφαρμογών των σύνθετων αποθεμάτων, σε σύγκριση με τα άλλα κεραμικά σωματίδια, τα οποία ευρέως χρησιμοποιούνται (πχ SiO₂, Al₂O₃ και Cr₂O₃). Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοαισθητήρας (photosensitiser) σε φωτοβολταϊκά κελιά,

ενισχύοντας την απόδοση της ηλεκτρολυτικής διάσπασης (electrolytic splitting) του νερού όταν επικαλύπτεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως φωτοκαταλύτης για την απορρύπανση του πόσιμου νερού για την απολύμανση βιομηχανικών αποβλήτων και τον καθαρισμό ρευμάτων αέρα (air streams). Η τιτανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αισθητήρας μέτρησης ποσότητας οξυγόνου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την πρακτική εφαρμογή των παραπάνω είναι η ακινητοποίηση των σωματιδίων της τιτανίας σε μια μήτρα. Λεπτά υμένα τιτανίας παρουσιάζουν αυτο-καθαριζόμενες και αυτο-απολυμαινόμενες ιδιότητες όταν εκτίθενται σε UV ακτινοβολία (αντιμικροβιακές επιφάνειες), και συνεπώς αποτελούν ιδανικά υλικά κατασκευής φαρμακευτικών διατάξεων, επιφανειών παρασκευής τροφίμων, φίλτρων κλιματιστικών καθώς και επιφανειών ειδών υγιεινής.

Έτσι, σε ερευνητικό επίπεδο η μελέτη των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας / τιτανίας έχει κεντρίσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον των ερευνητών, τόσο για τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν, σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα μετάλλων, όσο κυρίως όμως για τις ενδιαφέρουσες φωτοηλεκτρικές - φωτοχημικές ιδιότητες τις οποίες συνδυάζουν [11,18,22,61,71,73–77].

Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές γίνονται για σύνθετες επικαλύψεις Ni-TiO₂. Το 2013, οι Spanou et al. [11] μελέτησαν την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων TiO₂ σε μεταλλική μήτρα νικελίου με την εφαρμογή ηλεκτροαπόθεσης συνεχούς ρεύματος. Ο έλεγχος των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης έδειξε ότι διευκολύνει τη ρύθμιση των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του νικελίου και την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων διοξειδίου τιτανίου στην επικάλυψη. Με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες αυτοκαθαρισμού των σύνθετων επικαλύψεων (φωτοκατάλυση και υδροφιλία).

Οι Mohajeri et al. [78] παρασκεύασαν ηλεκτρολυτικά πολυστρωματικές επικαλύψεις Ni-TiO₂/TiO₂ από ένα λουτρό νικελίου που περιείχε TiO₂ διάλυμα -sol με εφαρμογή παλμικού ρεύματος και στη συνέχεια οι σύνθετες επικαλύψεις υποβλήθηκαν σε θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες. Η φωτοκαταλυτική απόδοση των πολυστρωματικών επικαλύψεων εκτιμήθηκε με την αποικοδόμηση του ρύπου πορτοκαλί του μεθυλίου. Οι πολυστρωματικές επικαλύψεις που θερμαίνονται στους 450°C εμφάνισαν τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Αυτό ερμηνεύτηκε

με βάση το υψηλότερο ποσοστό του ανατάση που ανιχνεύτηκε στην επικάλυψη που υπέστη θερμική κατεργασία σε αυτή τη θερμοκρασία.

Νανοδομημένες σύνθετες επικαλύψεις Zn-TiO₂ αποτέθηκαν ηλεκτρολυτικά σε υπόστρωμα χάλυβα. Οι σύνθετες επικαλύψεις Zn-TiO₂, έδειξαν υψηλή δραστηρότητα στη φωτοκαταλυτική οξείδωση της ακεταλδεύδης CH₃CHO.

Τα νανοσύνθετα αποθέματα Ag-TiO₂ παρασκευάστηκαν ηλεκτροχημικά χρησιμοποιώντας ένα αλκαλικό ηλεκτρολύτη βασισμένο στη διάλυση του AgNO₃ με κολοϊδή σωματίδια TiO₂ [79]. Οι επικαλύψεις Ag-TiO₂ παρουσιάζουν φωτοκαταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές που προέκυψαν από άλλες τεχνικές παρασκευής. Η ηλεκτροαπόθεση σύνθετων στρωμάτων Ag-SiO₂-TiO₂ και Ag-TiO₂ σε υπόστρωμα γραφίτη παρήγαγε υλικά με βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση υπό τη επίδραση της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας [80].

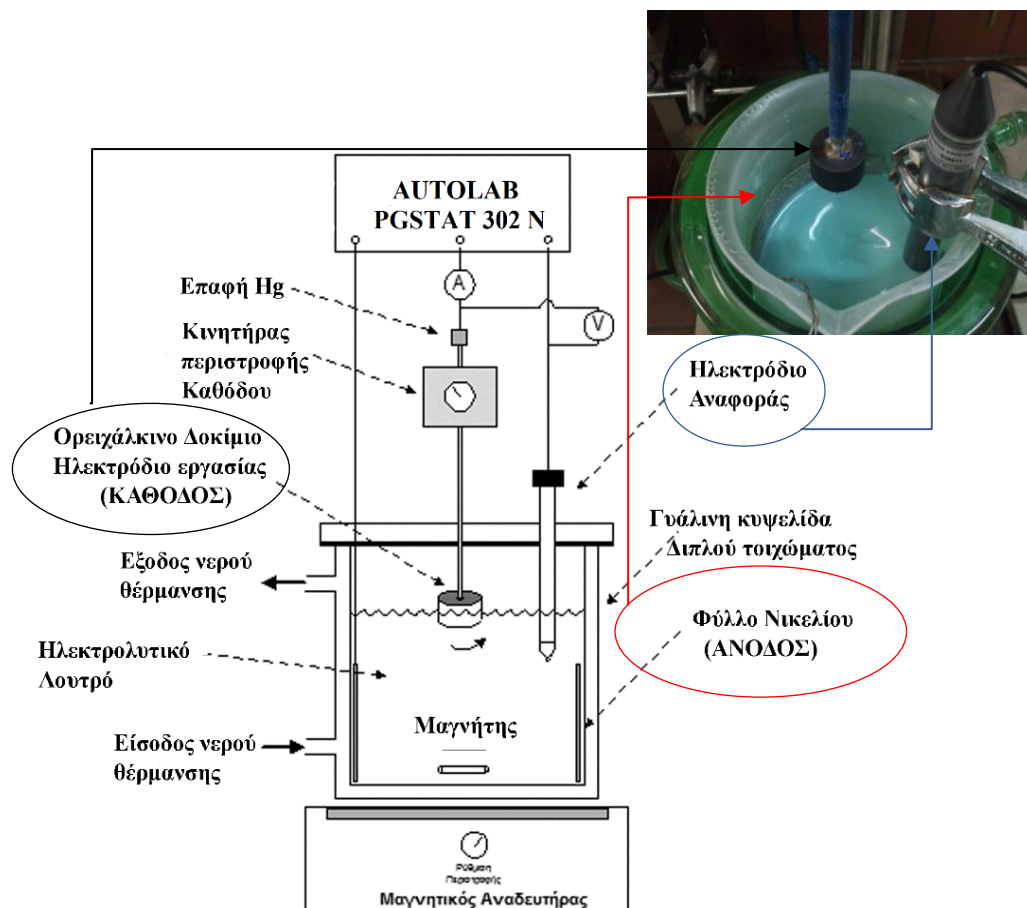
Διάφορα μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρα για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων με ακινητοποιημένα σωματίδια TiO₂ με φωτοκαταλυτική απόδοση. Κάποια από αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος (όπως Ag, Au) και μερικά είναι τοξικά και επικίνδυνα για την υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον (Ni, Zn). Η μήτρα Sn-Ni αποτελεί εξαιρετική επιλογή για την παραγωγή αυτού του είδους σύνθετων επικαλύψεων, καθώς το κράμα Sn-Ni παρασκευάζεται εύκολα, είναι οικονομικό, μη τοξικό και υποαλλεργικό σε σχέση με άλλα μέταλλα, όπως το Ni. Ωστόσο υπάρχει ελάχιστη βιβλιογραφία που αφορά τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ και τη φωτοκαταλυτική τους δράση [73]. Οι πρώτες αναφορές για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ και την φωτοκαταλυτική τους δράση αφορούν τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής έρευνας, ενώ στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές που αφορούν τις συγκεκριμένες σύνθετες επικαλύψεις [22,71].

4. Πειραματική Διαδικασία

Στο κεφάλαιο 4 γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας για την ηλεκτρολυτική παρασκευή των απλών και σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni με ενσωματωμένα νανοσωματίδια TiO_2 . Επιπλέον, παρουσιάζονται τα μορφολογικά, δομικά και χημικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικό μέσο στις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/ TiO_2 . Επιπλέον, παρουσιάζονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό της δομής, της σύστασης, της μορφολογίας, των χημικών, μηχανικών και των φωτο-επαγόμενων ιδιοτήτων των αποθεμάτων.

4.1. Πειραματική Διάταξη

Η παρασκευή των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Sn-Ni σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς πραγματοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας για την παρασκευή καθαρών και σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni με ενισχυτικό μέσο TiO_2 .

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει:

- *Ηλεκτρολυτική κυψελίδα (βάλου)* χωρητικότητας ενός λίτρου (1000mL) που έχει διπλό τοίχωμα κυκλοφορίας νερού για ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη, με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου με θερμοστάτη στη θερμοκρασία των $70 \pm 1^\circ\text{C}$. Καθώς το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει φθοριόντα, F⁻, που οξειδώνουν το γυαλί, εντός της υάλινης κυψελίδας τοποθετείται ερμητικά *πλαστικό ποτήρι ζέσεως* (χωρητικότητας 1000mL). Με αυτή τη διάταξη πραγματοποιείται η ομαλή

διεξαγωγή των πειραμάτων, χωρίς θερμικές απώλειες και αποφυγή αστοχίας/διάβρωσης της υάλινης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

- *Σύστημα τριών ηλεκτροδίων:*
 - a. *Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE):* Στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν ορειχάλκινα κυλινδρικά δοκίμια (70% Cu, και 30% Zn), τα οποία αποτέλεσαν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση της μήτρας κασσιτέρου-νικελίου. Τα ορειχάλκινα δοκίμια προσαρτίζονται σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτροαπόθεσης και των δοκιμών κυκλικής βολταμετρίας κυμάνθηκε από 0-1500rpm.
 - b. *Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE):* Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl κορεσμένο σε διάλυμα 3M KCl, με δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με $+0.197 \pm 0.09$ V. Το ηλεκτρόδιο είναι ειδικά κατασκευασμένο από πλαστικό (Teflon), για αποφυγή οξειδωσης λόγω της παρουσίας φθοριόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορεί να φτάνει τους 80°C.
 - c. *Ηλεκτρόδιο Μέτρησης (CE):* Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε φύλλο νικελίου καθαρότητας 99,9%. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται φαινόμενα πόλωσης.
- *Ποτενσιοστάτη/Γαλβανοστάτη, Autolab PGSTAT 302 N:* Οι πειραματικές συνθήκες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροαπόθεσης και καθοδικής σάρωσης (επιβαλλόμενο δυναμικό, ρυθμός σάρωσης, τιμές εφαρμοζόμενων παλμών για τα πειράματα παλμικής ηλεκτροαπόθεσης) εισέρχονται μέσω του λογισμικού NOVA. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται ψηφιακά στην οθόνη του ποτενσιοστάτη και αποθηκεύονται αυτόματα για περαιτέρω επεξεργασία.
- *Ο έλεγχος του pH και της θερμοκρασίας* του λουτρού πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό pH-μετρο (το στέλεχος του ηλεκτροδίου ήταν πλαστικό) και θερμοστοιχείο. Το pH του λουτρού μετρούνταν στην αρχή και το τέλος κάθε ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Η διόρθωσή του pH στην επιθυμητή τιμή, που σύμφωνα με τις οδηγίες παρασκευής του ηλεκτρολύτη είναι μεταξύ 4,4-5, πραγματοποιούνταν με τη προσθήκη σταγόνων διαλύματος αμμωνίας για την αύξηση του pH ή με τη

προσθήκη σταγόνων αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, για τη μείωση του αντίστοιχα.

- Τέλος, προκειμένου τα νανοσωματίδια TiO_2 να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε *μαγνητική ανάδευση* στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής 250-280rpm, για τουλάχιστον 24 ώρες πριν το πρώτο πείραμα ηλεκτροαπόθεσης και στη συνέχεια κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σύνθεσης επικαλύψεων.

Προετοιμασία Ορειγάλκινων δοκιμίων

Τα ορειγάλκινα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στην κάθοδο είχαν τα εξής χαρακτηριστικά :

- (α) κυλινδρικά διαμέτρου 25mm και πάχους 15mm, $A=490mm^2$
- (β) πλακίδια διαστάσεων 25mm x30mm, $A=750mm^2$.

Για την περίπτωση των κυλινδρικών δοκιμίων η διαδικασία προκατεργασίας ήταν η εξής: Πριν τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός -στύλωση και λείανση με κατάλληλες βούρτσες - για τον περιορισμό της επιταξιακής δράσης του υποστρώματος στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των αποθεμάτων. Στη συνέχεια γίνεται καθαρισμός με σύστημα υπερήχων σε ακετόνη για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που έμειναν στη επιφάνεια των δοκιμίων από τις προηγούμενες διαδικασίες καθαρισμού. Προκειμένου να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια απόθεσης του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό. Για τα πλακίδια χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη μονωτική ταινία. Η επιφάνεια απόθεσης της καθόδου για τα κυλινδρικά δοκίμια είχε εμβαδό ίσο με $0,049 dm^2$, ενώ για τα πλακίδια η επιφάνεια ήταν ίση με $0,075 dm^2$.

4.2. Συνθήκες παρασκευής ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Sn-Ni και Sn-Ni/ TiO₂

4.2.1. Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

Το είδος και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού αποτελούν βασικές παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης και οποιαδήποτε μεταβολή επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και τις ιδιότητες των παραγόμενων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων. Στην παρούσα διατριβή όλες οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιήθηκαν στο βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11. Είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο ηλεκτρολυτικό λουτρό με βάση τα χλωριόντα-φθοριόντα για την παρασκευή επικαλύψεων Sn-Ni με σύσταση 65 wt.% Sn- 35 wt.% Ni. Το λουτρό χρησιμοποιείται για την παρασκευή επικαλύψεων, με βασικό χαρακτηριστικό τους τη γυαλιστερή μεταλλική όψη της επιφάνειας που ομοιάζει με καθρέφτη. Οι εφαρμοζόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος κυμαίνονται από 0,5 έως 5 A/dm². Η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος μικρότερης από 0,5 A/dm² οδηγεί στη παραγωγή θαμπών επικαλύψεων με σκούρα ματ απόχρωση, ενώ η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος μεγαλύτερης από 5 A/dm² δημιουργεί προβλήματα πρόσφυσης και σπασίματα της επικάλυψης στις άκρες των ορειχάλκινων δοκιμίων. Επομένως, η σύσταση του ηλεκτρολύτη και η επιθυμητή συγκέντρωση των προς απόθεση μετάλλων του, για την παρασκευή επικαλύψεων με χημική σύσταση 65 wt.% Sn-35 wt.% Ni , με γυαλιστερή όψη και καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 και Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού GalvaLoy NS11.

Σύσταση Ηλεκτρολύτη	
NiCl ₂ 6H ₂ O	240 g/L
SnCl ₂ Ανυδρος	40 g/L
Galvaloy NS11 Stabilizer	200 mL/L

(Έλεγχος της σύστασης με τιτλοδότηση σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή).

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά καλής λειτουργίας ηλεκτρολυτικού λουτρού GalvaLoy NS11

Παράμετροι	Εύρος Λειτουργίας
Sn	20 – 25 g/L
Ni	50 – 80 g/L

pH	4.0 – 4.6
Θερμοκρασία	60 – 75 °C

Ο σταθεροποιητής GalvaLoy NS11 περιέχει διφθοριούχο αμμώνιο (ammonium bifluoride) σε συγκέντρωση >10% και diethylentriamin σε συγκέντρωση 10-25%. Οι χαρακτηριστικές παράμετροι του σταθεροποιητή GalvaLoy NS11 παρατίθενται στο Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες πρόσθετου σταθεροποιητή GalvaLoy NS11.

GalvaLoy NS11 Stabilizer	
Χρώμα	Κίτρινο
Σημείο Βρασμού	100 °C
Πυκνότητα	1.14 g/cm ³
pH	6-8

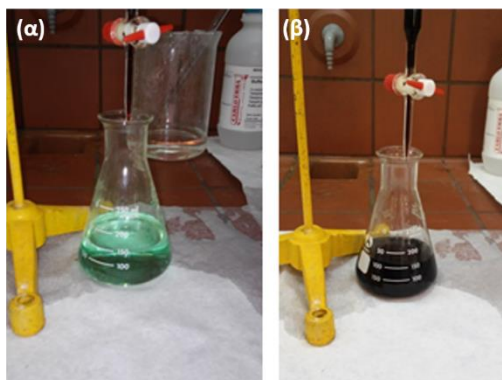
4.2.2. Παρασκευή - Συντήρηση Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Παρασκευή Ηλεκτρολύτη

Η παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού γίνεται με κατάλληλη μεθοδολογία και όλα τα χημικά πρέπει να ακολουθούν τη συγκεκριμένη σειρά προσθήκης: Για ένα λίτρο(1000mL) λουτρού θερμαίνονται 600 mL H₂O. Όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 65°C, προστίθεται η ποσότητα του σταθεροποιητή, στη συνέχεια στάγδην ο χλωριούχος κασσίτερος και τέλος το χλωριούχο νικέλιο, αφού πρώτα έχουν διαλυθεί σε κατάλληλη ποσότητα H₂O. Η προσθήκη του σταθεροποιητή και η συνεπακόλουθη αντίδραση με το Ni και τον Sn είναι ενδόθερμη και για αυτό το λόγο πρέπει να γίνεται με πολύ αργό ρυθμό. Αφού προστεθούν όλα τα χημικά, ο ηλεκτρολύτης αναδεύεται για περίπου δυο ώρες πάνω από τους 65°C. Σε αυτό τον χρόνο κάποια από την ποσότητα του κασσιτέρου οξειδώνεται και καθιζάνει ως Sn(IV).

Το λουτρό διηθείται με φίλτρα 1-3μm. Λόγω της καθίζησης είναι απαραίτητο να γίνει τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό της παραμένουσας ποσότητας Sn(II) και να γίνει προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας χλωριούχου κασσιτέρου, έτσι ώστε να ικανοποιείται πάντα η ελάχιστη συγκέντρωση των προς απόθεση μετάλλων (Πίνακας 4.2). Η προσθήκη των αντίστοιχων αλάτων πρέπει να γίνεται πάντα πάνω από τους 65

°C και κάθε φορά που προστίθενται η απαραίτητη ποσότητα χλωριούχου κασσίτερου είναι απαραίτητη η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας σταθεροποιητή. Σύμφωνα με τις οδηγίες παρασκευής της εταιρείας για τον ηλεκτρολύτη θα πρέπει για κάθε 1g χλωριούχου κασσίτερου, να προστίθενται αντίστοιχα 1 mL σταθεροποιητή GalvaLoy NS11. Μετά από αυτή την προσθήκη, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να παραμείνει σε θερμοκρασία πάνω από τους 65 °C και υπό μηχανική ανάδευση για τουλάχιστον 2h.



Εικόνα 4.2: Ιωδομετρική τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό του κασσίτερου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, (α) πριν την προσθήκη τιτλοδότη και (β) μετά το πέρας της τιτλοδότησης.

Συντήρηση Ηλεκτρολύτη

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, ο Sn(II) καταναλώνεται λόγω της αναγωγής του σε μεταλλικό Sn στην καθοδική επιφάνεια, αλλά δεν αναπληρώνεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό από την ανοδική διάλυση, καθότι η άνοδος είναι 99,9% Ni. Επιπρόσθετα, ο Sn οξειδώνεται μερικώς σε Sn (IV) είτε στην άνοδο ή κατά την επαφή του με οξυγόνο. *Συνεπώς, η συγκέντρωση του Sn(II) μειώνεται γρήγορα και επομένως πρέπει να προσδιορίζεται καθημερινά η συγκέντρωσή του στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μέσω τιτλοδότησης.* Έτσι, για να εξισορροπηθεί η μείωση της συγκέντρωσης του Sn(II) είναι απαραίτητη η προσθήκη **χλωριούχου κασσίτερου και σταθεροποιητή** όταν ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται πάνω από τους 65 °C, όπως περιγράφεται για την παρασκευή του ηλεκτρολύτη. Ο έλεγχος της συγκέντρωσης των ιόντων νικελίου Ni γίνεται εβδομαδιαία επίσης μέσω τιτλοδότησης. Συγκεκριμένα, για την παρασκευή επικαλύψεων Sn-Ni με ποσοστό 65 wt.% Sn- 35 wt.% Ni, η συγκέντρωση του κασσίτερου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κυμάνθηκε μεταξύ 20-25g/L, ενώ του νικελίου μεταξύ 55-65g/L, με τη προσθήκη κατάλληλης ποσότητας χλωριούχου κασσίτερου και χλωριούχου νικελίου αντίστοιχα.

Όταν προστίθενται νανοσωματίδια στον ηλεκτρολύτη, οι παραπάνω διαδικασίες προσδιορισμού της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων γίνονται μετά από καταβύθιση των σωματιδίων.

4.2.3. Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

4.2.4.1. Εφαρμογή Συνεχούς Ρεύματος

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας σχετικά με την ηλεκτρολυτική σύνθεση απλών μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni και σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενσωματωμένων με νανοσωματίδια TiO₂, με την εφαρμογή *συνεχούς ρεύματος*. Πραγματοποιήθηκε μελέτη και προσδιορισμός της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων, καθώς επίσης και του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα των διαφόρων σκονών νανοσωματιδίων TiO₂ που χρησιμοποιήθηκαν, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των καθαρών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί:

Πίνακας 4.4: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σε συνθήκες Συνεχούς Ρεύματος

Συγκέντρωση σωματιδίων TiO₂ στο λουτρό	
Evonik (d _m = 21nm)	10, 20, 30 g/L
Kronos (d _m = 11nm)	20, 30 g/L
N,S TiO ₂ (d _m = 10nm)	10, 20, 30 g/L
Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
pH	4.2 – 4.6
Θερμοκρασία	70 ±1 °C
Κάθοδος	Ορειχάλκινα δοκίμια
Άνοδος	Φύλλο Νικελίου (Άνοδος: Κάθοδος- 1:1 ή μεγαλύτερη)
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)	0/600 rpm
Μαγνητική ανάδευση	260 rpm
Πυκνότητα ρεύματος (J)	1, 2, 3, 5 A/dm ²
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC)

4.2.5.2. Εφαρμογή Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς

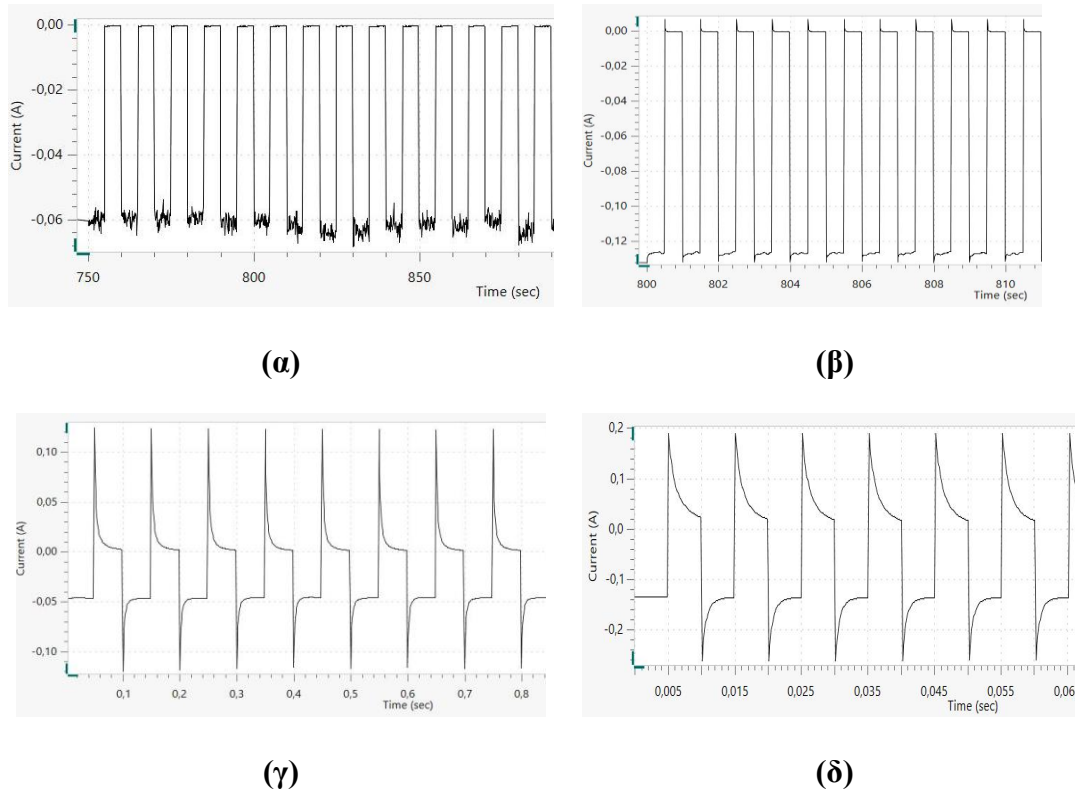
Παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Sn-Ni ενσωματωμένες με νανοσωματίδια TiO₂ και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος εισάγει στη μελέτη του φαινομένου νέες παραμέτρους. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων.

Έτσι, στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε όσον αφορά τον προσδιορισμό του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα, της δομής, και της μορφολογίας, ως συνάρτηση της συχνότητας παλμικού ρεύματος και των τιμών της πυκνότητας ρεύματος J_p , για σταθερή τιμή d.c=50%. Αναλυτικά οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων με επιβολή παλμικού ρεύματος.

Συγκέντρωση σωματιδίων TiO ₂ στο λουτρό	
Evonik (d _m = 21nm)	20, 30 g/L
N,S TiO ₂ (d _m = 10nm)	20g/L
Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
pH	4.2 – 4.6
Θερμοκρασία	70 ±1 °C
Κάθοδος	Ορειχάλκινα δοκίμια Φύλλο Νικελίου
Άνοδος	(Άνοδος: Κάθοδος- 1:1 ή μεγαλύτερη)
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)	0/600 rpm
Μαγνητική ανάδευση	260 rpm
Πυκνότητα ρεύματος (J)	1, 2, 3, 5 A/dm ²
Duty cycle (d.c)	50%
Συχνότητα (ν)	0.1, 1, 10, 100 Hz
T _{on} = T _{off}	5000, 500, 50, 5 ms
Τύπος ρεύματος	Παλμικό Σταθερής Φοράς (PC)

Στην Εικόνα 4.3 παρατίθενται μερικές αντιπροσωπευτικές εικόνες από παλμογράφο κατά τη διάρκεια αποθέσεων που πραγματοποιήθηκαν με επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Σε όλες τις περιπτώσεις ο παλμός είχε τετραγωνικό σχήμα χωρίς αλλοίωση.



Εικόνα 4.3: Διαγράμματα χρονικής μεταβολής της έντασης του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος: (α) 0.1Hz, $J_p=1 \text{ A/dm}^2$, β) 1Hz, $J_p=2 \text{ A/dm}^2$ γ) 10 Hz, $J_p=2 \text{ A/dm}^2$ και (δ) 100 Hz, $J_p=2 \text{ A/dm}^2$.

Ωστόσο, όπως φαίνεται και από τις εικόνες, όσο μειώνεται η περίοδος του παλμού και αυξάνεται η συχνότητα, ειδικά για $\nu=100\text{Hz}$, το ρεύμα φαίνεται να έχει αλλοίωση. Στην περίπτωση αυτή, ο χρόνος φόρτισης της διπλοστοιβάδας είναι μεγαλύτερος από το χρόνο του παλμού T_{on} , με αποτέλεσμα να υπάρχει αυτή η απόσβεση στο φαραντεϊκό ρεύμα[81].

4.2.6. Απόδοση Ρεύματος

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων από υδατικά διαλύματα το συνολικό ρεύμα (φορτίο) καταναλώνεται και σε άλλες δράσεις που πραγματοποιούνται παράλληλα με την αναγωγή των μεταλλο-κατιόντων στην κάθοδο. Στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου και κασσιτέρου από υδατικά διαλύματα φθωριόντων-χλωριόντων, η αναγωγή των μεταλλο-κατιόντων στην κάθοδο συνοδεύεται και από την παράλληλη αντίδραση αναγωγής των ιόντων του υδρογόνου. Εφόσον η συνολική ποσότητα του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα καταναλώνεται ταυτόχρονα και για τις δύο

δράσεις, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την αναγωγή των ιόντων νικελίου και κασσιτέρου.

Η εκτίμηση της *απόδοσης του ρεύματος* (CE, current efficiency) στις διαδικασίες επιμετάλλωσης με ηλεκτροαπόθεση προσδιορίζεται πρακτικά από τον τύπο [20]:

$$CE = \frac{m_{\text{πραγ.}}}{m_{\text{θεωρ.}}} \cdot 100\% \text{ (Εξίσωση 4.1)}$$

όπου:

$m_{\text{πραγ.}}$: η πραγματική μάζα της επικάλυψης νικελίου-κασσιτέρου μετά από ζύγιση

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

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

$$m_{\text{θεωρ.}} = \frac{M \cdot I \cdot t_{\text{DC}}}{n_e \cdot F} \text{ (Εξίσωση 4.2)}$$

όπου:

- M: το ατομικό βάρος του κράματος Sn-Ni με ποσοστό 65 wt.% Sn- 35 wt.% Ni ($M = 177.4034 \text{ g/mol}$),
- n_e : ο αριθμός ηλεκτρονίων που απαιτούνται στις ημι-αντιδράσεις αναγωγής του νικελίου και κασσιτέρου ($n_e = 2$),
- I: η ένταση του ρεύματος απόθεσης (A),
- t_{DC} : ο πραγματικός χρόνος απόθεσης (sec) και
- F: η σταθερά του Faraday ($F = 96500$).

Η απόδοση του ρεύματος εξαρτάται από το προς απόθεση μέταλλο, το είδος του ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία, την πυκνότητα ρεύματος, το pH κτλ. και μπορεί να διαφοροποιηθεί σημαντικά μεταβαλλομένων των παραπάνω παραμέτρων [20]. Παρόλα αυτά σε βιομηχανικές διαδικασίες, οι συνθήκες επιλέγονται έτσι ώστε η απόδοση ρεύματος να διατηρείται πάντα σε υψηλές τιμές (άνω του 90%). Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το εμπορικά διαθέσιμο λουτρό, *GalvaLoy NS11* (Κεφάλαιο 4.2.1) όπου η απόδοση ρεύματος ήταν πάντα μεγαλύτερη από 85%.

4.2.7. Πάχος αποθεμάτων

Για να ικανοποιούνται οι λειτουργικές απαιτήσεις των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων, οι χρόνοι απόθεσης υπολογίστηκαν έτσι ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι **5 μm** και **15μm**.

Όταν η τιμή της απόδοσης του ρεύματος είναι γνωστή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο νόμος του Faraday για την εκτίμηση του πάχους της επικάλυψης [20].

$$h = CE \cdot [(I/A) \cdot M \cdot t_{dc} / d \cdot n \cdot F] \text{ (Εξίσωση 4.3)}$$

όπου:

- CE: η απόδοση του ρεύματος
- I: η ένταση του ρεύματος απόθεσης (A),
- A.: η επιφάνεια της καθόδου (m²),
- M: το ατομικό βάρος του κράματος Sn-Ni με ποσοστό 65 wt.% Sn- 35 wt.%
- t_{dc}: ο πραγματικός χρόνος απόθεσης (sec) και
- $d(\text{alloy}) \approx d_{Sn} d_{Ni} / (\omega_{Sn} d_{Sn} + \omega_{Ni} d_{Ni})$, ω: το κλάσμα μάζας των στοιχείων στην κραματική μήτρα)*
- n_e: ο αριθμός ηλεκτρονίων που απαιτούνται στις ημι-αντιδράσεις αναγωγής του νικελίου και κασσιτέρου (n_e =2),
- F: η σταθερά του Faraday (F=96500).

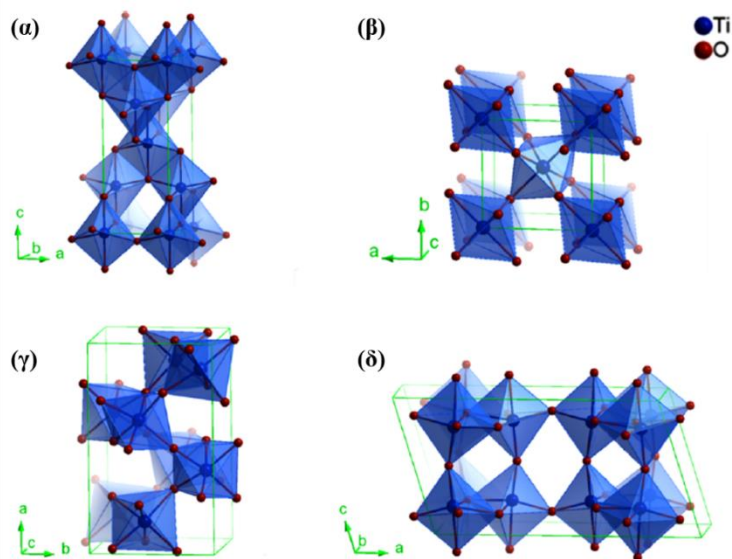
Τα δείγματα ζυγίστηκαν πριν και μετά την απόθεση και η πραγματική τιμή της μάζας του αποθέματος συγκρίθηκε με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη από τον νόμο του Faraday. Η απόδοση του ρεύματος απόθεσης ήταν πάνω από 85% για όλες τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Με βάση τα παραπάνω ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε υπολογίστηκε έτσι ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι **5** και **15μm**.

4.3. Ενισχυτικό Μέσο Σύνθετων Επικαλύψεων

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα από τα οξείδια του μεταλλικού τιτανίου, το οποίο σχηματίζει διάφορες κρυσταλλικές δομές και παρουσιάζει ημιαγωγικές ιδιότητες. Το TiO_2 ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποικοδομεί ρύπους, δυσώδεις και τοξικές χημικές ουσίες, αλλά και βακτήρια. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική δράση του έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών (π.χ. αζωχρώματα) και αέριων ρύπων (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις), που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια παρατίθενται βιβλιογραφικά στοιχεία που αφορούν στην τεχνολογία παρασκευής και στα χαρακτηριστικά της σκόνης νανοσωματιδίων TiO_2 . Η σκόνη αυτή έχει χρώμα λευκό, εμφανίζεται ως χημικά αδρανής, μη τοξική και με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος. Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από την επικάλυψη των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Το TiO_2 έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δηλαδή δρα τόσο ως οξύ, όσο και ως βάση κατά *Brönstead-Lowry* (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H^+). Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3.2 eV. Για τη διέγερσή του απαιτείται ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους.

Κρυσταλλογραφικά απαντάται συνήθως σε μία από τις τέσσερις δυνατές κρυσταλλογραφικές φάσεις: τον ανατάση, το ρουτήλιο, τον μπρουκίτη και τη μονοκλινή φάση $\text{TiO}_2(\text{B})$. Τα παραπάνω αποτελούν δομές πολυμορφισμού του ημιαγωγού, με διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στον χώρο. Όλοι οι πολυμορφισμοί της τιτανίας υπάρχουν και συναντώνται στη φύση, ενώ είναι δυνατόν να παραχθούν και εργαστηριακά. Θερμοδυναμικά σταθερή δομή όμως είναι μόνο αυτή του ρουτηλίου, ενώ οι υπόλοιπες κρυσταλλικές δομές του ανατάση, του μπρουκίτη είναι μετασταθείς, και οι οποίες σταδιακά μεταβαίνουν στη φάση του ρουτηλίου έπειτα από θέρμανσή τους στους 597°C. Οι διαφορετικές χωρικές διευθετήσεις στην μοναδιαία κυψελίδα του Ti και του οξυγόνου δίνουν τις αντίστοιχες δομές, όπως αυτές παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4: Κρυσταλλικά πλέγματα των κυψελίδων των κρυσταλλιτών α) του ανατάσης, β) του ρουτίλιου, γ) του μπρουκίτη και δ) του B-TiO₂.

Στον Πίνακα 4.6 παρατίθενται οι κύριες κρυσταλλικές δομές και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου [9,13].

Πίνακας 4.6: Κρυσταλλικές δομές και μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου.

Ιδιότητα	TiO ₂ (B)	Ανατάσης	Μπρουκίτης	Ρουτίλιο
Κρυσταλλική Δομή	μονοκλιν ής	τετραγωνική	ορθορομβική	τετραγωνική
Αριθμός TiO ₂ /μον. κυψελίδα	8	4	8	2
Πυκνότητα, kg/m ³	-	3895	4133	4250
Ενεργειακό Χάσμα, eV	-	3.25	-	3.05
Σημείο Τήξης, °C	-	μετατρέπεται σε ρουτίλιο	-	1830-1850
Διηλεκτρική σταθερά	-	48	-	114
Ευκινησία ηλεκτρονίων (Hall) cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	-	4-20	-	0.1
Δείκτης Διάθλασης, 550nm	-	2.54	-	2.75
Μικροσκληρότητα (Mohs)	-	5.5 – 6.0	5.5 – 6.0	7.0 - 7.5

Στην παρούσα διατριβή για την ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά είδη νανοσωματιδίων TiO₂, με φωτοκαταλυτική δράση τόσο με ακτινοβολήση στο UV όσο και στο ορατό. Οι σκόνες νανοσωματιδίων TiO₂ που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- i. Η εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Evonik P25 με φωτοκαταλυτική δράση στο UV,
- ii. Η σκόνη N,S-TiO₂ χημικά τροποποιημένη με άζωτο και θείο και φωτοκαταλυτική δράση στην ορατή ακτινοβολία. Τα νανοσωματίδια TiO₂ παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Γενικής Χημείας στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος Self-Clean και η σύνθεσή τους περιγράφεται αναλυτικά σε σχετική δημοσίευση [82].
- iii. Η εμπορικά διαθέσιμη σκόνη Kronos 7000 nIp, είναι χημικά τροποποιημένη με άνθρακα.

Στις παρακάτω ενότητες παρατίθενται κάποια από τα βασικά δομικά, χημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων.

4.3.1. Evonik TiO₂ Vs Χημικά Τροποποιημένη σκόνη N,S TiO₂

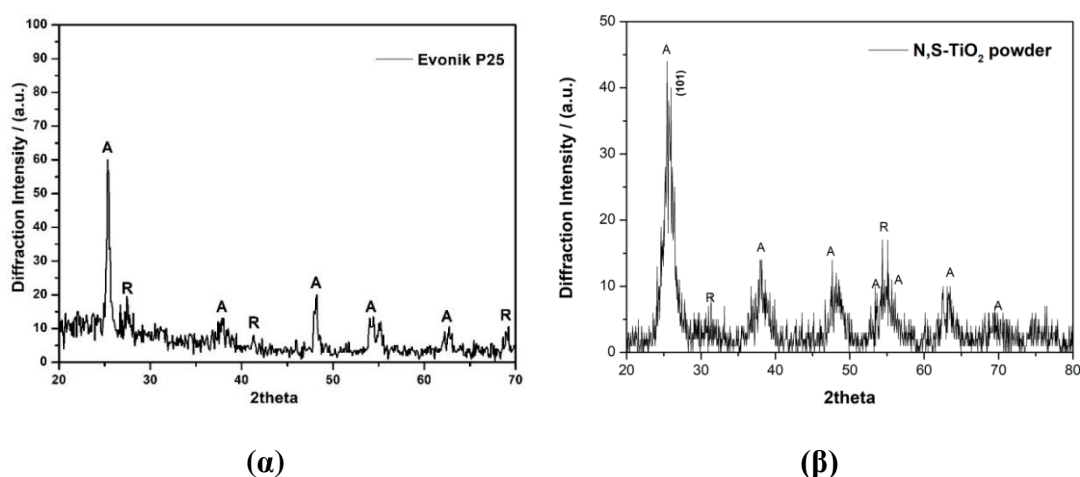
Η Evonik P25 είναι ένα εμπορικό προϊόν, το οποίο προέρχεται από την υδρόλυση του τετραχλωριδίου του τιτανίου με την τεχνική Aerosil και χρησιμοποιείται συχνά σε φωτοκαταλυτικές μελέτες λόγω της σημαντικής φωτοενεργότητάς που έχει στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η σκόνη νανοσωματιδίων N,S TiO₂ παρασκευάστηκε με υδρόλυση με την τεχνική sol-gel χρησιμοποιώντας το βουτοξείδιο του τιτανίου(IV) ως πρόδρομη ουσία και τη θειουρία ως παράγοντα ενσωμάτωσης, με σκοπό να είναι φωτόενεργη στην ορατή ακτινοβολία. Τα γενικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικές τιμές των νανοσωματιδίων Evonik P25 και N,S TiO₂.

<i>Ιδιότητα</i>	<i>Evonik</i>	<i>N,S TiO₂</i>
Μέση διάμετρος σωματιδίων nm	21	28.43 ± 1.23 (Pdl*=0.146 ± 0.011)
Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	3.24	2. 01
Κρυσταλλική Δομή	Anatase/Rutile: 70/30	Anatase/Rutile: 100-/0
Ισοηλεκτρικό Σημείο	6.0	

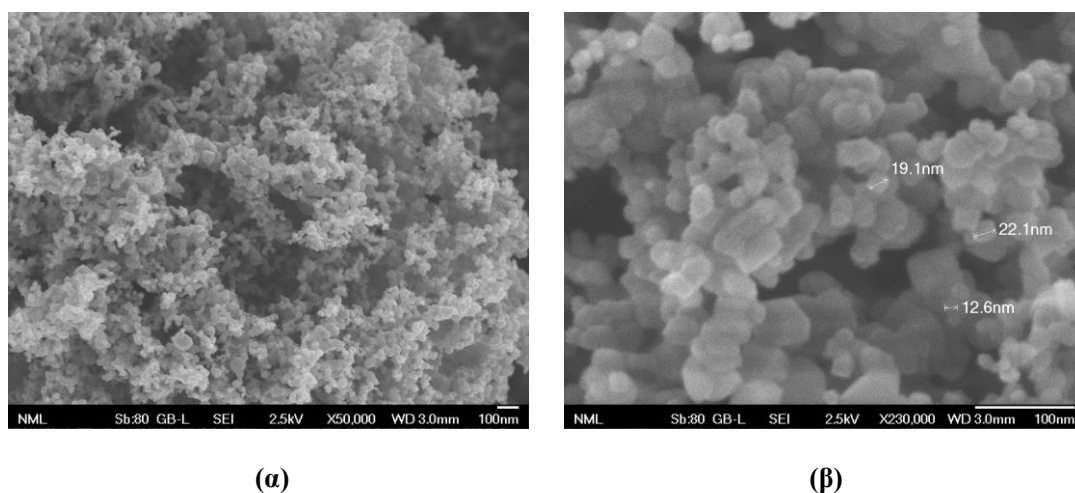
*Pdl = Polydispersity Index

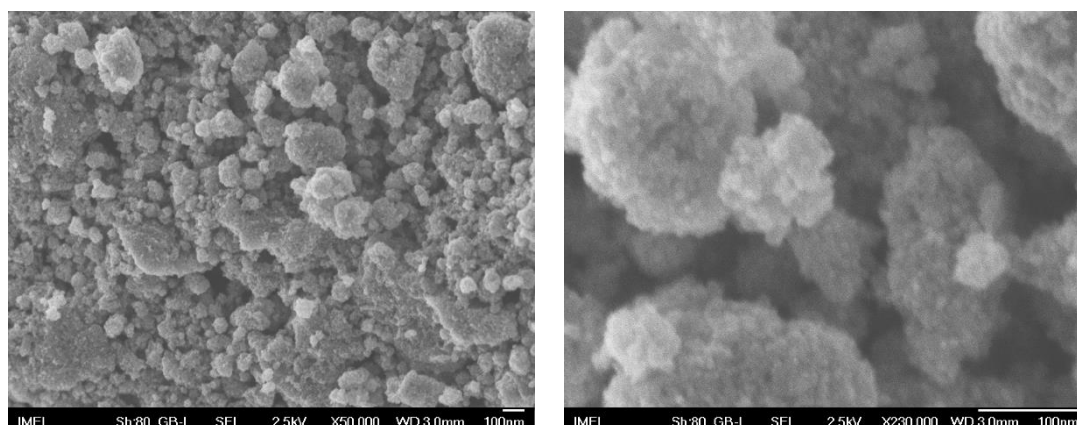
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υλικών που εξετάζονται δείχνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση και της ρουτιλίου στις γωνίες $2\theta = 25.5$ και 27.7° , αντίστοιχα, οι οποίες είναι οι κορυφές με τη μεγαλύτερη ένταση για κάθε κρυσταλλική φάση. Η σκόνη N,S TiO₂ περιέχει μόνο ανατάση, σε σχέση με την Evonik που εμφανίζει σε μεγάλο ποσοστό και την κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου.



Εικόνα 4.5: Διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων X νανοσωματιδίων TiO₂ α) Evonik P25 και β) N,S TiO₂.

Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζεται η μορφολογία των νανοσωματιδίων TiO₂ Evonik και N,S-TiO₂.





(γ)

(δ)

Εικόνα 4.6: Μικρογραφίες FE-SEM νανοσωματιδίων TiO_2 (α), (β) Evonik και (γ), (δ) N,S- TiO_2 [22].

Στην Εικόνα 4.6α η μικρογραφία FE-SEM δείχνει ότι η σκόνη TiO_2 Evonik P25 αποτελείται από συσσωματώματα (aggregates) μικρότερων νανοσωματιδίων. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αυτών είναι 20 nm παρόλο που στην Εικόνα 4.6β φαίνονται και κάποια μεγάλα σωματίδια με μέσος μέγεθος έως και 90 nm. Στην Εικόνα 4.6γ,δ φαίνεται πως η σκόνη N,S- TiO_2 δημιουργεί συσσωματώματα μεγαλύτερου μεγέθους από ό,τι η εμπορικά διαθέσιμη Evonik.

Σε προηγούμενες έρευνες, έχει αναφερθεί πως η σκόνη Evonik P25 παρουσιάζει κατανομή διαμέτρου σωματιδίων με μέγιστο στα 20-30nm, αλλά κατά την αλληλεπίδρασή της με την ατμοσφαιρική υγρασία (συσκευασία – μεταφορά – αποθήκευση) δημιουργούνται συσσωματώματα που μπορούν να ξεπεράσουν τα 300 nm. Ωστόσο, είναι δυνατό να ανιχνευθούν και για τους δύο τύπους τιτανίας, κόκκοι με μια σχετικά ευρεία κατανομή μεγέθους, που κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες nm, με τάση για συσσωμάτωση. Ως εκ τούτου, τα χρησιμοποιούμενα σωματίδια TiO_2 μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικά με μέσο μέγεθος σωματιδίου στην υπομικροκλίμακα.

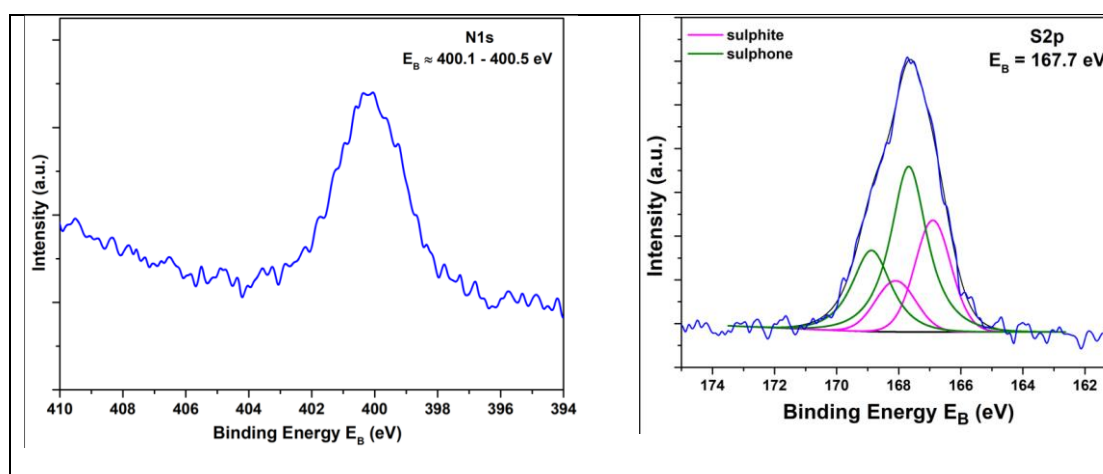
Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέθοδο BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) για τα νανοσωματίδια Evonik και N,S TiO_2 . Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται: (α) Ειδική επιφάνεια υπολογισμένη με βάση τη θεωρία Brunauer-Emmett-Teller (β) Ειδική επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. (γ) Συνολικός όγκος των πόρων μεταξύ 1.7 και 300 nm από δεδομένα προσρόφησης N_2 και τη μέθοδο εκρόφησης BJH. (δ) Μέση

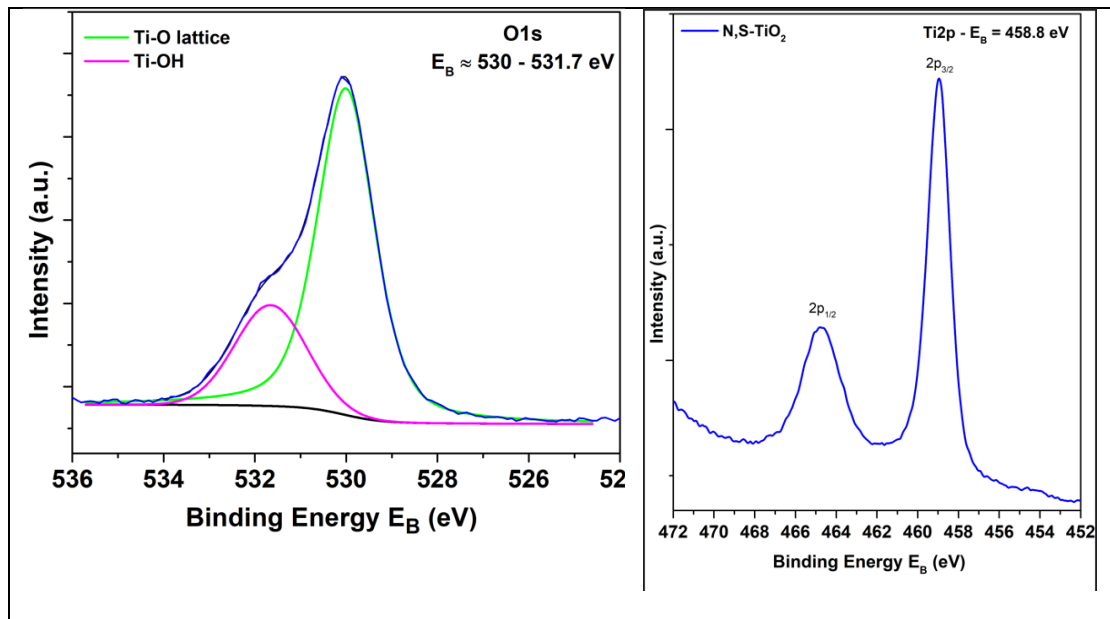
διάμετρος πόρου, υπολογισμένη με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V ορίστηκε ίσο με το μέγιστο όγκο N₂ που απορροφήθηκε κατά μήκος της ισοθερμίας καθώς P/P₀ → 1.0 [82].

Πίνακας 4.8.: Αποτελέσματα από τη μέθοδο BET για τα νανοσωματίδια Evonik και N,S TiO₂

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² g ⁻¹) (α)	Ειδική επιφάνεια μικροπόρου (m ² g ⁻¹) (β)	Συνολικός όγκος πόρων (1.7–300 nm) (cm ³ g ⁻¹) (γ)	Μέση διάμετρος πόρου (nm) (δ)
TiO ₂ (P25)	24	2	0.06	9.7
N,S-TiO ₂	72	4	0.3	15

Η τεχνική XPS (φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της σύστασης των νανοσωματιδίων και επιβεβαιώνει τη χημική τροποποίηση με άζωτο και θείο, όπως φαίνεται και από τις κορυφές N,S στα διαγράμματα της Εικόνα 4.7.

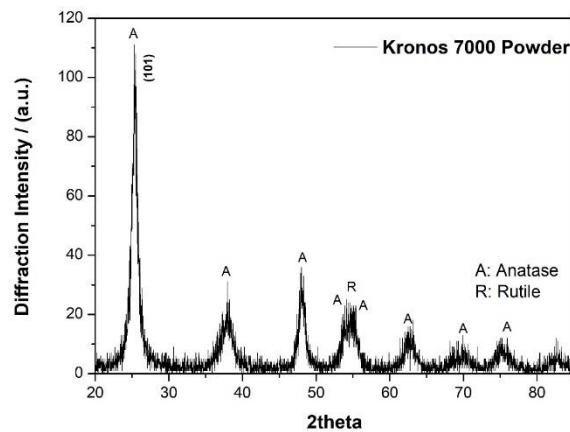




Εικόνα 4.7: Διαγράμματα XPS των χημικά τροποποιημένων με N και S, νανοσωματιδίων N,S-TiO₂.

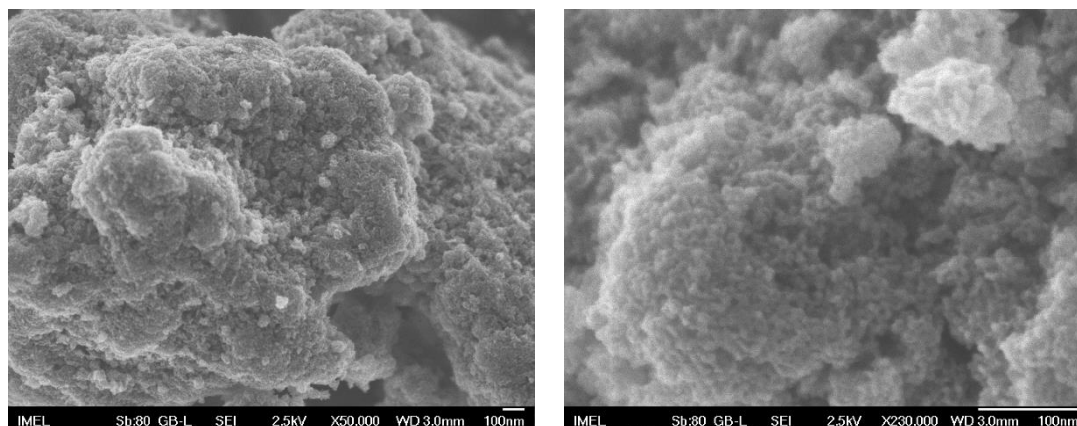
4.3.2. Kronos 7000 VLP

Τα εμπορικά διαθέσιμα νανοσωματίδια Kronos vlp 7000 (Kronos International Inc., Leverkusen, Γερμανία) είναι χημικά τροποποιημένα με προσθήκη άνθρακα με ποσοστό 87.5 wt.% TiO₂, με στόχο να είναι φωτοενεργά στην ορατή ακτινοβολία. Στην Εικόνα 4.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης Kronos vlp 7000.



Εικόνα 4.8: Διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων X των εμπορικά διαθέσιμων νανοσωματιδίων TiO₂ Kronos 7000, με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στην ορατή ακτινοβολία.

Στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση με κύρια κορυφή για $2\theta = 25.5$, οι οποίες είναι οι κορυφές με τη μεγαλύτερη ένταση για κάθε κρυσταλλική φάση. Η σκόνη Kronos n1p 7000 περιέχει σχεδόν μόνο ανατάση, το οποίο είναι σύμφωνο με τις πληροφορίες του κατασκευαστή.



Εικόνα 4.9: Μικρογραφίες FE-SEM νανοσωματιδίων TiO_2 (α), (β) Kronos 7000

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.9. Είναι δυνατό να ανιχνευθούν κόκκοι με τάση για συσσωμάτωση με μια σχετικά ευρεία κατανομή μεγέθους, που κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες nm.

Τέλος, σημειώνεται ότι όλες οι σκόνες τιτανίας χρησιμοποιήθηκαν στα ηλεκτρολυτικά πειράματα όπως παραλείφθηκαν, χωρίς να λάβει χώρα καμία (χημική ή μηχανική) προεπεξεργασία.

4.3.3. Προσθήκη νανοσωματιδίων στον ηλεκτρολύτη

Τα νανοσωματίδια λόγω της αυξημένης επιφάνειας (σε σύγκριση με μικρο-σωματίδια) μπορούν να μεταβάλλουν τη χημική ισορροπία του ηλεκτρολύτη λόγω της προσρόφησης συγκεκριμένων χημικών ειδών στην επιφάνειά τους. Για να διαπιστωθεί οποιαδήποτε αλληλεπίδραση μεταξύ νανοσωματιδίων και ηλεκτρολύτη, μετρήθηκε η τιμή του pH και των φθοριόντων πριν και μετά την προσθήκη των νανοσωματιδίων. Προστέθηκαν $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ στον ηλεκτρολύτη, με ανάδευση για 24 ώρες πριν πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ούτε η τιμή του pH, αλλά ούτε και η συγκέντρωση των φθοριόντων αλλάζει με την προσθήκη τιτανίας στα όρια ανίχνευσης μεταβολών των χρησιμοποιούμενων μεθόδων μέτρησης.

Πίνακας 4.9: Μεταβολή παραμέτρων ηλεκτρολύτη με προσθήκη τιτανίας.

Σκόνη	pH πριν	pH μετά	F πριν [g/L]	F μετά [g/L]
Evonik P25	4.4	4.4	47.4	47.3

Η συγκέντρωση των φθοριόντων στο λουτρό είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την σταθερότητά του. Τα φθοριόντα είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό συμπλόκων με τον κασσίτερο, επιτρέποντας έτσι την συναπόθεση των δυο μετάλλων σε πολύ συγκεκριμένη αναλογία, αλλά και για τον σχηματισμό συμπλόκων Sn(IV). *Λόγω της παρουσίας των φθοριόντων και την συμπλοκοποίηση, ο Sn οξειδώνεται πιο αργά σε Sn(IV) και στην συνέχεια συμπλοκοποιείται και σταθεροποιείται με τα φθοριόντα.*

4.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί η δομή, η σύσταση και οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων περιγράφονται συνοπτικά:

- Ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών σε απλές και σύνθετες επικαλύψεις πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).
- Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM και Field Emission Scanning Electron Microscopy FE-SEM.
- Ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα επιτεύχθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS), ενώ η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της τεχνικής EDS και της τεχνικής χαρτογράφησης (mapping).
- Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Vickers, σε μικροσκληρόμετρο προσαρμοσμένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

- Η μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, καθώς και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής ball-on-disk. Στη συνέχεια ακολούθησε μελέτη της επιφάνειας ολίσθησης των δοκιμίων με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Έπειτα από προφίλομετρηση της επιφάνειας ολίσθησης, με τη χρήση προφίλομετρου τύπου ακίδας, προσδιορίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς, τόσο απλών όσο και σύνθετων επικαλύψεων.
- Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αντοχής σε διάβρωση απλών και σύνθετων επικαλύψεων σε ποικίλα διαβρωτικά υδατικά μέσα. Επιπλέον, επιλεγμένες επικαλύψεις εξετάστηκαν με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μετά την δοκιμή διάβρωσης.
- Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης έλαβε χώρα σε ειδικές κυψελίδες και φωτοαντιδραστήρες που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο Γενικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Το σύστημα τοποθετείται σε ειδικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, κατάλληλο για αποικοδόμηση υγρών ρύπων, εξοπλισμένο με λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας.

4.4.1. Περίθλαση των ακτίνων X

Ο προσδιορισμός του *εκλεκτικού προσανατολισμού* και του *μέσου μεγέθους* των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X. Χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα, Siemens D-5000 με γεωμετρία Debye-Scherrer (DS) και το D8 Advance με γεωμετρία Bragg-Bretano. Και οι δύο διατάξεις ήταν εξοπλισμένες με λυχνία χαλκού.

Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από $20-120^\circ$ με βήμα 0.1° και χρόνος μέτρησης 1sec ανά βήμα. Το μήκος κύματος ήταν $\lambda=1.5406\text{\AA}$, η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 40 kV και η ένταση του νήματος βολφραμίου 30mA.

4.4.1.1. Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και την ανίχνευση του κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση

μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαπλεγματικών αποστάσεων d των επιπέδων, με εφαρμογή του τύπου του Bragg [83]:

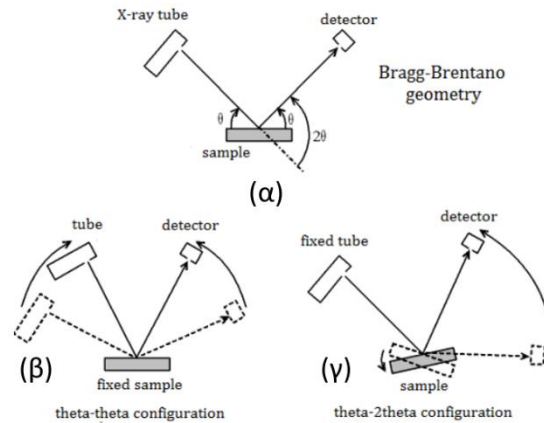
$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Εξίσωση 4.4)}$$

- n : η τάξη της περίθλασης (ακέραιος αριθμός)
- λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,
- d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων
- θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.
-

4.4.1.2. Γεωμετρία Περιθλασίμετρων Ακτίνων X

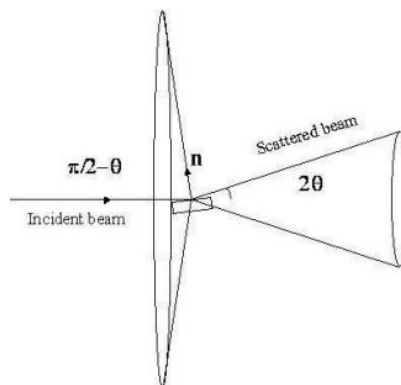
Ο σχεδιασμός της γεωμετρίας ενός περιθλασιμέτρου πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε οι αποκλίνουσες ακτίνες μιας πηγής, να ακτινοβολούν ένα μεγάλο όγκο του δείγματος και οι περιθλώμενες να συγκλίνουν σε έναν ανιχνευτή.

Στη γεωμετρία Bragg-Brentano, αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων – X προσπίπτει στο δείγμα, όπου περιθλάται (ανακλάται), καθίσταται συγκλίνουσα και κατευθύνεται στον ανιχνευτή όπου περισυλλέγεται. Αν η γωνία προσπτώσεως της δέσμης επί του δείγματος είναι θ , τότε η γωνία προσπίπτουσας με την ανακλώμενη δέσμη είναι πάντα 2θ . Οι δυνατότητες των οργάνων για τη γεωμετρία Bragg-Brentano είναι να χρησιμοποιούν κάθετη διάταξη $\theta/2\theta$, οριζόντια $\theta/2\theta$ ή κάθετη θ/θ (δεν πρέπει εδώ να γίνεται σύγχυση με την σχέση $\theta/2\theta$, η οποία αφορά στη γωνία μεταξύ προσπίπτουσας – ανακλωμένης και η οποία είναι πάντα σταθερή.) Στη συγκεκριμένη περίπτωση το προς εξέταση δείγμα παραμένει σταθερό και δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία X (Εικόνα 4.10.β), ενώ ο ανιχνευτής μετακινείται κατά γωνία 2θ .



Εικόνα 4.10: Σχηματική περιγραφή της γεωμετρίας Bragg-Brentano, περίθλασης ακτίνων-X: α) Η σχέση μεταξύ των γωνιών που σχηματίζονται και οι δυνατότητες της διάταξης όπου, β) το δείγμα παραμένει σταθερό και γ) ο μονοχρωμάτορας παραμένει σταθερός [84].

Στη γεωμετρία Debye-Scherrer, το προς εξέταση δείγμα, περιστρέφεται κατά γωνία θ και δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία X. Η ακτινοβολία περιθλάται – κατά τη συνθήκη του Bragg – όποτε προσπίπτει συγκεκριμένη κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων (Εικόνα 4.11), με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία X και ημιγωνία 2θ , οι οποίοι σχηματίζονται από τις περιθλώμενες ακτίνες και αντιστοιχούν σε όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα της ουσίας. Σημειώνεται ότι δεν περιστρέφεται μόνο το δοκίμιο, αλλά και ο ανιχνευτής, και μάλιστα κατά γωνία 2θ , ώστε ανά πάσα στιγμή να ανιχνεύει τις ανακλώμενες ακτίνες.



Εικόνα 4.11: Σχηματική περιγραφή της μεθόδου Debye – Scherrer [85].

4.4.1.3. Προσδιορισμός του Μέσου Μεγέθους των Κρυσταλλιτών των Επικαλύψεων

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων. Περιορισμοί της συγκεκριμένης μεθόδου για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μεταλλικού πλέγματος είναι η συνεισφορά των παραμέτρων τάσεων και της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος [9]. Ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με αργό βήμα (βήμα=0.01° για περιοχή 2θ από 41,5° έως 46,5° και χρόνος μέτρησης 1s ανά βήμα), προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατιστική απόκλιση των αποτελεσμάτων. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer[85], (Εξίσωση 4.2) για την κύρια κορυφή περίθλασης της μεταλλικής μήτρας SnNi.

$$d = \frac{K \lambda}{[B \cos(\theta)]} \quad (\text{Εξίσωση 4.5})$$

όπου, d : το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών

K : σταθερά που εξαρτάται από το είδος του κρυσταλλίτη, ίση με 0,9

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

θ : η γωνία του Bragg

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

4.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και εκπομπής πεδίου (Scanning Electron Microscopy, SEM) που είναι μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών και χαρακτηρίζεται από μεγάλο βάθος πεδίου, υψηλή διακριτική ικανότητα και μεγεθύνσεις έως x300,000. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200, με δυνατότητα εστίασης 3.5nm, και ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDS. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και το

ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου HRFE-SEM: JEOL JSM7001F για την πιο λεπτομερή μελέτη των επικαλύψεων σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, αλλά και για την μελέτη της μορφολογίας των χρησιμοποιούμενων νανοσωματιδίων TiO_2 . Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μη καταστροφική μέθοδος, και η μοναδική προϋπόθεση για την εφαρμογή της είναι το υλικό να είναι ή να καταστεί αγωγίμο. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις, οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως και 3×10^5 φορές, ανάλογα με τον τύπο του οργάνου [83,86]

Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDX)

Μια πρόσθετη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που είναι δυνατή μέσω του συστήματος στοιχειακής μικροανάλυσης με φασματόμετρο ακτίνων X διεσπαρμένης ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), είναι η ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο εκπομπής ακτινοβολίας X από τις επιφανειακές στοιβάδες των ατόμων του υλικού κατά την αλληλεπίδραση αυτού με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X συλλέγονται και με κατάλληλη διάταξη το σήμα ρεύματος που καταγράφεται, ενισχύεται και έπειτα από ανάλογη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσει της ενέργειας της ακτινοβολίας (σε keV) [83,86].

Το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων και η ομοιομορφία της κατανομής τους εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων X (EDS) και της τεχνικής χαρτογράφησης (mapping). Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni προκύπτει από τη μέση τιμή τριών τουλάχιστον μετρήσεων που πραγματοποιούνται στο κυλινδρικό δείγμα κατά μήκος της ακτίνας του.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ καθώς και στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

4.4.3. Οπτικό Προφιλόμετρο

Προφιλόμετρηση Επιφάνειας Δοκιμίων

Οι μετρήσεις της τραχύτητας των επιφανειών καθώς των απλών και σύνθετων επικαλύψεων, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ψηφιακού προφιλόμετρου τύπου ακίδας Hommel Werke T1000.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

4.4.4. Μετρήσεις Μικροσκληρότητας

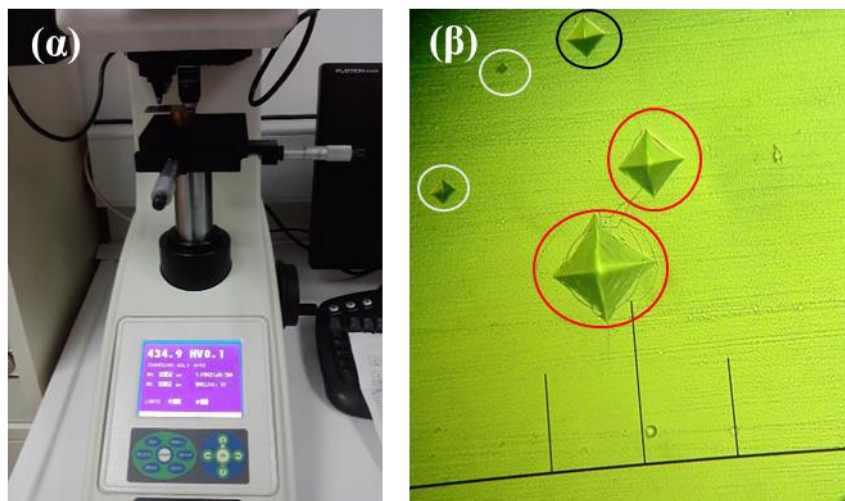
Ο ορισμός της **σκληρότητας** ενός υλικού στη φυσική μεταλλουργία ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό, στην κάθετη διείσδυση ενός άλλου σώματος μεγαλύτερης σκληρότητας από αυτή του εξεταζόμενου υλικού. Συνήθως στις δοκιμές σκληρότητας εφαρμόζεται σταθερή δύναμη σε μια αιχμή για καθορισμένο χρόνο. Το πηλίκο της δύναμης που χρησιμοποιήθηκε προς την επιφάνεια του αποτυπώματος που προκλήθηκε, δίνει το μέτρο της σκληρότητας. Η σκληρότητα δεν συνδέεται άμεσα με τις λοιπές μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού [83].

Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, με διαφορετικό υλικό διεισδυτή για τη δημιουργία αποτυπώματος, κλίμακα επιβαλλόμενων φορτίων και μετρούμενα μεγέθη. Συγκεκριμένα με την τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος επιτυγχάνεται η μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας με τη διείσδυση ενός «εισαγωγέα» (intender) καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος: σφαιρικού (μέθοδος *Brinell*), κωνικού (μέθοδος *Rockwell*), πυραμιδικού με τετραγωνική βάση (μέθοδος *Vickers*) ή πυραμιδικού με ρομβική βάση (μέθοδος *Knoop*).

Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με την εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων (5-1000g), τότε αυτές καλούνται μετρήσεις *μικροσκληρότητας* και πρόκειται συνήθως για μετρήσεις *Vickers* ή *Knoop*. Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας επιτρέπουν τον προσδιορισμό της σκληρότητας σε μια πολύ μικρή περιοχή του υλικού, π.χ ενός κόκκου μερικών δεκάδων μικρομέτρων ή μιας λεπτής επιφάνειας.

Στην συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος *Vickers*, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας με γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$. Η χρησιμοποιούμενη διάταξη προσδιορισμού σκληρότητας των αποθεμάτων αποτελείται από ένα μικροσκληρόμετρο προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό

μικροσκόπιο, το οποίο διαθέτει προσοφθάλμιο φακό μέτρησης με βαθμολογημένο τύμπανο, για τη μέτρηση της διαγωνίου του τετραγωνικού αποτυπώματος του διαμαντιού στην επιφάνεια των επικαλύψεων (Εικόνα 4.12).



Εικόνα 4.12: (α) Μικροσκληρόμετρο Wilson, (β) αποτυπώματα πυραμίδας μετά από δοκιμή Vickers με τα πέντε διαφορετικά φορτία όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε στο Wilson Microhardness Tester. Ο τύπος του προσδιορισμού της σκληρότητας κατά Vickers HV εκφράζεται ως εξής (η P μετρείται σε kp και η επιφάνεια M σε mm²):

$$HV = 0.102 \frac{P}{M} = 0.8544 \left(\frac{F}{d^2} \right) \text{ (Εξίσωση 4.6)}$$

Το βάθος διείσδυσης του διαμαντιού πρέπει να είναι μικρότερο από το 1/10 του συνολικού πάχους του αποθέματος, προκειμένου να περιοριστεί η επίδραση του υποστρώματος. Για αυτό τον λόγο πραγματοποιήθηκαν πειραματικές εκτιμήσεις σε πέντε διαφορετικά φορτία, για πάχος επικαλύψεων 5μm και 15μm, καθώς και στο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10: Επιλογή του κατάλληλου φορτίου για τις μετρήσεις μικροσκληρότητας.

HV	0.01	0.025	0.05	0.1	0.2
Υπόστρωμα	158,	145	145	147	129
Sn-Ni πάχους 5μm	552	482	318	240	210
Sn-Ni πάχους 15μm	437	571	506	540	370

Οι ρωγμές από τα φορτία HV0.1 και HV0.2 (Εικόνα 4.12-κόκκινοι κύκλοι) δείχνουν πόσο σημαντική είναι η επιλογή φορτίου ανάλογα με το πάχος του αποθέματος. Το φορτίο που επιλέχθηκε ως το καταλληλότερο τόσο για τις επικαλύψεις με πάχος 5μm, αλλά και για 15μm ήταν 25gf για 15sec (Εικόνα 4.12-μαύρος κύκλος).

Για να προσδιοριστεί η μικροσκληρότητα των δοκιμίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία η σκληρότητα κάθε αποθέματος προκύπτει από τον μέσο όρο 10 μετρήσεων, οι οποίες λαμβάνονται σε διάφορες περιοχές της επιφάνειας του αποθέματος

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

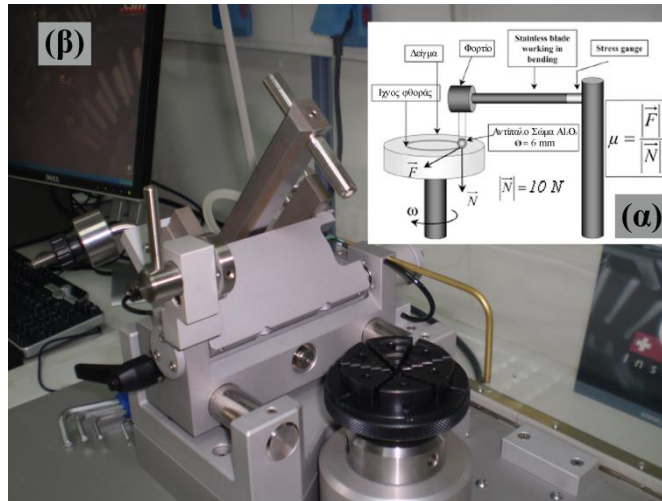
4.4.5. Τριβολογική Συμπεριφορά Επικαλύψεων

4.4.5.1. Τριβή λόγω ολίσθησης

Η **τριβή** αναφέρεται στην αντίσταση που προβάλλεται κατά τη σχετική κίνηση σωμάτων που βρίσκονται σε επαφή. Εκφράζεται μέσω του *συντελεστή τριβής (μ)*, που ορίζεται από τον λόγο της εφαπτομενικής δύναμης, η οποία προκαλεί την έναρξη της κίνησης, προς τη δύναμη (F_N) που ασκείται κάθετα στην επιφάνεια επαφής [83]

$$F_T = \mu F_N \text{ (Εξίσωση 4.7)}$$

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης -απουσία λιπαντικού- χρησιμοποιήθηκε τριβόμετρο τύπου ball-on-disc της εταιρείας CSEM. Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου από 1 έως 10N και περιστροφής του δίσκου από 1 έως 600 rpm. Αποτελείται από μία μπίλια (σφαίρα) χρωμίου ή ρουμπινιού στην οποία επιβάλλεται συγκεκριμένο σταθερό φορτίο, και η οποία ολισθαίνει διαγράφοντας κυκλική τροχιά πάνω σε δίσκο (*disk*), πάνω στον οποίο βρίσκεται το υπό εξέταση δοκίμιο και το οποίο κινείται με καθορισμένη γραμμική ταχύτητα [9].



Εικόνα 4.13: (α) Διάγραμμα συσκευής pin-on-disc, (β) εικόνα τριβόμετρου CSEM.

Ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης (*friction coefficient, cof*) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής ball-on-disc CSEM, ενώ ακολούθησε μελέτη της μορφής του ίχνους τριβής (*track*) των δοκιμίων με την τεχνική SEM. Οι συνθήκες εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια.

Πίνακας 4.11: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής, στις οποίες πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αντίστασης σε τριβή λόγω ξηρής ολίσθησης των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων

Τριβολογικές Συνθήκες	
Φορτίο	2N
Σφαίρα ακίδας	Χρωμίου (d = 6mm)
Κύκλοι ολίσθησης	3000
Γραμμική Ταχύτητα	0.1 m/s
Συνθήκες υγρασίας	42-50%
Συνθήκες θερμοκρασίας	25 °C

Πίνακας 4.12: Χημική σύσταση μπάλας εκτριβής 100Cr6

C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S	Fe
0.95	0.30	0.30	1.40	0.08	<0.025	<0.015	balance

Μετά από τις τριβολογικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην συσκευή ball-on-disc, ακολούθησε προφίλομέτρηση της επιφάνειας των σύνθετων δοκιμίων στην περιοχή του ίχνους φθοράς, προκειμένου να υπολογιστεί ο όγκος φθοράς τους c_w . Με τον όρο **φθορά** περιγράφεται η διαδικασία απομάκρυνσης υλικού, από το ένα ή και από τα δυο σώματα, τα οποία βρίσκονται σε επαφή και σε σχετική κίνηση. Ο όγκος φθοράς c_w , δίνεται από την ακόλουθη σχέση [87] :

$$V = E \cdot d \cdot \pi (\text{mm}^3) \text{ (Εξίσωση 4.8)}$$

όπου E : το εμβαδόν της επιφάνειας του ίχνους φθοράς, που υπολογίζεται από την προφίλομέτρηση και d : η διάμετρος της σφαίρας ($d=6\text{mm}$).

Γνωρίζοντας τον όγκο φθοράς, υπολογίζεται ο συντελεστής όγκου φθοράς από την ακόλουθη σχέση [87] :

$$c_w = \frac{V}{F \cdot S} \text{ (Εξίσωση 4.9)}$$

όπου F : το φορτίο (10N) και S : η συνολικά διανυθείσα απόσταση:

$$S = (\text{αριθμός κύκλων}) \cdot \pi \cdot d \text{ (Εξίσωση 4.10)}$$

Έτσι, ο συντελεστής όγκου φθοράς, c_w , υπολογίζεται τελικά από τη σχέση (2):

$$c_w = \frac{V}{F \cdot (\text{αριθμός κύκλων}) \cdot \pi \cdot d} \text{ (Εξίσωση 4.11)}$$

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

4.4.5.2. Προφίλομέτρηση Ίχνους Φθοράς

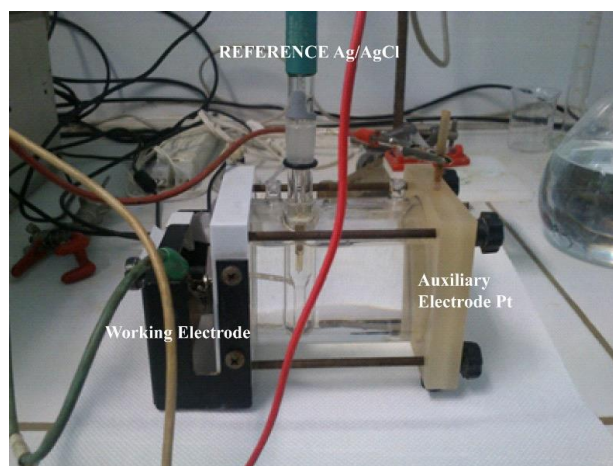
Η μελέτη του ίχνους φθοράς που προέκυψε μετά από την τριβολογική δοκιμή των απλών και σύνθετων επικαλύψεων, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ψηφιακού προφίλομέτρου τύπου ακίδας Hommel Werke T1000 καθώς και με το 3D οπτικό προφίλομετρο της εταιρίας Bruker (3D Bruker Profilemeter ContourGT). Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς c_w (εξίσωση 4.11).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ καθώς και στη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ.

4.4.6. Διάβρωση

Για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές Tafel, κυκλικής βολταμετρίας και γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry -LSV).

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έλαβαν χώρα σε κελί τριών ηλεκτροδίων (PARC Flat Cell), όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.14. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl sat.3M KCl (SCE) και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκοχρύσου. Οι ποντεσιοδυναμικές μετρήσεις έγιναν με τον ποντεσιοστάτη τύπου EG&G 263A.



Εικόνα 4.14: Διάταξη τριών ηλεκτροδίων κατά τις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

Το πειραματικό πρωτόκολλο των μετρήσεων παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 8.

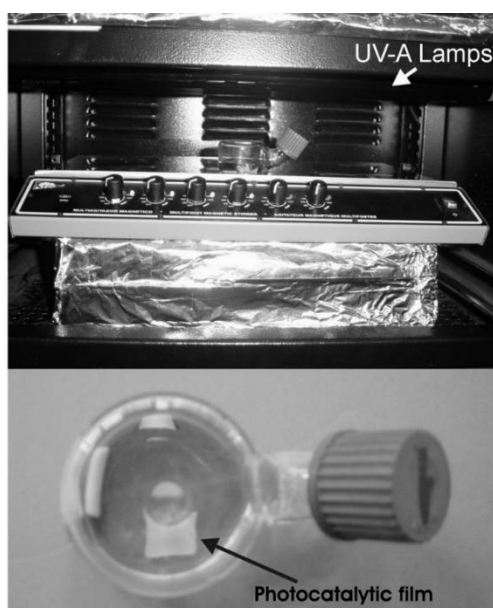
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Α. Καραντώνη.

4.4.7. Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής δράσης

Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης έλαβε χώρα σε ειδικές κυψελίδες (Εικόνα 4.15) με στρογγυλή βάση (εσωτερική διάμετρος 4 cm, συνολική χωρητικότητα 30 mL).

Οι κυψελίδες δεν απορροφούν την ακτινοβολία με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματός της δεν είναι χαμηλότερο από τα 320 nm (γυαλί Pyrex).

Το σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο, εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες (Sylvania GTE, F15W/T8) με φασματική κατανομή τα 350-750 nm ($3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πυρανόμετρου (28-0925 Ealing Research Radiometer-Photometer, 28-0982 silicon detector, 28-0727 flat response filter) στην τιμή $71.7 \mu\text{Wcm}^{-2}$ και σε κάθετη απόσταση 25 cm από την διάταξη των λαμπτήρων.



Εικόνα 4.15: Πειραματική διάταξη αξιολόγησης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Επάνω απεικονίζεται ο χώρος με τους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους και ορατού. Κάτω απεικονίζεται η κυψελίδα φωτοκατάλυσης.

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν από υπερκάθαρο νερό ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Όλα τα υάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, πλύθηκαν με κοινό απορρυπαντικό και μετά από διαδοχικές εκπλύσεις άφθονου νερού, απομακρύνθηκαν τα ιόντα με απεσταγμένο νερό. Μία τελική έκπλυση με ακετόνη ή αιθανόλη αναλυτικού βαθμού καθαρότητας βοηθά στην απομάκρυνση τυχόν οργανικών υπολειμμάτων.

5. Ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC)

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ηλεκτρολυτικής σύνθεσης με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, απλών και σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενσωματωμένων με διαφόρων τύπων νανοσωματίδια TiO₂. Πραγματοποιήθηκε η μελέτη και ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα των νανοσωματιδίων TiO₂, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Επιπλέον, έγινε μελέτη της σύστασης, της δομής, του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών και της μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων, καθώς επίσης και της επιφανειακής τους τραχύτητας.

5.1. Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία

Σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος. Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν για τις σύνθετες επικαλύψεις ήταν:

1. Το είδος των σωματιδίων (διαφορετικοί τύποι σωματιδίων TiO₂):
 - i. Evonik P25
 - ii. N,S TiO₂
 - iii. Kronos
2. Το φορτίο/συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό (10-20-30g/L TiO₂).
3. Η πυκνότητα ρεύματος (A/dm²)

Η σύσταση*, το pH και η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη παρέμειναν σταθερά σε όλες τις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις (απλών και σύνθετων επικαλύψεων) σύμφωνα με τις οδηγίες παρασκευής του ηλεκτρολύτη από τον προμηθευτή.

Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής όλων των αποθεμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος

Nano Σωματίδια -TiO₂	
Evonik (d _m = 21nm)	10, 20, 30 g/L
N,S TiO ₂ (d _m = 10nm)	10, 20, 30 g/L
Kronos (d _m = 12nm)	20, 30 g/L
Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
pH	4.2 – 4.6
Θερμοκρασία	70 ±1 °C
Κάθοδος	Ορειχάλκινα δοκίμια Φύλλο Νικελίου
Ανοδος	(Ανοδος: Κάθοδος- 1:1 ή μεγαλύτερη)
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)	0-600 rpm
Μαγνητική ανάδευση	260 rpm
Πυκνότητα ρεύματος (J)	1, 2, 3, 4, 5 A/dm ²
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC)

Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων μελετήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X, XRD και τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και FE-SEM. Η σύσταση της μήτρας, ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, και η

ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής EDS και της τεχνικής χαρτογράφησης (mapping). Οι μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν με προφιλόμετρο ακίδας.

Τα αποτελέσματα της μελέτης των σύνθετων επικαλύψεων συγκρίθηκαν με αυτά για επικαλύψεις απλού Sn-Ni παρασκευασμένων κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

5.2. Καμπύλες καθοδικής σάρωσης

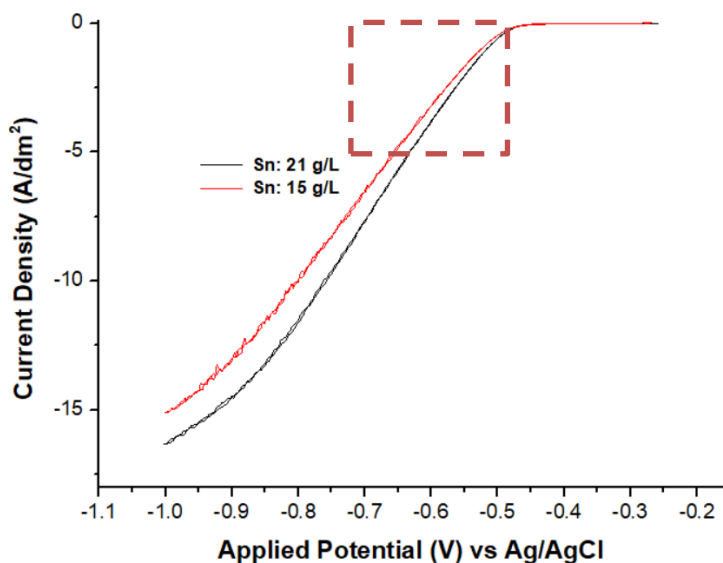
Σε μια ποτενσιοδυναμική δοκιμή, το ρεύμα αντιπροσωπεύει τον ρυθμό με τον οποίο οι καθοδικές ή ανοδικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης λειτουργούν σαν εργαλείο για να ελεγχθεί το εύρος εργασίας του συστήματος. Πολλές μεταβλητές επηρεάζουν τον ρυθμό εξέλιξης μιας συγκεκριμένης ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία (παρέμεινε σταθερή στους $\sim 70^{\circ}\text{C}$), η επιφάνεια του υποστρώματος, το είδος της ανάδευσης, η συγκέντρωση των σωματιδίων εντός του ηλεκτρολύτη κ.ά. [52,53].

Στην παρούσα μελέτη, για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος δοκίμιο ορειχάλκου, άνοδος Ni και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl-3M KCl. Πριν από κάθε δοκιμή καθοδικής σάρωσης, αποτίθεται αρχικά στο ορειχάλκινο υπόστρωμα ένα λεπτό φιλμ Ni-Sn για 300sec. Η χρήση διάταξης τριών ηλεκτροδίων βοηθά στη λεπτομερή διερεύνηση, όσο αφορά την ταχύτητα και τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Ni^{2+} , Sn^{2+} και H^{+} , σε ένα μεγάλο εύρος τιμών δυναμικού, υπό σταθερές υδροδυναμικές συνθήκες. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT 302 N.

Όπως φαίνεται από τις καμπύλες καθοδικής σάρωσης στην Εικόνα 5.1 και στην Εικόνα 5.2, το διαγραμματισμένο τετράγωνο δείχνει το εύρος τιμών εργασίας για πυκνότητα ρεύματος $1-5 \text{ A/dm}^2$, όπως μελετήθηκε στην παρούσα μελέτη (σύμφωνα και με τις οδηγίες σωστής λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού λουτρού από τον προμηθευτή).

Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες καθοδικής σάρωσης για αποθέσεις από λουτρό χωρίς σωματίδια με συγκέντρωση Sn ίση με 21g/L και από λουτρό με μικρότερη συγκέντρωση Sn ίση με 15g/L . Φαίνεται πως για τιμές πυκνότητας ρεύματος από $1-5 \text{ A/dm}^2$, η μικρότερη συγκέντρωση Sn^{2+} οδηγεί στην εφαρμογή μεγαλύτερης υπέρτασης. Η αύξηση της υπέρτασης συνοδεύεται και με

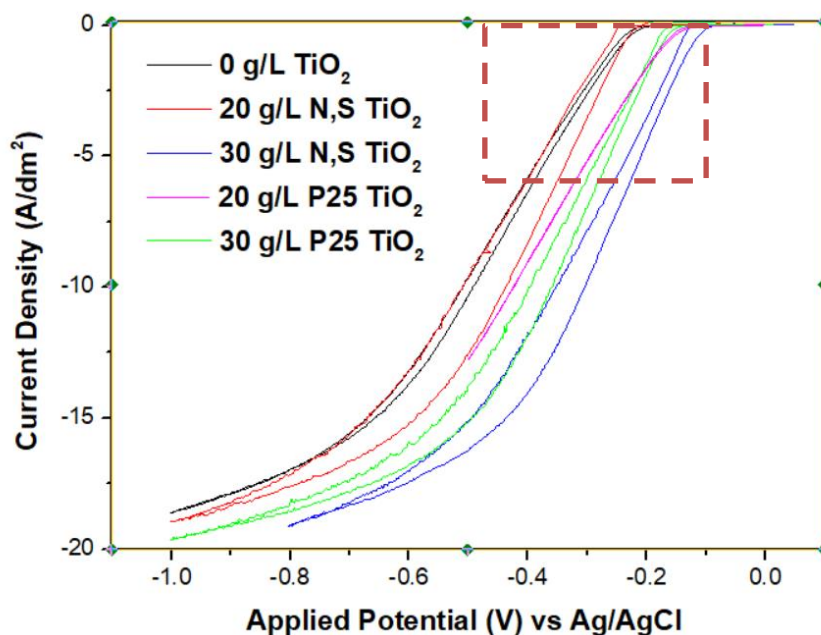
μεγαλύτερη έκλυση υδρογόνου, που μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα της επιφάνειας, όπως σπές και σκασίματα. Η συγκέντρωση του κασσιτέρου στον ηλεκτρολύτη επηρεάζει και την συγκέντρωση του κασσιτέρου στη μήτρα των επικαλύψεων [40], με αποτέλεσμα η μείωση του κασσιτέρου στο διάλυμα να οδηγεί και σε μείωση του ποσοστού Sn wt% στο απόθεμα. Ωστόσο, καθημερινά πραγματοποιούνταν συστηματικός έλεγχος της συγκέντρωσης του κασσιτέρου με τιτλοδότηση, έτσι ώστε να διασφαλίζεται όσον το δυνατόν η επιθυμητή συγκέντρωση.



Εικόνα 5.1: Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για απόθεση SnNi από λουτρό με την σωστή συγκέντρωση Sn (Sn: 21g/L) και από λουτρό με μικρότερη συγκέντρωση Sn (Sn: 15g/L). Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 0.1 V/s.

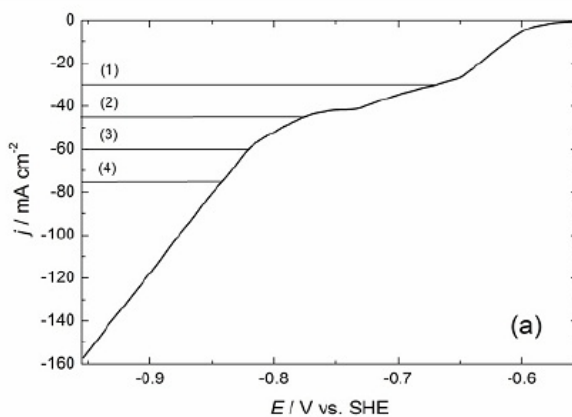
Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης στις καθοδικές αντιδράσεις τόσο των διαφορετικών τύπων νανοσωματιδίων όσο και της συγκέντρωσής τους στο λουτρό. Όσον αφορά την προσθήκη νανοσωματιδίων στο λουτρό, φαίνεται πως τα νανοσωματίδια TiO_2 , επιταχύνουν την αγωγή των μεταλλικών ιόντων του διαλύματος. Ενώ η προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 στον ηλεκτρολύτη σε μεγάλες συγκεντρώσεις (<15g/L) αναμένεται να αυξήσει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη [88], παρατηρείται το αντίθετο, ενδεχομένως λόγω των χαρακτηριστικών ημιαγωγού των νανοσωματιδίων TiO_2 . Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε μήτρα Sn-Ni με ενσωμάτωση σωματιδίων γραφενίου με χημική τροποποίηση με φόριο [89], όπου αναφέρεται ότι όταν η τιμή υπέρτασης έχει λάβει μια

υψηλή τιμή τα προσροφημένα σωματίδια (αγώγιμα) στην επιφάνεια της καθόδου οδηγούν σε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος.



Εικόνα 5.2: Καθοδικές καμπύλες πόλωσης για απλό απόθεμα SnNi (μαύρο), από λουτρό με 20g/L TiO₂ (κόκκινο), από λουτρό με 30g/L N,S TiO₂ (μπλε), από λουτρό με 20g/L Evonik (μωβ) και από λουτρό με 30g/L Evonik (πράσινο), ρυθμός σάρωσης 0.1 V/s..

Η διαδικασία απόθεσης για το απλό απόθεμα ξεκινά περίπου στα -0.2 V (vs. Ag/AgCl), ενώ για τα διαλύματα που περιέχουν τα νανοσωματίδια τιτανίας η απόθεση ξεκινά σε μικρότερες τιμές υπέρτασης. Συγκρίνοντας τις καμπύλες πόλωσης του κράματος SnNi στην Εικόνα 5.1 και αυτή των Jovic et al.[46] που μελέτησαν ένα βασικό λουτρό, παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις.



Εικόνα 5.3: Καμπύλες πόλωσης για κράμα Sn-Ni, με ρυθμό σάρωσης 1mV/s.

Στη μελέτη αυτή [46] η απόθεση ξεκινά στα -0.550V (vs SHE) και η καμπύλη πόλωσης χαρακτηρίζεται από μια κυματοειδούς μορφής "diffusion controlled deposition- απόθεση ελεγχόμενη από διάχυση" μεταξύ -0.65 V και -0.75 V και ακολουθείται από απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε πιο αρνητικές τιμές του δυναμικού. Επίσης στην απόθεση απλών κραμάτων, παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ του 1^{ου} και του 2^{ου} κύκλου σάρωσης (ενδεχομένως λόγω της πυρήνωσης του κράματος και της κατανάλωσης του κασσιτέρου).

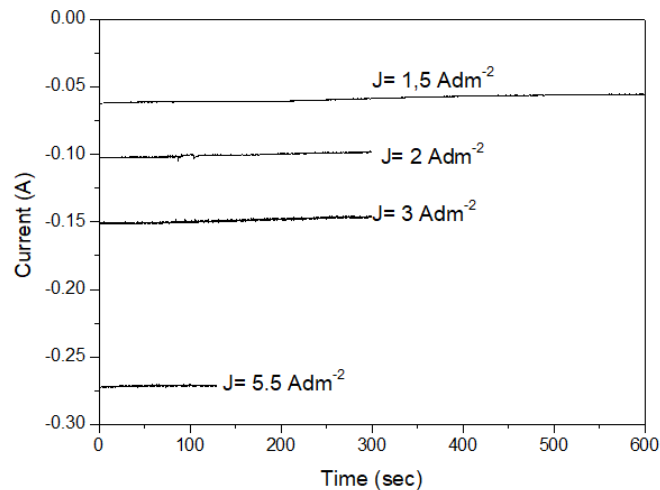
5.3. Ηλεκτροαπόθεση απλών αποθεμάτων Sn-Ni

Για τη μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂, κρίθηκε απαραίτητη η παρασκευή και μελέτη απλών αποθεμάτων Sn-Ni παρασκευασμένων σε όμοιες συνθήκες με αυτές των σύνθετων, καθώς η σύγκριση μεταξύ τους είναι κρίσιμης σημασίας προκειμένου:

- i. να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την *αμιγή επίδραση* των σωματιδίων τιτανίας στη μορφολογία και στις ιδιότητες των αποθεμάτων, αλλά και
- ii. να προσδιοριστεί το παράθυρο των παραμέτρων εργασίας.

Απλές επικαλύψεις Sn-Ni παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά με εφαρμογή *συνεχούς ρεύματος* από ηλεκτρολυτικό λουτρό με πυκνότητα ρεύματος που κυμάνθηκε από $1-5\text{Adm}^{-2}$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής από την ανάλυση EDS, διαπιστώθηκε πως το ποσοστό Sn-Ni είναι περίπου $65\text{ wt.}\% - 35\text{ wt.}\%$. Ωστόσο, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί μια μικρή αύξηση του ποσοστού Sn στη μεταλλική μήτρα, με το μέγιστο $\sim 67\text{ wt.}\%$ να παρουσιάζεται για $J = 5\text{ A dm}^{-2}$. Έχει αναφερθεί ότι για το διμερές σύστημα Sn-Ni πως η παράλληλη έκλυση του υδρογόνου πιθανώς παρεμποδίζει τη συναπόθεση του νικελίου, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του κασσιτέρου στην καρματική μήτρα [90,91]

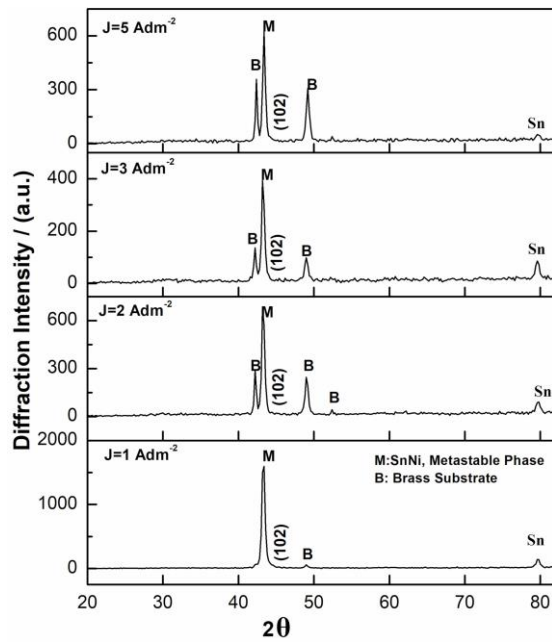
Στην Εικόνα 5.4, παρουσιάζονται οι καμπύλες I-t (ρεύματος-χρόνου) για τις απλές επικαλύψεις Sn-Ni σε διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος, όπου φαίνεται πως το ρεύμα από την αρχή της απόθεσης παραμένει σταθερό, επιβεβαιώνοντας και την απόδοση ρεύματος που αγγίζει σχεδόν το 100%.



Εικόνα 5.4: Καμπύλες I-t (ρεύματος-χρόνου) για τις απλές επικαλύψεις Sn-Ni.

Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος σε απλά αποθέματα Sn-Ni πάχους 5μm. Η δομή των αποθεμάτων Sn-Ni με σύσταση 65 wt. % Sn και 35 wt. %, χαρακτηρίζεται από τη φάση NiSn και σύμφωνα με την εργασία των Rooksby et al. [41], έχει αποδειχθεί πως η ένωση αυτή είναι μετασταθής και μονοφασική. Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στην Εικόνα 5.5 παρατηρείται πως όσο *αυξάνεται* η πυκνότητα ρεύματος οι σχετικές εντάσεις της κύριας κορυφής $2\theta=43.6^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn, *μειώνονται*. Αυτό ενδεχομένως υποδεικνύει, πως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, οδηγεί σε πιο γρήγορη ανάπτυξη κρυσταλλιτών, μικρότερου μεγέθους, με αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης της κορυφής. Η κύρια κορυφή SnNi συμπίπτει με την κύρια κορυφή του ορειχάλκου. Σε μια προσπάθεια αντιστοίχισης όλων των παρατηρούμενων κορυφών διαπιστώθηκε ότι:

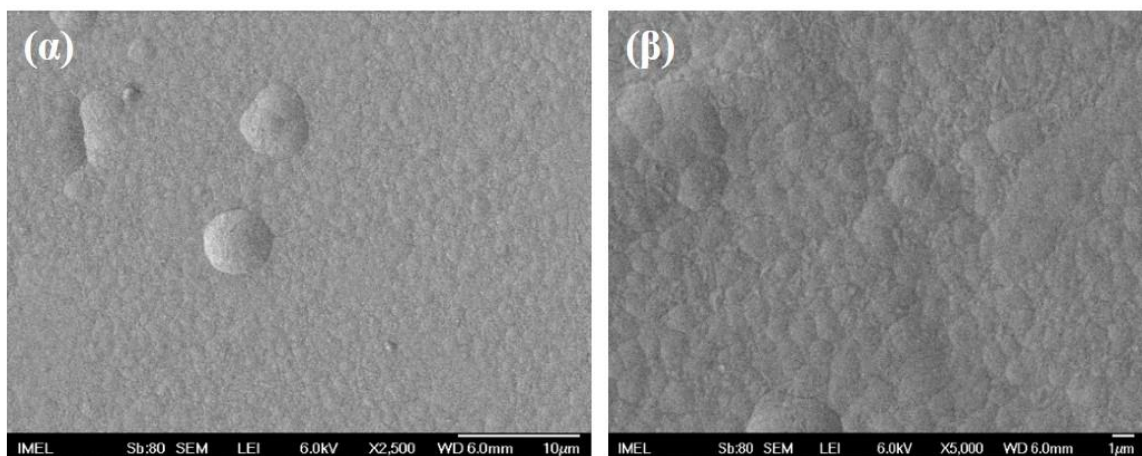
- οι κορυφές στις $2\theta=50^\circ$ και $2\theta=96^\circ$ αντιστοιχούν στο υπόστρωμα ορειχάλκου, εξαιτίας του μικρού πάχους του αποθέματος (~5μm).
- Η κορυφή που εμφανίζεται σε $2\theta=80^\circ$ αντιστοιχεί στον Sn και μπορεί να ερμηνευτεί από την πιθανότητα πληρότητας του πλέγματος από άτομα Ni και την περίσσεια ατόμων Sn [25,92]. Η εμφάνιση της κορυφής Sn, για μεγαλύτερη τιμή της πυκνότητας ρεύματος, δηλώνει ενδεχομένως την πιο γρήγορη πλήρωση του πλέγματος των κρυσταλλιτών από άτομα Ni με αποτέλεσμα την περίσσεια ατόμων Sn, και κατ' επέκταση την εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής.



Εικόνα 5.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος σε απλά αποθέματα Sn-Ni πάχους 5μm

Για τον προσδιορισμό του μέσου μέγεθος των κρυσταλλιτών έγινε εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's στην κύρια κορυφή $2\theta = 43.6^\circ$ της μετασταθούς φάσης SnNi. Τα απλά αποθέματα έχουν μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 20-22nm.

Η μορφολογία των απλών αποθεμάτων Sn-Ni, μελετήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στην Εικόνα 5.6 φαίνεται η μικροδομή για αποθέματα με σύσταση 65-35% wt. Sn-Ni, που παρασκευάστηκαν με πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A dm^{-2} .



Εικόνα 5.6: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για απλό απόθεμα 65-35% wt. Sn-Ni παρασκευασμένο σε DC συνθήκες για $J=1\text{A/dm}^2$ α) x2500, β) x5000.

Παρατηρείται πως υπάρχει ομοιομορφία στη μικροδομή των αποθεμάτων και η μορφολογία της επιφάνειας των κόκκων παρουσιάζει την τυπική ανάπτυξη «cauliflower» (κουνουπιδιού), η οποία συνήθως απαντάται σε μέταλλα και σε κράματα μετάλλων. Επιπλέον, η ανάπτυξη της δομής φαίνεται να πραγματοποιείται σε στρώματα παράλληλα μεταξύ τους, με μικρή μεταβολή του μεγέθους των κόκκων κατά μήκος της επιφάνειας του αποθέματος. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [93]. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για η τιμή επιφανειακής τραχύτητας R_a για τα απλά αποθέματα κυμαίνεται από 0.01 έως 0.027 μm , η οποία συνδέεται και με την στιλπνή επιφάνειά τους.

5.4. Ποσοστό συναπόθεσης TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni

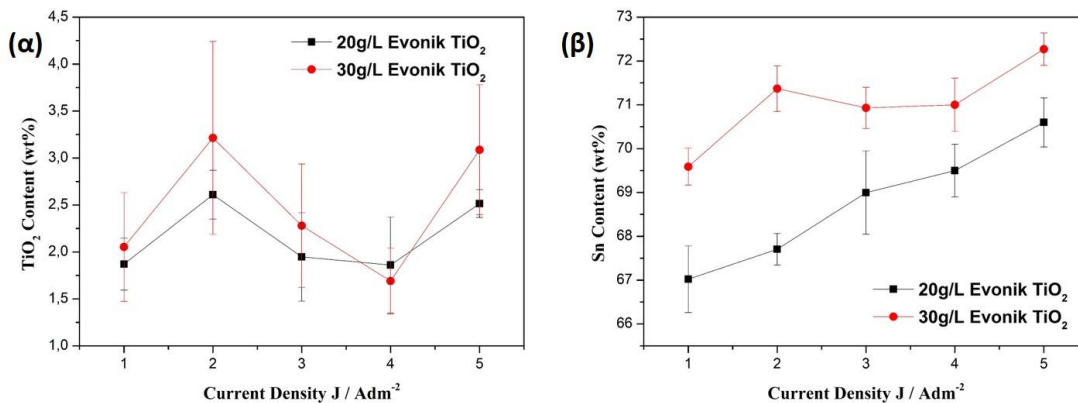
5.4.1. Evonik P25

Για τη μελέτη της επίδρασης του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων *Evonik P25 TiO₂* στη μήτρα Sn-Ni παρασκευάστηκαν αποθέσεις σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό 10, 20 και 30 g L⁻¹. Παρασκευάστηκαν αποθέματα πάχους 15μm, ενώ έγινε μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος από 1 έως 5 A dm⁻², τόσο στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στο απόθεμα όσο και στη σύσταση της μεταλλικής μήτρας. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού εγκλεισμού σωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα SnNi.

Πίνακας 5.2: Ποσοστό εγκλεισμού νανοσωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος από λουτρό με 10, 20 και 30 g/L TiO₂.

<i>J (A/dm²)</i>	<i>Ποσοστό TiO₂ wt. % στη μήτρα SnNi</i>		
	10 g/L	20 g/L	30g/L
1	0,74±0,15	1,87±0,28	2,05±0,58
2	0,82±0,14	2,61 ±0,26	3,21±1,03
3	0,56±0,13	1,94±0,47	2,28±0,66
4	0,51±0,14	1,86±0,51	1,69±0,35
5	0,53±0,12	2,5±0,15	3,08±0,69

Στην Εικόνα 5.7 παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του TiO₂ (wt%) και του Sn (wt%) στη μήτρα Sn-Ni, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων Evonik P25 στο λουτρό ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος.



Εικόνα 5.7: Επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος α) στο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ (wt%) και β) στο ποσοστό Sn (wt%) στη μήτρα Sn-Ni, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων Evonik P25.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων με την τεχνική EDS διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων TiO₂ στον ηλεκτρολύτη επηρεάζει το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα Sn-Ni (Πίνακας 5.2 και Εικόνα 5.7). Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι με την *αύξηση* της συγκέντρωσης TiO₂ στο λουτρό *αυξάνεται* το ποσοστό των νανοσωματιδίων που ενσωματώνονται στο απόθεμα.

Είναι αξιοσημείωτο το άλμα στις τιμές του ποσοστού ενσωμάτωσης που καταγράφεται μεταξύ 10 και 20g L⁻¹ TiO₂, παρουσιάζοντας σχεδόν διπλάσιο ποσοστό ενσωμάτωσης, κάτι που δεν αποτυπώνεται έπειτα από την προσθήκη 20 g L⁻¹ σε 30 g L⁻¹ TiO₂.

Όσον αφορά την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα παρατηρείται :

- Στην περίπτωση των 10g/L Evonik P25 TiO₂ στο λουτρό, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην μήτρα κυμαίνεται σε μικρά ποσοστά (μικρότερα του 1 wt% TiO₂), για όλες τις επιβαλλόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος (1-5 A/dm²), ενώ η αναλογία Sn-Ni παραμένει σε ποσοστό 65-35 wt%.
- Με την αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό σε 20g/L Evonik TiO₂, παρατηρείται σημαντική αύξηση του εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος $J = 2 \text{ A dm}^2$ και είναι ίσο με 2,61 wt.% TiO₂, ενώ για $J = 5 \text{ A dm}^2$ είναι ίσο με 2,5 wt.% TiO₂.

- Η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό σε 30g/L Evonik TiO₂ δείχνει πως ο μέγιστος βαθμός ενσωμάτωσης επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος $J= 2$ και 5 A dm^{-2} με ποσοστό που φτάνει τη μέγιστη τιμή $3,21 \text{ wt.}\% \text{ TiO}_2$.

Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στην ενσωμάτωση των σωματιδίων Evonik TiO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, όπως και στην ηλεκτροαπόθεση σωματιδίων αλούμινας Al₂O₃ σε μεταλλική μήτρα χαλκού [94]. Οι μεταβολές στον εγκλεισμό των σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας με την μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διάφορες διακριτές περιοχές, καθεμιά με τη δική της τάση/ακολουθία [71]. Είναι αξιοσημείωτο ότι με την αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό από 20g/L σε 30g/L Evonik Evonik TiO₂ παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά στη μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης με την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος (Εικόνα 5.7). Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως ακολουθείται το ίδιο μοτίβο για πυκνότητα ρεύματος 2 και 5 A/dm², που σχετίζεται με την αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στη μήτρα, τόσο σε λουτρό με 20g/L, όσο και σε λουτρό με συγκέντρωση 30g/L.

Επιπλέον, η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό και κατ'επέκταση στην κραματική μήτρα προκαλεί σημαντική μεταβολή στην αναλογία Ni- Sn (wt%) της μήτρας Sn-Ni συνάρτηση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος. Στην Εικόνα 5.7β φαίνεται πως το ποσοστό Sn (wt%) *αυξάνεται* με την *αύξηση* της πυκνότητας ρεύματος τόσο για συγκέντρωση σωματιδίων στο λουτρό 20g L⁻¹, όσο και για 30 g L⁻¹TiO₂. Παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά στη μεταβολή του ποσοστού Sn στο απόθεμα με την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος από λουτρό με 20g L⁻¹ και 30 g L⁻¹TiO₂. Η μέγιστη μεταβολή στην αναλογία Ni- Sn (wt%) στην κραματική μήτρα- με αύξηση του ποσοστού Sn (wt%)- παρουσιάζεται για πυκνότητα ρεύματος ίση με $J= 5 \text{ A dm}^{-2}$.

Μελέτες που αφορούν την ηλεκτροαπόθεση επικαλύψεων Sn-Ni και Sn-Ni/ TiO₂ έχουν δείξει ότι η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε αύξηση στο ποσοστό Sn (συγκριτικά με το νικέλιο) όταν η συγκέντρωση του χλωριούχου νικελίου σε χλωριούχα-φθοριούχα λουτρά κυμαίνεται από 60-150g/L [8,24]. Η διακύμανση στο ποσοστό Sn-Ni της κραματικής μήτρας, οφείλεται στον διαφορετικό ρυθμό αναγωγής μεταξύ του νικελίου και του κασσιτέρου. Με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από 1 σε 5 A/dm² (και κατ'επέκταση της υπέρτασης), η αναγωγή των ιόντων του κασσιτέρου *γίνεται ταχύτερα* σε σχέση με το νικέλιο. Ωστόσο, παρόλη τη μεταβολή του

ποσοστού Ni:Sn με τη μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η *ατομική αναλογία* Ni:Sn στην κραματική μήτρα παραμένει 1:1.

Επιπλέον, είναι αξιοσημείωτο ότι για το λουτρό με 20 g L^{-1} η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος 2 A/dm^2 και 5 A/dm^2 οδηγεί σε *παρόμοιο ποσοστό ενσωμάτωσης* σωματιδίων στη μήτρα στην τιμή $\sim 2,5\text{ wt}\%$, το ποσοστό Sn wt% εντός της μήτρας, όμως, αυξάνεται με την αυτή την ξηση της πυκνότητας ρεύματος από 67.5 σε 70.5 wt. % (Εικόνα 5.7β). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για το λουτρό με 30 g L^{-1} όπου η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος 2 A/dm^2 και 5 A/dm^2 οδηγεί σε παρόμοιο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα σε τιμή $\sim 3,1\text{ wt}\%$, ενώ το ποσοστό Sn wt% εντός της μήτρας αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από 69.5 wt. % σε 72 wt. % (Εικόνα 5.7β).

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν πως η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και συγκεκριμένα της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο στη μεταβολή της σύστασης της κραματικής μήτρας συγκριτικά με την επίδραση στο ποσοστό εγκλεισμού σωματιδίων σε αυτή.

5.4.2. N,S TiO₂

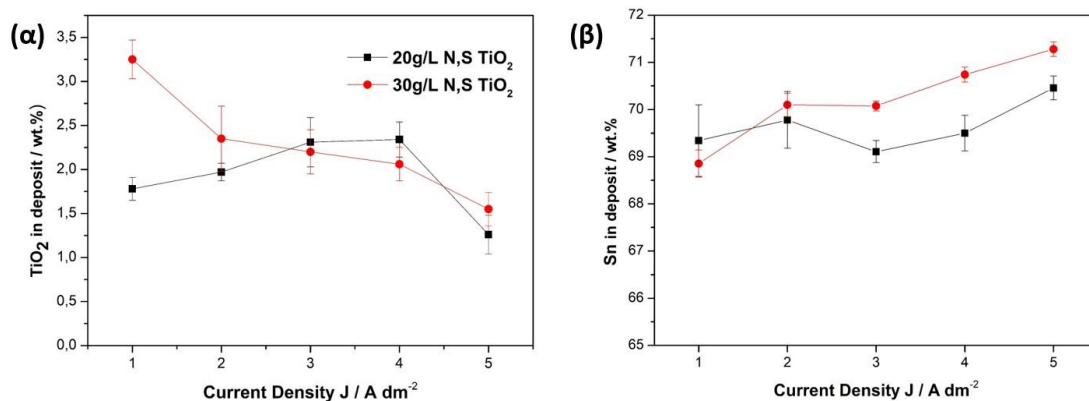
Η μελέτη της επίδρασης του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων N,S TiO₂ έγινε σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό 10, 20 και 30 g L^{-1} . Παρασκευάστηκαν αποθέματα πάχους 5μm, και έγινε μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος στο εύρος από 1 έως 5 A dm^{-2} , τόσο στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στο απόθεμα, όσο και στη σύσταση της μεταλλικής μήτρας. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού εγκλεισμού σωματιδίων N,S TiO₂ στη μήτρα SnNi.

Πίνακας 5.3: Ποσοστό εγκλεισμού νανοσωματιδίων N,S TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος από λουτρό με 10, 20 και 30 g/L TiO₂.

$J\text{ (A/dm}^2\text{)}$	<i>Συγκέντρωση N,S TiO₂ στον ηλεκτρολύτη (g/L)</i>		
	10 g/L	20 g/L	30g/L
1	1,01±0,24	1,78±0,13	3,25±0,22
2	1,31±0,19	1,97±0,1	2,35±0,37
3	1,2±0,28	2,31±0,28	2,2±0,25

4	1,1±0,25	2,34±0,2	2,06±0,11
5	1,02±0,38	1,26±0,22	1,55±0,19

Στην Εικόνα 5.8 παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του TiO₂ (wt%) και του Sn (wt%) στη μήτρα Sn-Ni, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων Evonik P25 στο λουτρό ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος.



Εικόνα 5.8: Επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος α) στο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ (wt%) και β) στο ποσοστό Sn (wt%) στη μήτρα Sn-Ni, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων N,S TiO₂.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων με την τεχνική EDS παρατηρήθηκε ότι:

- Η προσθήκη 10g/L N,S TiO₂ στο λουτρό, οδηγεί στην παρασκευή επικαλύψεων με ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα που κυμαίνεται σε τιμές 1-1,3 wt.% TiO₂. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος J = 2 A/dm², ενώ η αναλογία Sn-Ni παραμένει κοντά στο ποσοστό 65-35 wt%.
- Με την αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό σε 20g/L N,S TiO₂, παρατηρείται αύξηση του εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης επιτυγχάνεται για τιμή πυκνότητας ρεύματος J = 2-3 A/dm², και είναι ~ 2,3 wt.% TiO₂.

- Όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό φτάνει τα 30g/L N,S TiO_2 , ο μέγιστος βαθμός ενσωμάτωσης επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος $J = 1 \text{ A dm}^{-2}$ με τιμή $3,25 \text{ wt.}\% \text{ TiO}_2$.

Όσον αφορά τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L N,S TiO_2 , παρατηρείται πως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί μια μικρή αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα., με το μέγιστο να επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος $J = 2-3 \text{ A dm}^2$ και είναι περίπου ίσο με $2,3 \text{ wt.}\% \text{ TiO}_2$. Περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε $J = 5 \text{ A dm}^2$, οδηγεί σε σημαντική πτώση του ποσοστού ενσωμάτωσης. *Η μείωση του ποσοστού ενσωμάτωσης σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος $J = 5 \text{ A dm}^{-2}$ είναι κάτι το οποίο αναμένεται ως γενική τάση σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [56,61].*

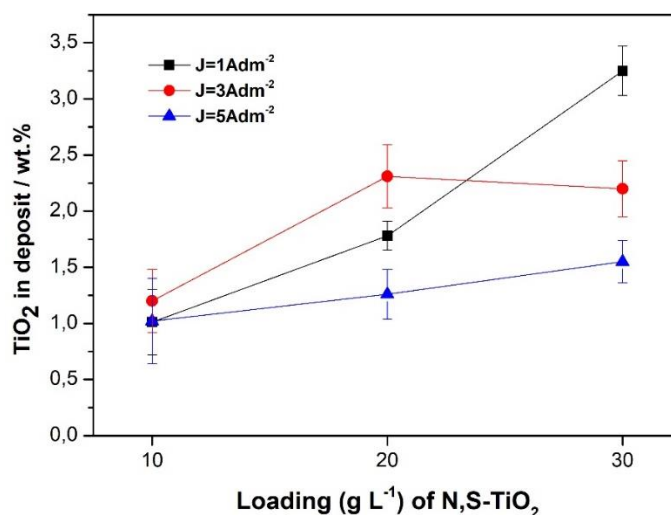
Από την Εικόνα 5.8, φαίνεται ότι σε λουτρό με 30g/L N,S TiO_2 , η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί μείωση του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα, παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή για $J = 5 \text{ A dm}^{-2}$. *Φαίνεται ότι οι εφαρμοζόμενες μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος, οι οποίες και συνδεόνται με μικρό ρυθμό ανάπτυξης των κρυσταλλιτών, ευνοούν την ενσωμάτωση των σωματιδίων εντός της μήτρας.* Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση σύνθετων επικαλύψεων $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ [95] και Ni-SiC [96].

Σύμφωνα με τους Fransear et al., ένα μεμονωμένο σωματίδιο ή ένα συσσωμάτωμα θα εγκλειστεί σε μια αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, εφόσον έρθει σε επαφή με την επιφάνεια της καθόδου και διαθέτει τον απαιτούμενο χρόνο (ανάλογα με το μέγεθος του) ώστε να παραμείνει σε αυτή και τελικά να καλυφθεί από το μεταλλικό πλέγμα. Η συνθήκη αυτή για τον επιτυχή εγκλεισμό των σωματιδίων ευνοείται όταν επιβάλλονται σχετικά χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος [56]. Επιπρόσθετα, με βάση το θεωρητικό μοντέλο του Guglielmi και διάφορα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, *έχει αποδειχθεί πως οι υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος δεν ευνοούν την ανάπτυξη νανο-κρυσταλλικών επικαλύψεων*, υποδεικνύοντας ότι το πρώτο βήμα της χαλαρής προσρόφησης των σωματιδίων είναι λιγότερο ευαίσθητο στο ρεύμα, σε σχέση με τα μεταλλικά ιόντα και, επομένως, η υψηλή τιμή ρεύματος αυξάνει την αναγωγή των μετάλλων έναντι της συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα [96,97].

Όσον αφορά την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη σύσταση της μήτρας, είναι αξιοσημείωτο πως για όλα τα δείγματα είτε παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L

είτε 30g/L N,S TiO₂, υπάρχει μεταβολή στην αναλογία Sn-Ni (Εικόνα 5.8β), που υποδεικνύει ότι με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος υπάρχει αύξηση στο ποσοστό Sn σε σχέση με το Ni [8,24]. Η διακύμανση στο ποσοστό Sn-Ni της κραματικής μήτρας, οφείλεται στον διαφορετικό ρυθμό αναγωγής μεταξύ του νικελίου και του κασσιτέρου. Με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από 1 σε 5 A/dm² (και κατ'επέκταση της υπέρτασης), η αναγωγή των ιόντων του κασσιτέρου γίνεται ταχύτερα σε σχέση με το νικέλιο. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των σωματιδίων N,S TiO₂ σε λουτρό με συγκέντρωση 20, 30g/L TiO₂, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε 5 A/dm² οδηγεί σε μείωση του ποσοστού εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα. Ωστόσο, αυτό συνοδεύεται με αύξηση του ποσοστού Sn που ξεπερνά το 70 wt. %-διαταράσσοντας κατά πολύ την αναλογία Ni-Sn στην μήτρα SnNi. Στην έρευνα των Fawzy et al. [69] για το σύστημα Ni/μικρο-σωματιδίων TiO₂ παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται ο ρυθμός ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στη μήτρα του υλικού. Ειδικότερα η υπέρταση μεταφοράς φορτίου και συγκέντρωσης φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της μονοτονίας της συνάρτησης wt % vs. J.

Στην Εικόνα 5.9 παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του TiO₂ (wt%), σε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό.



Εικόνα 5.9: Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του N,S TiO₂ (wt%) και Sn (wt%) στη μήτρα Sn-Ni, σε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων N,S TiO₂ στο λουτρό

Από την παραπάνω εικόνα φαίνεται ότι η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό προκαλεί αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης, με το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων στην κραματική μήτρα να επιτυγχάνεται από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ με την εφαρμογή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J= 1 \text{ A dm}^{-2}$. Ωστόσο, η εφαρμογή πυκνότητα ρεύματος $J= 3 \text{ A dm}^{-2}$, τόσο για λουτρό με συγκέντρωση σωματιδίων ίση 20 g L^{-1} όσο και $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, οδηγεί στα *μεγαλύτερα* ποσοστά εγκλεισμού σωματιδίων στη μήτρα. Φαίνεται ότι σε αυτές τις συνθήκες, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό δεν αναμένεται να προκαλέσει και αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα, καταδεικνύοντας μια *κατάσταση κορεσμού*. Τα ευρήματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες που αφορούν την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων επικαλύψεων μεταλλική μήτρας [11,61,98]. Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος $J= 5 \text{ A dm}^{-2}$, η μεταφορά των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο είναι πιο γρήγορη σε σχέση με τη μεταφορά των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται χαμηλότερος ρυθμός ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα [98].

Οι Banovic et al. [95] και Chen et al. [99] πρότειναν μια ακόμη συνθήκη, βάση της οποίας το ποσοστό των σωματιδίων που εγκλείονται στο μεταλλικό πλέγμα αναμένεται να είναι υψηλό: Θεωρούν ότι το ποσοστό των σωματιδίων στη μήτρα μπορεί να *αυξηθεί όταν επιτυγχάνεται* αύξηση του αριθμού των ενεργών συγκρούσεων «effective collisions» μεταξύ των οξειδίων μετάλλων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε επιβάλλοντας πιο αργούς ρυθμούς ηλεκτροαπόθεσης (π.χ. εφαρμόζοντας μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος), είτε αυξάνοντας τον αριθμό των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη. Και η 1^η και η 2^η συνθήκη επιβεβαιώνονται για το σύστημα Sn-Ni/N,S TiO₂.

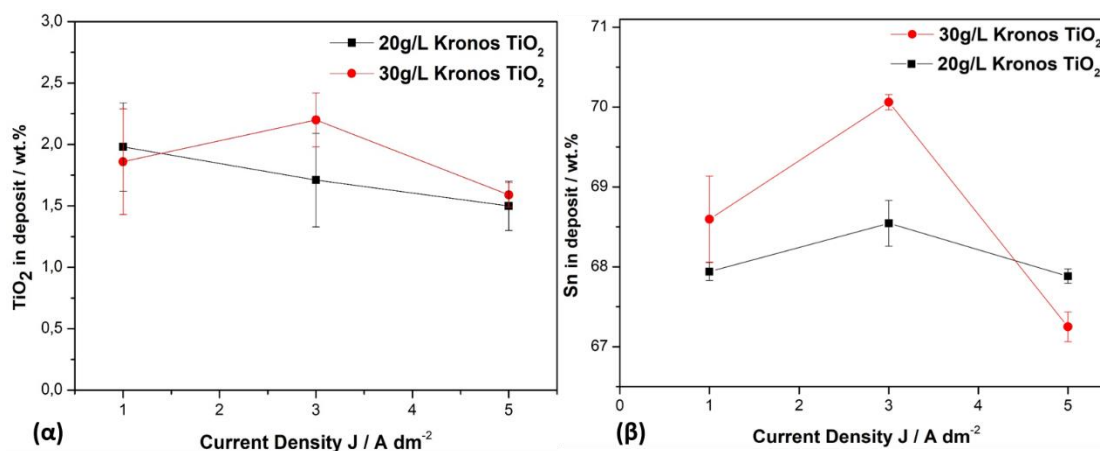
Συνεπώς, από τα πειραματικά αποτελέσματα αυτή της εργασίας φαίνεται πως η κρίσιμη ποσότητα TiO₂ στο λουτρό για την παραγωγή αποθεμάτων με ικανοποιητικό ποσοστό ενσωμάτωσης είναι τα 20 g L^{-1} , και για συγκεντρώσεις $\geq 30 \text{ g L}^{-1}$ φαίνεται να έχει επιτευχθεί ένα μέγιστο.

5.4.3. Kronos 7000

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων Kronos 7000 TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό 20 και 30 g L⁻¹ για τιμές πυκνότητας ρεύματος 1, 3 και 5 A dm⁻². Στον Πίνακα 5.4 Εικόνα 5.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού εγκλεισμού σωματιδίων Kronos 7000 TiO₂ στη μήτρα SnNi.

Πίνακας 5.5: Ποσοστό Εγκλεισμού νανοσωματιδίων Kronos 7000 TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος από λουτρό 20 και 30 g/L TiO₂.

<i>J (A/dm²)</i>	<i>Ποσότητα στον ηλεκτρολύτη N,S TiO₂ g/L</i>	
	20 g/L	30g/L
1	1,98±0,36	1,86±0,43
3	1,71±0,38	2,2±0,22
5	1,5±0,2	1,59±0,1



Εικόνα 5.10: Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του TiO₂ (wt%) και Sn (wt%) στη μήτρα Sn-Ni, ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος σε ηλεκτρολυτικό λουτρό με συγκεντρώση σωματιδίων Kronos TiO₂ ίση με 20 και 30g/L.

Η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό από 20 g L⁻¹ σε 30 g L⁻¹ Kronos TiO₂, δεν προκαλεί *αξιοσημείωτη* αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην κραμακτική μήτρα, επιβεβαιώνοντας την τάση που παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες περιπτώσεις σωματιδίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης **2,2**

wt. % TiO₂ επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος $J = 3 \text{ A/dm}^2$, από λουτρό με 30g/L TiO₂.

Επισημαίνεται πως η μεγαλύτερη μεταβολή στην αναλογία Ni- Sn (wt%) στην κραματική μήτρα παρουσιάζεται στο μέγιστο σημείο εγκλεισμού σωματιδίων στην κραματική μήτρα ($J = 3 \text{ A dm}^{-2}$, 30g/L Kronos TiO₂). Σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό Sn αυξήθηκε σε 70 wt.%.

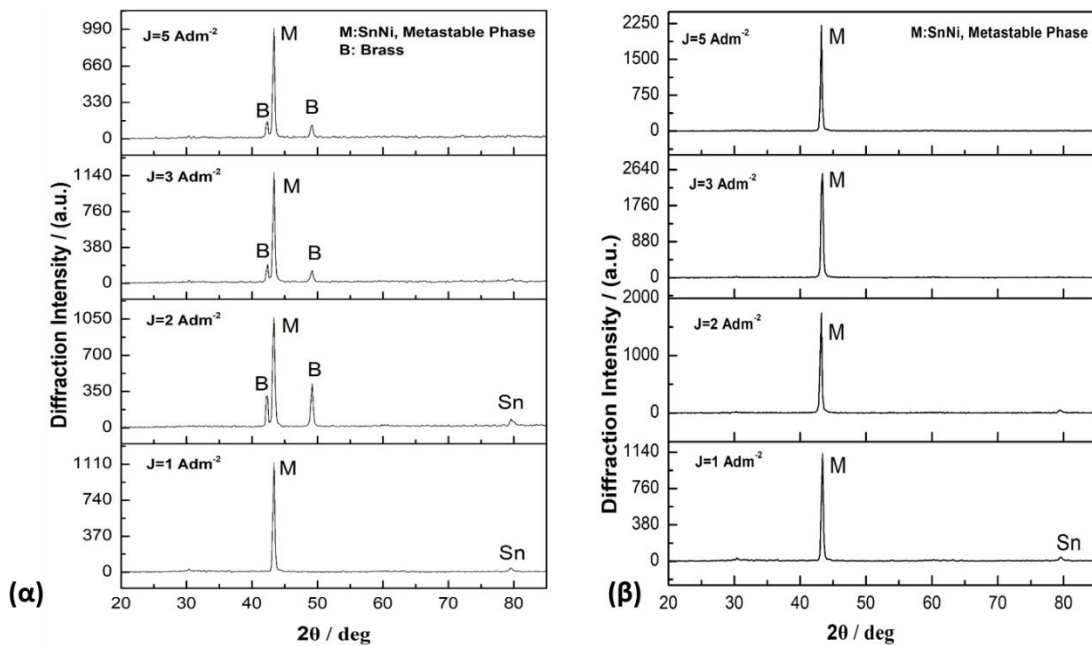
Περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μείωση του ποσοστού εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα που συνοδεύεται με επαναφορά της αναλογίας Ni-Sn στη μήτρα SnNi σε ποσοστό 65-35 wt.%.

5.5. Κρυσταλλική δομή και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂

Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρασκευάστηκαν επικαλύψεις με συγκέντρωση 20g/L και 30g/L TiO₂ στον ηλεκτρολύτη, για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και για πάχος αποθέματος 5 μm και 15μm..

5.5.1. Evonik P25

Στην Εικόνα 5.11 παρουσιάζεται η επίδραση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος (1, 2, 3, 5 A/dm²) στις κρυσταλλικές φάσεις των δύο ομάδων σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂, (α) με πάχος ~5μm και (β) ~15μm.



Εικόνα 5.11: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/TiO₂ παρασκευασμένων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος από λουτρό με **20g/L Evonik TiO₂** για πυκνότητες ρεύματος 1-5 A dm⁻² (α) με πάχος επικάλυψης **5μm** και (β) με πάχος επικάλυψης **15μm**.

Τόσο για τις επικαλύψεις που έχουν πάχος 5μm αλλά και 15μm, η κύρια κορυφή εμφανίζεται στη γωνία ίση με $2\theta=43-43.6^\circ$ και αποδίδεται στη μετασταθή ένωση NiSn με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (102), ενώ εμφανίζεται και η κορυφή για $2\theta=80^\circ$ που αντιστοιχεί στον Sn. Όπως και στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων, έτσι και για τα σύνθετα το πάχος της επικάλυψης επηρεάζει την ένταση των κορυφών, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μεγαλύτερες εντάσεις κορυφών για τα αποθέματα που έχουν πάχος 15μm. Επίσης, για τα αποθέματα που έχουν πάχος 5μm εμφανίζονται κορυφές περίθλασης του υποστρώματος ορείχαλκου.

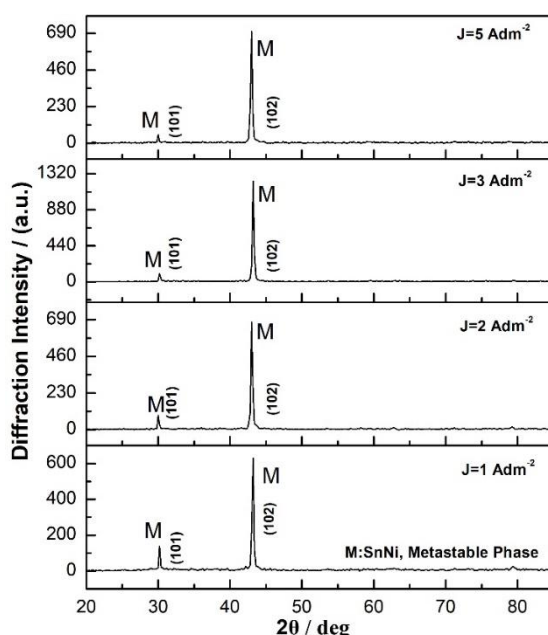
Στην περίπτωση των επικαλύψεων με πάχος 5μm για πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από 1 A/dm² εμφανίζονται οι κορυφές περίθλασης του υποστρώματος ορείχαλκου στις γωνίες $2\theta=42,5^\circ$ και $2\theta=50^\circ$. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο είναι ότι η *αύξηση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος δεν έχει επίδραση στην ένταση της κύριας κορυφής της μετασταθούς ένωσης NiSn, αλλά συνοδεύεται με αξιοσημείωτη ενίσχυση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στον ορείχαλκο, όπως και για τα απλά αποθέματα* (Εικόνα 5.5).

Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για τις σύνθετες επικαλύψεις παρασκευασμένες από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂, προκαλεί μικρή αλλαγή στην ατομική αναλογία Sn-

Ni στην κραματική μήτρα. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό Sn (wt%) αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, ωστόσο οι μεταβολές είναι αρκετά μικρές και δεν εμφανίζεται κάποια σημαντική διαφοροποίηση στην κορυφή στις $2\theta=80^\circ$ που αντιστοιχεί στον Sn (Εικόνα 5.7).

Συνολικά, η ενσωμάτωση των σωματιδίων στην κραματική μήτρα όταν αυτές παρασκευάζονται υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την κρυσταλλική δομή των επικαλύψεων, καθώς τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X είναι παρόμοια με αυτά των απλών επικαλύψεων Sn-Ni [22].

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό σε 30g/L Evonik TiO₂, παρασκευάστηκαν επικαλύψεις για πυκνότητες ρεύματος 1, 2, 3, 5 A/dm² και πάχος 15μm (Εικόνα 5.12).



Εικόνα 5.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/TiO₂ παρασκευασμένων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂, για πυκνότητες ρεύματος 1-5 A dm⁻² με πάχος επικάλυψης 15μm.

Από λουτρό με 30g/L TiO₂ για όλες τις επιβαλλόμενες πυκνότητες ρεύματος, τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν ως κύρια κορυφή περίθλασης την $2\theta=43,6^\circ$ που αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn (102). Επίσης, ανεξαρτήτως της πυκνότητας ρεύματος- και σε σχέση με αποθέματα που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L TiO₂- παρατηρείται μείωση στην ένταση της κύριας κορυφής, ενώ παράλληλα εμφανίζεται γύρω στις 30°, μια μικρής έντασης κορυφή που αντιστοιχεί, επίσης, στην μετασταθή φάση NiSn [25]. Για τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό

με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$,η μέγιστη διαλυτότητα του Sn στην μήτρα παρατηρείται για πυκνότητα ρεύματος 1 A dm^{-2} .

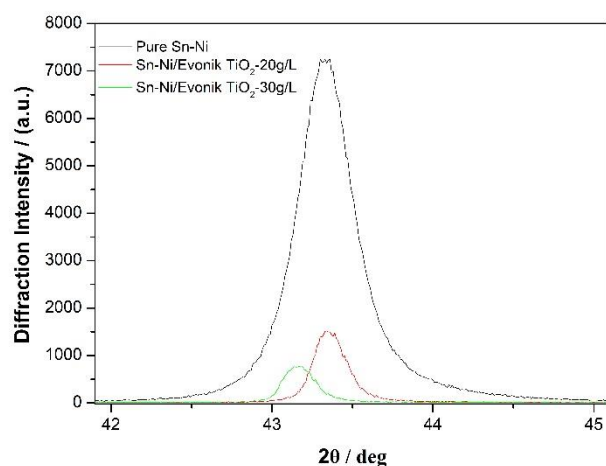
Από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων Evonik TiO_2 στον ηλεκτρολύτη, και κατ' επέκταση στη μεταλλική μήτρα, προκαλεί αλλαγή στη σύσταση και τη δομή των σύνθετων επικαλύψεων. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση του ποσοστού TiO_2 οδηγεί σε μείωση της έντασης της κύριας κορυφής της μετασταθούς φάσης και στην εμφάνιση σε μικρότερες τιμές της γωνίας περίθλασης της μετασταθούς φάσης, γεγονός που δείχνει μεταβολή στο πλέγμα των κρυσταλλιτών Sn-Ni εντός της μήτρας. Ενδεχομένως η παρουσία των σωματιδίων τιτανίας προκαλεί την πιο γρήγορη πλήρωση του πλέγματος των κρυσταλλιτών από άτομα Ni με αποτέλεσμα την περίσσεια ατόμων Sn. Επίσης, για όλα τα είδη των επικαλύψεων δεν παρουσιάζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στα σωματίδια TiO_2 . Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν καταγραφεί για σύνθετες επικαλύψεις Ni/ TiO_2 παρασκευασμένες σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος από λουτρά με διαφορετική συγκέντρωση σωματιδίων [61].

Για τον προσδιορισμό του μέσου μέγεθος των κρυσταλλιτών έγινε εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's στην κύρια κορυφή $2\theta = 43,6^\circ$ της μετασταθούς φάσης SnNi. Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται οι τιμές του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων.

Πίνακας 5.6: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 και 30 g/L Evonik TiO_2 με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.

$J \text{ (A/dm}^2\text{)}$	<i>Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών $D \text{ (nm)}$</i>	
	20 g/L	30 g/L
1	36	35
2	35	38
3	34	39
5	38	42

Η Εικόνα 5.13 δείχνει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων αποθεμάτων πάχους $15 \mu\text{m}$, χαρακτηρισμένα ως προς την κύρια κορυφή $2\theta \approx 43,6^\circ$.



Εικόνα 5.13: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ως προς την κύρια κορυφή $2\theta = 43,6^\circ$, για απλά και σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/Evonik TiO_2 παρασκευασμένα σε $J=1 \text{ A/dm}^2$. Επίδραση της συγκέντρωσης σωματιδίων του λουτρού στη θέση της κύριας κορυφής περίθλασης.

Για τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν από λουτρό συγκέντρωσης 20g/L Evonik TiO_2 , το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών κυμαίνεται στην περιοχή $\sim 35\text{-}38 \text{ nm}$ και **δεν** φάνηκε να επηρεάζεται από την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών καταγράφηκε για τη μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος ίση με 5 A/dm^2 . **Όμως στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με 30g/L Evonik TiO_2 φαίνεται πως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί μικρή αύξηση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών.** Παρόμοια συμπεριφορά έχει καταγραφεί σε προηγούμενες μελέτες για την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων επικαλύψεων σε μήτρα νικελίου με ενσωμάτωση κεραμικών σωματιδίων [11,61,95]

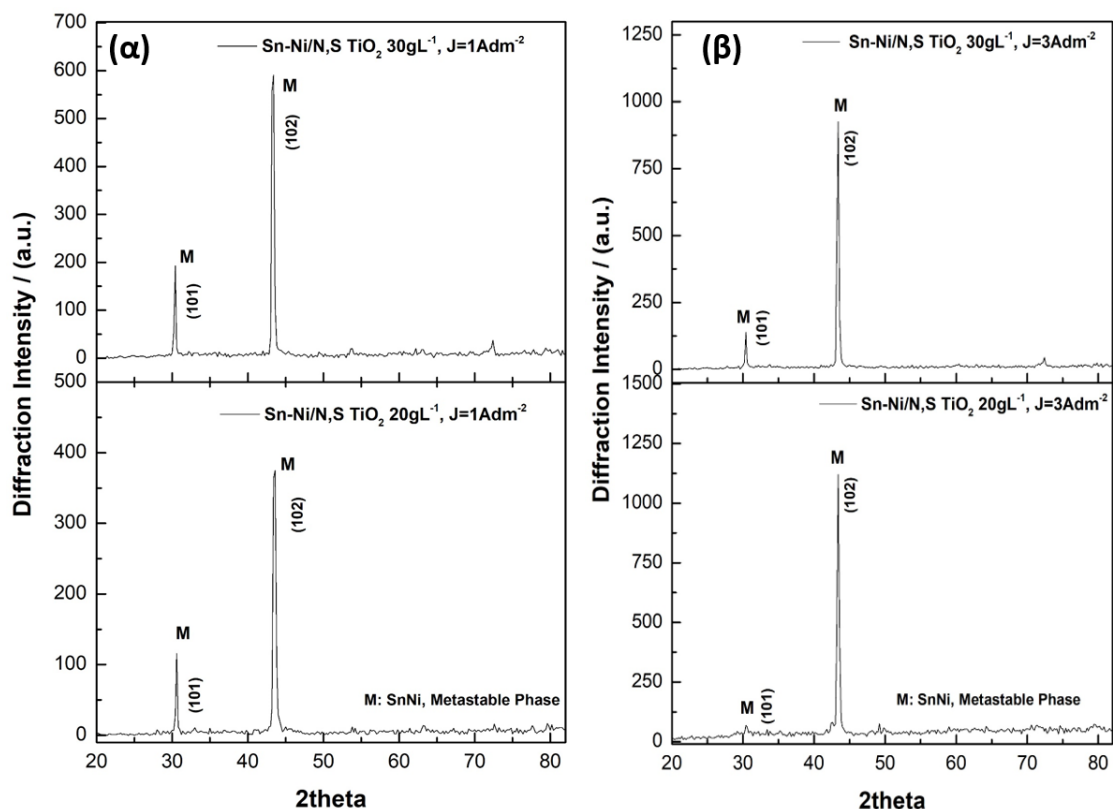
Από το διάγραμμα της Εικόνα 5.13, για τα αποθέματα από λουτρό με 20g/L παρατηρείται μετατόπιση της κύριας κορυφής περίθλασης με την προσθήκη TiO_2 σε μικρότερες γωνίες περίθλασης, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης σωματιδίων TiO_2 στο λουτρό σε 30g/L, προκαλεί ακόμα μεγαλύτερη μετατόπιση σε μικρότερες γωνίες περίθλασης. Αυτή η μετατόπιση δηλώνει τη μεταβολή των παραμέτρων του πλέγματος των κρυσταλλιτών της κραματικής μήτρας. Επίσης, η προσθήκη TiO_2 προκαλεί μείωση του εύρους της καμπύλης περίθλασης, που επιβεβαιώνει την αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. **Συνολικά και σε σχέση με τα απλά αποθέματα Sn-Ni που έχουν μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ($\sim 22 \text{ nm}$), φαίνεται ότι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Evonik TiO_2 στη μεταλλική μήτρα, προκαλεί αύξηση του μέσου**

μεγέθους των κρυσταλλιτών. Αυτή η διαφοροποίηση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών πιθανότατα αποδίδεται στην κατάληψη από νανοσωματίδια TiO_2 στις θέσεις μεταξύ των κρυσταλλιτών, η οποία φαίνεται να επηρεάζει τις διαδικασίες πυρήνωσης και ανάπτυξης των κρυσταλλιτών στην κραματική μήτρα Sn-Ni. Παρόμοιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε στην περίπτωση των σύνθετων υλικών Ni-Co/ TiO_2 [100].

Συνολικά, φαίνεται ότι κατά την ηλεκτροαπόθεση με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων *Evonik* TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni επηρεάζει την κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων και προκαλεί αύξηση στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών.

5.5.2. N,S TiO_2

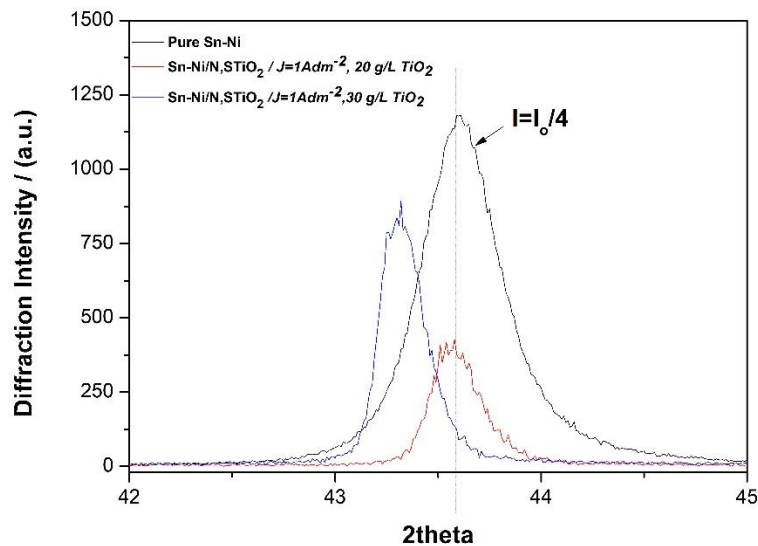
Στην Εικόνα 5.14 παρουσιάζεται η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος (1 και 3 A/dm^2) στις κρυσταλλικές φάσεις των δύο ομάδων σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με συγκέντρωση σωματιδίων 20g/L και 30g/L N,S- TiO_2 . Το πάχος της επικάλυψης ήταν σταθερό ίσο με $\sim 5\mu\text{m}$.



Εικόνα 5.14: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/ N,S-TiO₂ παρασκευασμένων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και πυκνότητα ρεύματος α) J=1 A/dm², β) J=3 A/dm², από λουτρό με 20g/L και 30g/L N,S-TiO₂ (πάχος επικάλυψης 5μm).

Παρόλο που οι σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/N,S-TiO₂ έχουν πάχος 5μm, δεν παρατηρούνται οι κορυφές περίθλασης του υποστρώματος ορείχαλκου, όπως συμβαίνει για τις αντίστοιχες σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/Evonik TiO₂. Όπως αναμένεται, οι επικαλύψεις εμφανίζουν την κύρια κορυφή την 2θ=43,6°, η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn(102), και στις 2θ=30°, παρατηρείται μικρότερη ένταση κορυφής η (101) της μετασταθούς ένωσης NiSn. Από το προηγούμενο κεφάλαιο (Πίνακας 5.3) φάνηκε ότι η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό (από 20 σε 30g/L), οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, ωστόσο δεν επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις στη δομή των επικαλύψεων παρά μόνο ενίσχυση της έντασης των κορυφών της μετασταθούς ένωσης SnNi.

Για τον προσδιορισμό του μέσου μέγεθος των κρυσταλλιτών έγινε εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's στην κύρια κορυφή 2θ = 43.6° της μετασταθούς φάσης SnNi
Εικόνα 5.15



Εικόνα 5.16: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ως προς την κύρια κορυφή 2θ = 43.6°, για απλά και σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/N,S TiO₂ παρασκευασμένα σε J=1 A/dm². Επίδραση της συγκέντρωσης σωματιδίων του λουτρού στη θέση της κύριας κορυφής περίθλασης.

Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι τιμές του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S-TiO₂.

Πίνακας 5.7: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 και 30 g/L Evonik TiO₂ με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.

J (A/dm ²)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών D (nm)	
	20 g/L	30 g/L
1	48	55
3	47	74
5	49	58

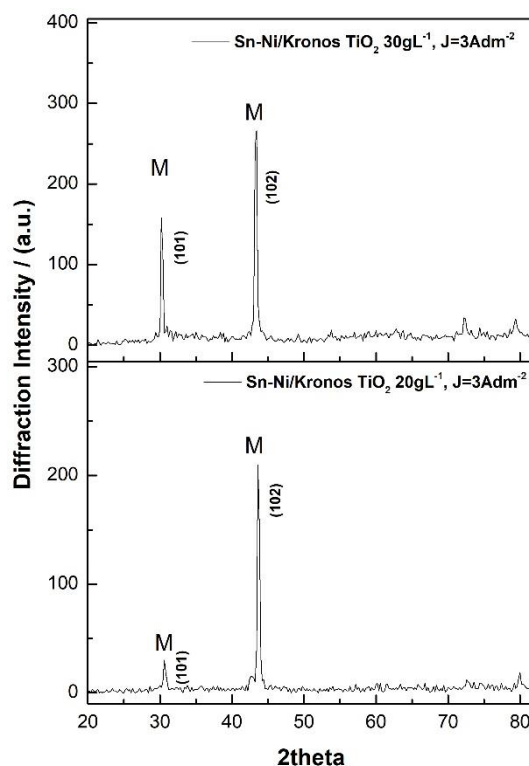
Για τις σύνθετες επικαλύψεις SnNi/N,S- TiO₂ φαίνεται ότι εφαρμογή της πυκνότητας ρεύματος $J=1$ A/dm² και η αύξηση των σωματιδίων N,S- TiO₂ στο λουτρό από 20 σε 30g/L, οδηγεί σε αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων N,S- TiO₂ στην κραματική μήτρα (Εικόνα 5.9), αλλά δεν προκαλεί ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (Πίνακας 5.9). Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε $J=3$ A/dm² και αύξηση των σωματιδίων N,S- TiO₂ στο λουτρό σε 30g/L, **δεν** παρατηρήθηκε μεταβολή στο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στην επικάλυψη, αλλά το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων αυξάνεται σημαντικά από 47nm σε 74nm (Πίνακας 5.9). Από προηγούμενες μελέτες στις επικαλύψεις Sn-Ni, αναλύσεις της κρυσταλλικής δομής με XRD και TEM, έδειξαν σημαντική αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών με την αύξηση του ποσοστού Sn στην κραματική μήτρα [25]. Επομένως είναι πιθανό πως σε αυτού του είδους τις σύνθετες επικαλύψεις η διεύρυνση των κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα, να συνδέεται με την *αύξηση του ποσοστού Sn* στην κραματική μήτρα (Εικόνα 5.8)

*Από τις παραπάνω παρατηρήσεις διαφάνεται ότι η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων N,S TiO₂ στην κραματική μήτρα οδηγεί σε διατάραξη της κρυσταλλικής δομής, καθώς παρατηρείται μεταβολή **τόσο** στην ένταση της κύριας κορυφής περίθλασης όσο και μετατόπισή της σε χαμηλότερες γωνίες περίθλασης, συνοδευόμενη από εμφάνιση **νέων κορυφών** περίθλασης (σε σχέση με τα απλά αποθέματα). Επιπλέον, ο ανταγωνισμός μεταξύ της δημιουργίας και της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών οδηγεί σε πιο **μεγαλοκρυσταλλικές** επικαλύψεις παρουσία των νανοσωματιδίων N,S TiO₂. Ωστόσο, η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών φαίνεται να μην επηρεάζεται τόσο από την αύξηση*

του ποσοστού των νανοσωματιδίων $N,S TiO_2$ στη μήτρα, όσο από την αύξηση της τιμής της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος κατά την ηλεκτροαπόθεση. Στο σύνολό τους τα σύνθετα αποθέματα που μελετήθηκαν, μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικά.

5.5.3. Kronos 7000

Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρασκευάστηκαν επικαλύψεις με συγκέντρωση **20g/L** και **30g/L Kronos -TiO₂** στο λουτρό, για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος και για πάχος αποθέματος ίσο με 5 μm.



Εικόνα 5.17: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης Kronos TiO₂ και των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/ Kronos-TiO₂ παρασκευασμένων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και πυκνότητα ρεύματος $J=3 A/dm^2$ από λουτρό με 20g/L και 30g/L Kronos-TiO₂ (πάχος επικάλυψης 5μm).

Η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος ίση με $3 A dm^{-2}$ σε λουτρό με **30g/L Kronos -TiO₂**, οδηγεί στο μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα για αυτού του τύπου τα σωματίδια (2.2 wt.% Kronos -TiO₂). Στην Εικόνα 5.17, παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, για επικαλύψεις παρασκευασμένες σε πυκνότητα ρεύματος $3 A dm^{-2}$ από λουτρό με **20g/L και 30g/L Kronos -TiO₂**. Όπως αναμένεται,

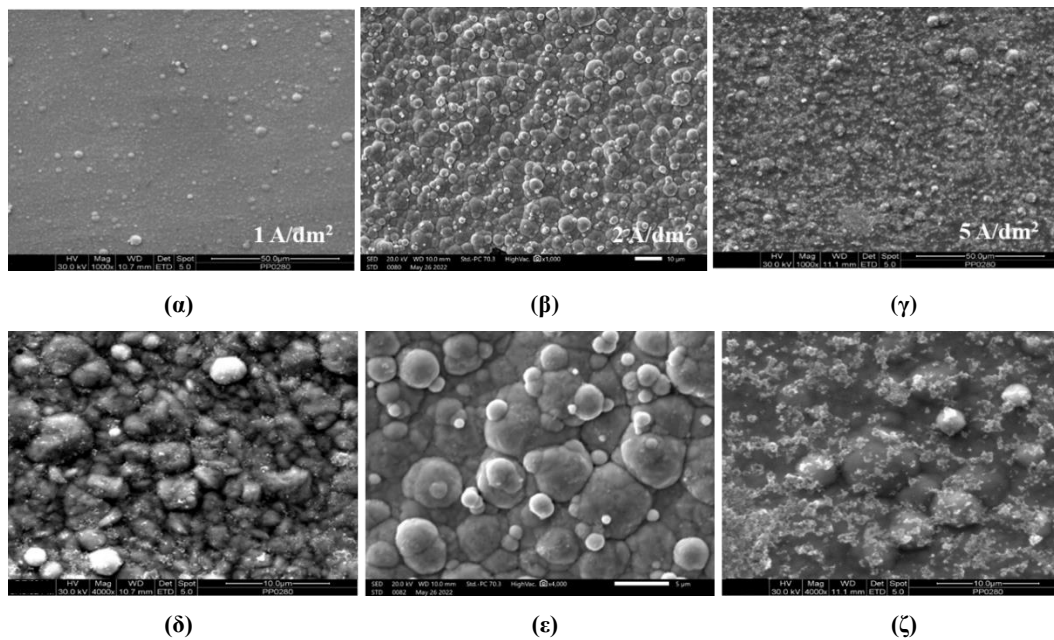
οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν την κύρια κορυφή περίθλασης σε $2\theta=43,6^\circ$, που αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn (102) και στις $2\theta=30^\circ$, με μικρότερη ένταση κορυφής, η (101) της μετασταθούς ένωσης NiSn. Η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό (από 20 σε 30g/L), που στη συγκεκριμένη περίπτωση οδηγεί και σε αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης στη μεταλλική μήτρα, δεν επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις στη δομή των επικαλύψεων, παρά μόνο ενίσχυση της έντασης της μετασταθούς ένωσης NiSn σε μικρότερες γωνίες περίθλασης. Η εμφάνιση της κορυφής σε $2\theta=80^\circ$, αντιστοιχεί στον κασσίτερο.

5.6. Μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni ενσωματωμένων με νανοσωματίδια TiO₂ μελετήθηκε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς σχηματισμούς προσδίδοντας στην επιφάνεια δομή γνωστή και ως «cauliflower», λόγω της χαρακτηριστικής μορφής τύπου "κουνουπιδιού" [49,101,102]. Οι δομές αυτές είναι σφαιρικές, χωρίς σαφή όρια κόκκων, με διαφορετικά μεγέθη κατά μήκος της επιφάνειας και επιφέρουν μια matt όψη στην επικάλυψη, σε αντίθεση με τα απλά γυαλιστερά (στιλπνά) αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

5.6.1. Evonik P25

Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g L⁻¹ Evonik P25-TiO₂ παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.18. Η μορφολογία των επικαλύψεων διαφοροποιείται σημαντικά και εξαρτάται τόσο από την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος, όσο και από το ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα.



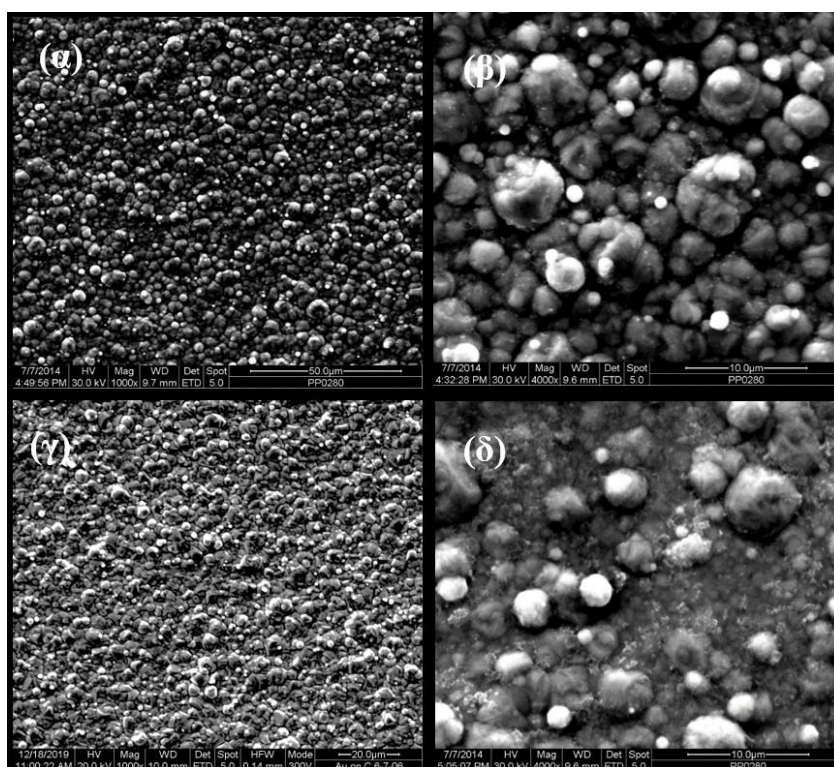
Εικόνα 5.18: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε *συνθήκες συνεχούς* ρεύματος από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO₂ (α, δ) 1 A/dm², (β, ε) 2 A/dm² και (γ, ζ) 5 A/dm².

Στην Εικόνα 5.18α,δ, παρουσιάζεται η δομή για τις σύνθετες επικάλυψεις που παρασκευάστηκαν σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 1A dm⁻², από λουτρό με 20 g L⁻¹ Evonik TiO₂. Στις μικροφωτογραφίες αυτές παρατηρείται ομοιομορφία στη δομή, με φαινόμενη κατανομή κόκκων 2-5μm στην επιφάνεια του υλικού, ενώ παρατηρούνται σε τυχαίες θέσεις μεγαλύτερης κοκκομετρίας σωματίδια μεγέθους 8-10μm. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, στην Εικόνα 5.18 (δ), φαίνονται κάποια *νεφελώματα* (flakes). Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δεν επιτρέπει την στοιχειακή ανάλυση σε τόσο μεγάλες μεγεθύνσεις, αλλά σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [95] τα *νεφελώματα* αυτά αντιστοιχούν σε κεραμικά νανοσωματίδια, δηλαδή στην τιτανία TiO₂.

Στην Εικόνα 5.18β,ε παρουσιάζεται η δομή για τις σύνθετες επικάλυψεις που παρασκευάστηκαν σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 2A dm⁻², από λουτρό με 20 g L⁻¹, όπου παρατηρείται και το *μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης* σωματιδίων στην κραματική μήτρα. Σε σύγκριση με την επικάλυψη παρασκευασμένη σε J= 1A dm⁻², η μορφολογία παρουσιάζει σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου (Εικόνα 5.18ε), ενώ κάποια σωματίδια φαίνεται να δημιουργούν συσσωματώματα, τα οποία αποδίδονται σε μη ομοιογενώς διεσπαρμένα σωματίδια TiO₂ [100].

Στην Εικόνα 5.18, Εικόνα 5.19γ,ζ, η μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 5 A dm^{-2} , από λουτρό με 20 g L^{-1} διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με το απόθεμα με τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος ίση 1 και 2 A dm^{-2} . Υπό αυτές τις συνθήκες, ο βαθμός ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα έφτασε ένα από τα μέγιστα ποσοστά με τιμή $2,5\% \text{ wt TiO}_2$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, τα «flakes» τιτανίας φαίνεται να έχουν πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις και καλύπτουν όλη την επιφάνεια του αποθέματος. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση διακρίνονται αμυδρά οι σφαιροειδείς δομές, μεγαλύτερης φαινόμενης κοκκομετρίας σε σχέση με το απόθεμα με τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος.

Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30 g L^{-1} Evonik P₂₅-TiO₂ παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.19 και Εικόνα 5.18.



Εικόνα 5.19: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn–Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος από λουτρό με 30 g/L Evonik TiO₂ (α, β) 1 A/dm^2 και (γ, δ) 5 A/dm^2 .

Για τη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A dm^{-2} (Εικόνα 5.19 α,β), η μορφολογία παρουσιάζει *συσσωματώματα σωματιδίων* και σωματίδια μεγέθους μέχρι και $5 \mu\text{m}$. Σε σύγκριση με την επικάλυψη παρασκευασμένη από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ για $J=1 \text{ A dm}^{-2}$, η μορφολογία παρουσιάζει σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου, ενώ κάποια σωματίδια φαίνεται να δημιουργούν *συσσωματώματα*, τα οποία αποδίδονται σε μη ομοιογενώς διεσπαρμένα TiO_2 [100]. Η επιφάνεια φαίνεται *πιο τραχιά*, ενώ σε μεγαλύτερη μεγέθυνση διακρίνονται κάποια όρια κόκκων.

Στην Εικόνα 5.19 γ,δ για το απόθεμα από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ για εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος $J = 5 \text{ A dm}^{-2}$ εντοπίζονται περισσότερες «άδειες» περιοχές από σωματίδια που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην υψηλή ταχύτητα κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος σε αντίθεση με τη μικρή τιμή πυκνότητας ρεύματος ($J= 1 \text{ A/dm}^2$) που επιβλήθηκε στο απόθεμα της Εικόνα 5.19α,β. Από τις μικρογραφίες διακρίνεται με δυσκολία η παρουσία των *flakes* νανοσωματιδίων ενώ παρατηρείται μεγάλη ανομοιογένεια στη διασπορά των σωματιδίων σε όλη την επιφάνεια.

Η επίδραση της ενσωμάτωσης των σωματιδίων Evonik TiO_2 στη μεταλλική μήτρα έχει σημαντική επίδραση και στην *επιφανειακή τραχύτητα* των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/Evonik- TiO_2 (Πίνακας 5.8), όπως φάνηκε από τη μελέτη των μικροφωτογραφιών SEM.

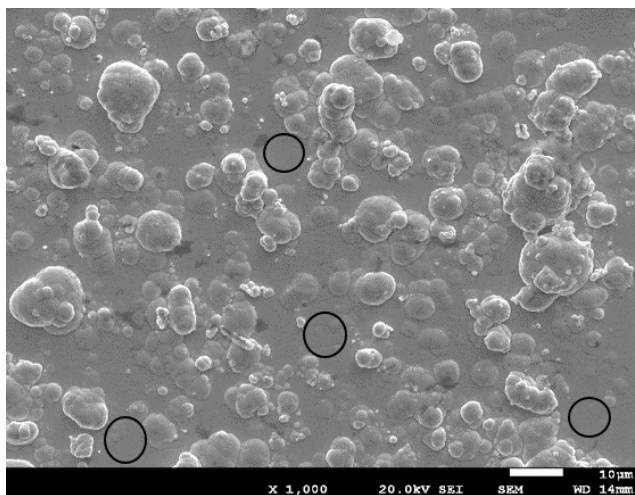
Για τις σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 20 g/L TiO_2 : η επικάλυψη με το μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 ($J = 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$) είχε και την μικρότερη τιμή τραχύτητας με R_a ίσο με $0.16 \pm 0.001 \mu\text{m}$. Το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 ($J = 2 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$) είχε τιμή τραχύτητας με R_a ίσο με $0.23 \pm 0.02 \mu\text{m}$, ενώ για εφαρμογή $J = 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, η τιμή τραχύτητας μετρήθηκε ίση με $0.21 \pm 0.02 \mu\text{m}$. Για τις σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 30 g/L TiO_2 : η επικάλυψη με το μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 ($J = 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$) είχε και την μικρότερη τιμή τραχύτητας με R_a ίσο με $0.26 \pm 0.01 \mu\text{m}$. Το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 ($J = 2 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$) είχε τιμή τραχύτητας με R_a ίσο με $0.27 \pm 0.02 \mu\text{m}$ ενώ για εφαρμογή $J = 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, η τιμή τραχύτητας μετρήθηκε ίση με $0.26 \pm 0.02 \mu\text{m}$. Οι τιμές αυτές είναι σε συνάφεια με τα αποτελέσματα της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Πίνακας 5.8: Τραχύτητα (μm) των σύνθετων επικαλύψεων Sn–Ni/ Evonik TiO_2 σε συνεχές ρεύμα.

Ποσότητα TiO₂ (g L⁻¹)	Πυκνότητα Ρεύματος (A dm⁻²)	Τραχύτητα Ra (μm)
20	1	0.16±0.001
20	2	0.23±0.02
20	5	0.21±0.02
30	1	0.26±0.01
30	2	0.27±0.02
30	5	0.26±0.02

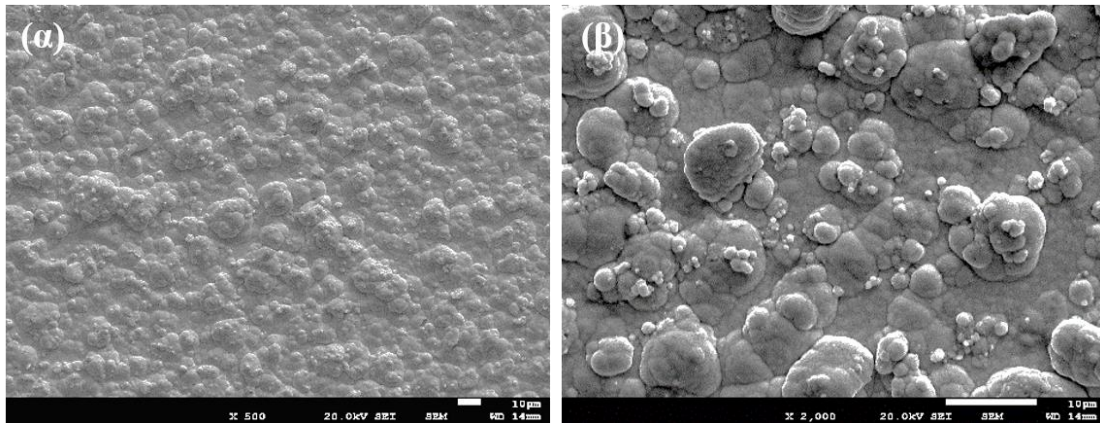
5.6.2. N,S TiO₂

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/N,S TiO₂ μελετήθηκε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και (FESEM). Μια χαρακτηριστική μικρογραφία της μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S-TiO₂, από λουτρό με 10 g/L N,S-TiO₂, φαίνεται στην Εικόνα 5.20.



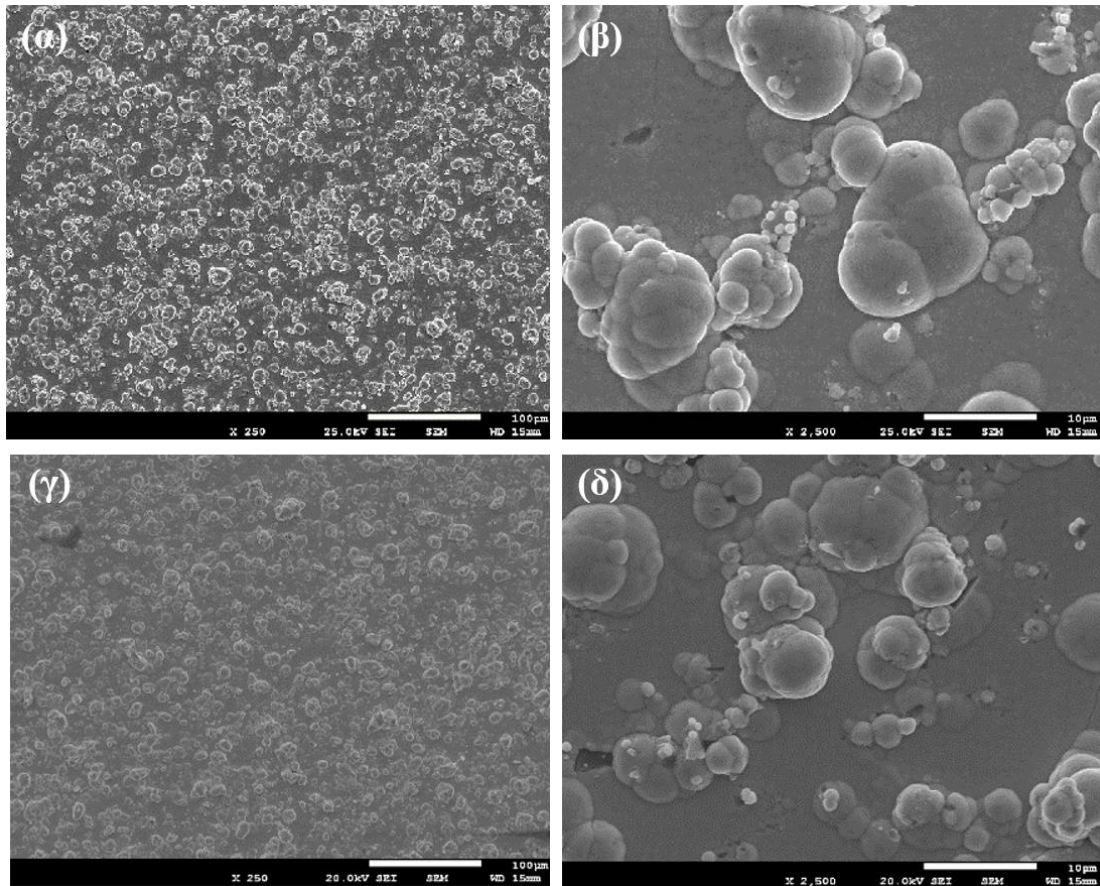
Εικόνα 5.20: Μικρογραφία HRFE-SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ N,S -TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε $J=1 \text{ A dm}^{-2}$ και 10 g/L N,S-TiO₂ σε μεγέθυνση x1000.

Η επιφάνεια χαρακτηρίζεται και πάλι από σφαιροειδείς κόκκους με διαφορετικά μεγέθη, ενώ η δημιουργία συσσωματωμάτων (μέγιστη διάμετρος $\sim 10\mu\text{m}$) είναι εμφανής κατά μήκος της επιφάνειας. Οι περιοχές της επικάλυψης που είναι σε μαύρο κύκλο, έδειξαν μηδενικό ποσοστό Ti μετά από στοιχειακή ανάλυση (EDAX spot analysis) και προσδίδουν γυαλιστερή όψη στην επιφάνεια. Είναι προφανές ότι η δημιουργία συσσωματωμάτων στην επιφάνεια της επικάλυψης συνδέεται με το ποσοστό ενσωμάτωσης του TiO₂. Το ποσοστό ενσωμάτωσης με την εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $J=1 \text{ A dm}^{-2}$, έφτασε το $\sim 1\text{wt.}\%$ N,S-TiO₂. Η αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης TiO₂, με μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος από λουτρό με 10 g/L N,S-TiO₂ (με εφαρμογή $J=3 \text{ A dm}^{-2}$, το ποσοστό στην κραματική μήτρα έφτασε το $\sim 1.3\text{wt.}\%$), δεν έδειξε ιδιαίτερες μεταβολές στη μορφολογία της επιφάνειας.



Εικόνα 5.21: Μικρογραφίες HRFE-SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ N,S -TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε $J=1 \text{ A dm}^{-2}$, 20 g/L N,S-TiO₂ σε μεγέθυνση (α) x 500 και (β) x2000.

Αυξάνοντας την ποσότητα των σωματιδίων στο λουτρό σε 20 g/L N,S-TiO₂ παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων (Πίνακας 5.3) εντός της κραματικής μήτρας. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/N,S-TiO₂ που παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ($J=1 \text{ A dm}^{-2}$), χαρακτηρίζεται από συσσωματώματα με μέγιστη διάμετρο $\sim 10 \mu\text{m}$, όπως και στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 10 g/L N,S-TiO₂. Παρόλα αυτά η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό σε 20 g/L N,S-TiO₂, οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην κραματική μήτρα, περιορίζοντας πλήρως τις περιοχές με μηδενικό ποσοστό σε TiO₂ (Εικόνα 5.21β).



Εικόνα 5.22: Μικρογραφίες HRFE-SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ N,S TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε J=1 A dm⁻² και 30 g/L N,S TiO₂ σε μεγέθυνση (α) x 250 και (β) x2500 και σε J=3 A dm⁻² και 30 g/L N,S TiO₂ σε μεγέθυνση (γ) x 250 και (δ) x2500.

Η μεγαλύτερη αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό σε 30 g/L N,S-TiO₂ οδήγησε και στο μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην επικάλυψη (Πίνακας 5.3). Οι μικρογραφίες χαμηλότερης μεγέθυνσης (Εικόνα 5.22 α,γ) δείχνουν ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια της επικάλυψης. Οι σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/N,S TiO₂, που παρασκευάστηκαν σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος (J=3 A dm⁻² και 30 g/L N,S TiO₂) χαρακτηρίζονται από μικρότερα συσσωματώματα στην επιφάνεια της επικάλυψης (Εικόνα 5.22 δ).

Οι σύνθετες επικαλύψεις SnNi/N,S-TiO₂ παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές τραχύτητας μεταξύ των σύνθετων επικαλύψεων (Πίνακας 5.9).

Πίνακας 5.9: Τραχύτητα (μm) των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ N,S-TiO₂ σε συνεχές ρεύμα.

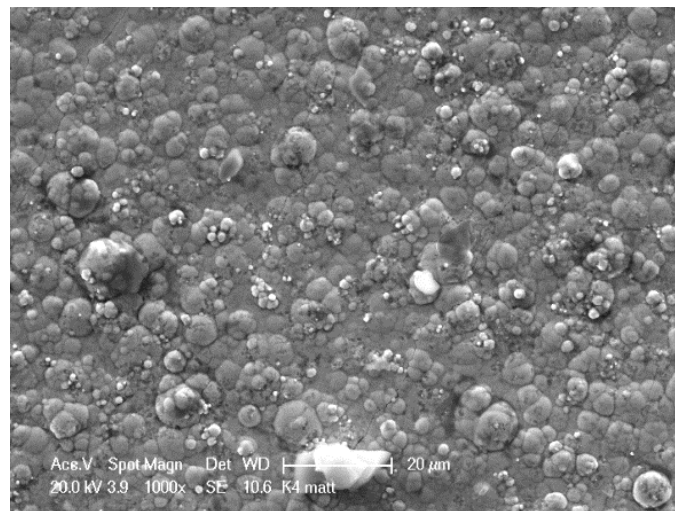
Συγκέντρωσ ηTiO ₂ (g L ⁻¹)	Πυκνότητα Ρεύματος (A dm ⁻²)	TiO ₂	
		(%wt) στο απόθεμα	Τραχύτητα Ra (μm)

20	1	1.78±0.13	1.33±0.19
20	3	2,31±0,28	1.24±0.13
30	1	3.25±0.22	1.38±0.12
30	3	2,2±0,25	0.99±0.12

Η τιμή επιφανειακής τραχύτητας R_a για τις σύνθετες επικαλύψεις SnNi/N,S- TiO₂ σε όλες τις σύνθετες επικαλύψεις είναι πάνω από 1 μm. Η μεγαλύτερη τιμή τραχύτητας εμφανίζεται για την σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε $J=1 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 30 g/L N,S TiO₂. Ωστόσο η επικάλυψη με το μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ ($J = 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, 20 g/L N,S TiO₂) δεν παρουσίασε και τη μικρότερη τιμή τραχύτητας. Όπως διαπιστώθηκε και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φαίνεται πως ανεξαρτήτως των συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης και ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, τα σωματίδια N,S TiO₂ δημιουργούν αρκετά συσσωματώματα, τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν σε υψηλές τιμές επιφανειακής τραχύτητας στις σύνθετες επιφάνειες.

5.6.3. Kronos 7000

Η μορφολογία της σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/Kronos TiO₂, από λουτρό με 10 g/L Kronos TiO₂, φαίνεται στην Εικόνα 5.23. Εικόνα 5.20

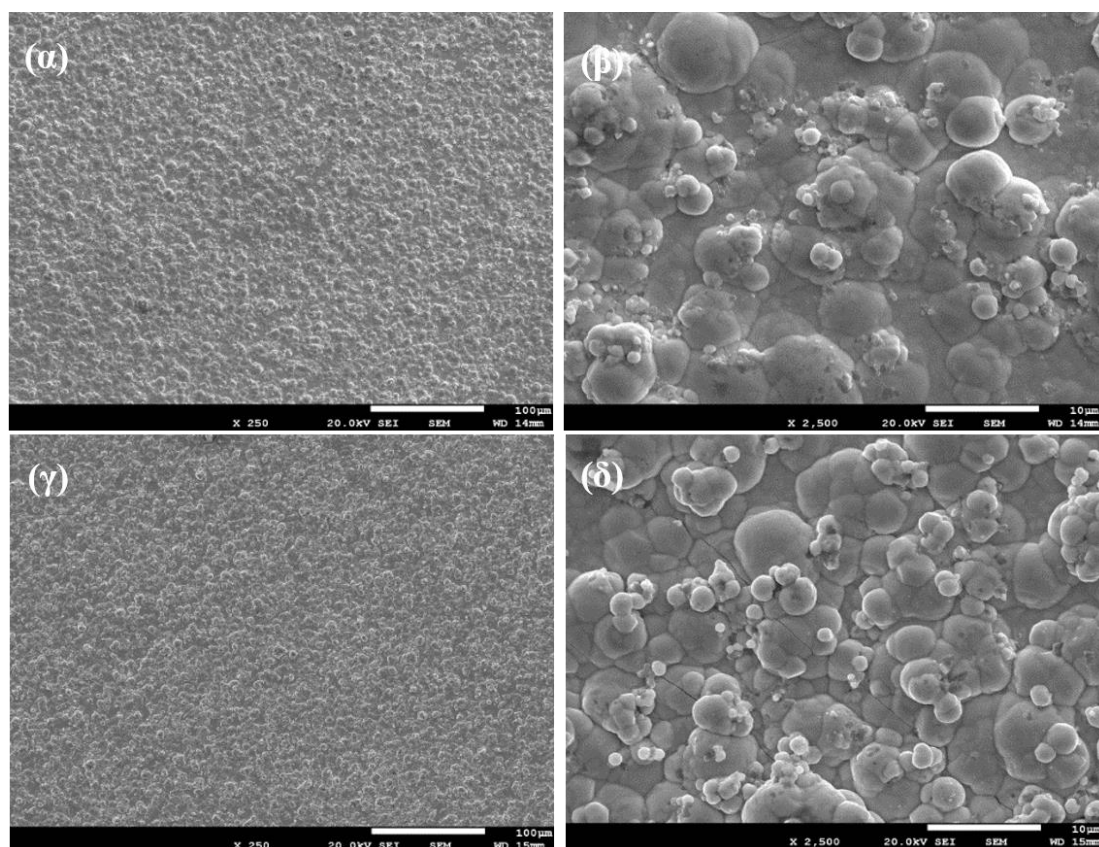


Εικόνα 5.23:Μικρογραφία HRFE-SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ Kronos TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε $J=3 \text{ A dm}^{-2}$ και 10 g/L Kronos TiO₂ σε μεγέθυνση x1000.

Η μορφολογία της επικάλυψης χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους, ενώ η παρουσία των σωματιδίων στην κραματική μήτρα οδηγεί στη δημιουργία

συσσωματωμάτων με διαφορετικά μεγέθη (μέγιστη διάμετρο ~10μm) κατά μήκος της επιφάνειας. Ενώ το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μήτρα είναι μικρότερο από 1 wt.% για τις επικαλύψεις που παρασκευάζονται από λουτρό με 10g/L Kronos, η επιφανειακή μορφολογία έχει πιο ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στην κραμακτική μήτρα της επικάλυψης.

Η επίδραση της αύξησης των σωματιδίων TiO₂-Kronos στο λουτρό από 10g/L σε 20 και 30g/L αντίστοιχα, στη μορφολογία των επικαλύψεων παρουσιάζεται στις μικρογραφίες της Εικόνα 5.24. Στις μικρογραφίες χαμηλότερης μεγέθυνσης φαίνεται η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια, ενώ στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις αποκαλύπτεται η διεύρυνση των κόκκων και η δημιουργία συσσωματωμάτων (Εικόνα 5.24β,δ).



Εικόνα 5.24: Μικρογραφίες HRFE-SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ Kronos TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε $J=3 \text{ A dm}^{-2}$ και 30 g/L Kronos TiO₂ σε μεγέθυνση (α) x 250 και (β) x2500 και σε $J=3 \text{ A dm}^{-2}$ και 30 g/L Kronos TiO₂ σε μεγέθυνση (γ) x 250 και (δ) x2500.

Το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στις σύνθετες επικαλύψεις SnNi/Kronos TiO₂ παρασκευασμένες από λουτρό με 20g/L είναι 1,71% wt. (Εικόνα 5.24 α, β,

Πίνακας 5.9-Δείγμα D) και από λουτρό με 30g/L είναι 2,2% wt. (Εικόνα 5.24 γ, δ, Πίνακας 5.9-Δείγμα E). Στην περίπτωση των σωματιδίων Kronos 7000 nlp, για συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ($J=3A\ dm^{-2}$), η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό οδηγεί σε αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη κραματική μήτρα. Όσον αφορά τη μορφολογία, η αύξηση των σωματιδίων στην κραματική μήτρα από 20 σε 30g/L, οδηγεί σε αύξηση των συσσωματωμάτων στην επιφάνεια της επικάλυψης (Εικόνα 5.24δ), και αντίστοιχα σε αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας-διπλάσια τιμή. Επίσης παρατηρούνται ρωγμές κατά μήκος των κόκκων της επικάλυψης (Εικόνα 5.24δ), που πιθανόν σχετίζονται με την συσσώρευση τάσεων λόγω του αυξημένου ποσοστού σωματιδίων TiO_2 εντός της κραματικής μήτρας. Παρόλα αυτά, όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 5.9, οι σύνθετες επικαλύψεις SnNi/Kronos TiO_2 , παρουσιάζουν μικρότερες τιμές τραχύτητας σε σύγκριση με τις επικαλύψεις SnNi/N,S- TiO_2 , κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από την σύγκριση της μορφολογίας τους μέσω των μικρογραφιών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Σύγκριση- Εικόνα 5.22 και Εικόνα 5.24). Οι τιμές τραχύτητας των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/Kronos- TiO_2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10: Τραχύτητα (μm) των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ Kronos- TiO_2 σε συνεχές ρεύμα.

Ποσότητα TiO_2 ($g\ L^{-1}$)	Πυκνότητα Ρεύματος ($A\ dm^{-2}$)	Τραχύτητα Ra (μm)
20	3	0.38±0.002
30	3	0.64±0.06

Το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα, η σύσταση της κραματικής μήτρας, η δομή, η μορφολογία καθώς και η τραχύτητα των σύνθετων επικαλύψεων αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.

Στο κεφάλαιο 7,8 και 9 γίνεται αναλυτική παρουσίαση των μηχανικών, φωτοεπαγόμενων και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των σύνθετων επικαλύψεων, καθώς και συσχέτισή τους με τα παραπάνω χαρακτηριστικά όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό.

6. Ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (PC)

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτρολυτική σύνθεση με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενσωματωμένων με διαφόρων τύπων νανοσωματιδίων TiO₂. Πραγματοποιήθηκε η μελέτη και ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα των νανοσωματιδίων TiO₂, σε συνάρτηση με τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος J_p και τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Επιπλέον, έγινε μελέτη της σύστασης, της δομής, του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών και της μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων, καθώς επίσης και της επιφανειακής τους τραχύτητας.

6.1. Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία

Σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά υπό την επιβολή **παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς**. Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν για τις σύνθετες επικαλύψεις ήταν:

- i. Το είδος των σωματιδίων (δύο διαφορετικοί τύποι σωματιδίων TiO₂):
 - Evonik P25
 - N,S TiO₂
- ii. Η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό (TiO₂, g/L).
- iii. Η μέγιστη επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος, J_p (A/dm²)
- iv. Η συχνότητα των εφαρζόμενων παλμών

Η σύσταση*, το pH και η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη παρέμειναν σταθερά σε όλες τις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις σύμφωνα με τις οδηγίες παρασκευής του ηλεκτρολύτη από τον προμηθευτή.

**(Έλεγχος της σύστασης με τιτλοδότηση σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή).*

Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των αποθεμάτων παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σε **συνθήκες παλμικού ρεύματος**.

Συγκέντρωση σωματιδίων TiO₂ στο λουτρό	
Evonik ($d_m = 21\text{nm}$)	20, 30 g/L
N,S TiO ₂ ($d_m = 10\text{nm}$)	20g/L
Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	
pH	4.2–4.6
Θερμοκρασία	70 ±1 °C
Κάθοδος	Ορειχάλκινα δοκίμια
Άνοδος	Φύλλο Νικελίου (Άνοδος: Κάθοδος- 1:1 ή μεγαλύτερη)
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)	0 & 600 rpm
Μαγνητική ανάδευση	260 rpm
Πυκνότητα ρεύματος (J)	1, 2, 5 A/dm ²
Duty cycle (d.c)	50%
Συχνότητα (ν)	0.1, 1, 10, 100 Hz
$T_{on} = T_{off}$	5000, 500, 50, 5 ms
Τύπος ρεύματος	Παλμικό Ρεύμα (PC)

Η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων μελετήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X, και τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και FE-SEM. Η σύσταση της μήτρας, ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, και η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής EDS και της τεχνικής χαρτογράφησης (mapping). Οι μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν με προφίλομετρο ακίδας. Τα αποτελέσματα της μελέτης συγκρίθηκαν με αυτά των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

6.2. Ποσοστό συναπόθεσης TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni

6.2.1. Evonik P25

Για τη μελέτη της επίδρασης του παλμικού ρεύματος τόσο στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στο απόθεμα, όσο και στη σύσταση της μεταλλικής μήτρας παρασκευάστηκαν αποθέσεις σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό: 20 και 30 g L⁻¹ Evonik P25 TiO₂. Παρασκευάστηκαν αποθέματα πάχους 15μm, ενώ έγινε μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 1, 2 και 5 A dm⁻². Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος κατά την επιβολή συνεχούς ρεύματος DC-(Κεφάλαιο 5). Επομένως, η μελέτη της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος J_p πραγματοποιήθηκε σε:

- α) J_p= 1 A dm⁻², είναι η χαμηλότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος,
- β) J_p= 2 A dm⁻² είναι η ενδιάμεση τιμή πυκνότητας ρεύματος
- γ) J_p= 5 A dm⁻² είναι η υψηλότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος.

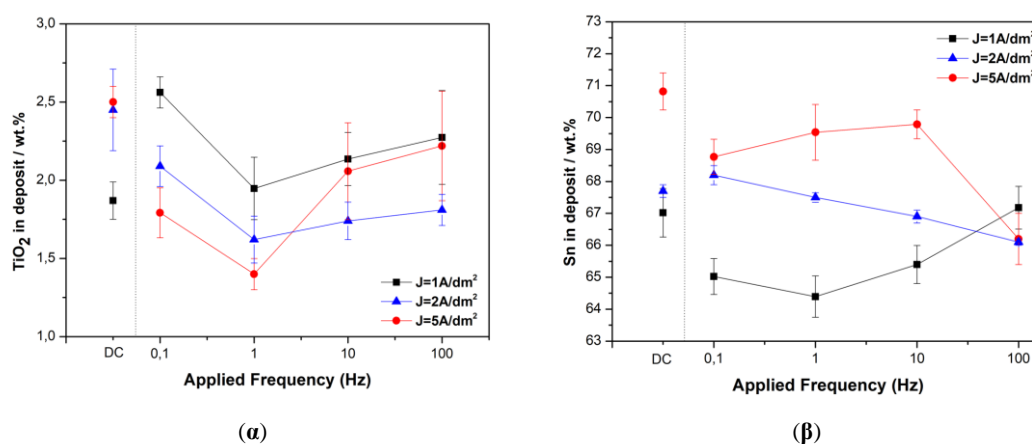
20g/L Evonik TiO₂

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα SnNi από λουτρό με 20 g L⁻¹ σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμών (ν) και την πυκνότητα ρεύματος (J_p).

Πίνακας 6.2: Ποσοστό εγκλεισμού νανοσωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς dc: 50%, από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO₂ για J_p=1, 2, 5 A dm⁻².

Τύπος Ρεύματος/ Συχνότητα	Ποσοστό TiO ₂ wt. % στη μήτρα SnNi		
	α) J _p = 1 A/dm ²	β) J _p = 2 A/dm ²	γ) J _p = 5 A/dm ²
DC	1,87 ±0,12	2,45 ± 0,2	2,50 ±0,1
PC: 0,1 Hz	2,52 ±0,1	2,09 ±0,13	1,8 ±0,13
PC: 1 Hz	1,95 ±0,2	1,62 ±0,15	1,4±0,16
PC: 10 Hz	2,14 ±0,17	1,74 ±0,12	2,1 ±0,31
PC: 100 Hz	2,27 ±0,3	1,81 ±0,1	2,22 ±0,35

Στην Εικόνα 6.1, παρουσιάζεται η επίδραση της επιβαλλόμενης συχνότητας τόσο στο ποσοστό ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων Evonik P25 TiO₂, όσο και στη σύσταση της μεταλλικής μήτρας, για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 1, 2 και 5 A dm⁻².



Εικόνα 6.1: Επίδραση της παλμικής συχνότητας στο ποσοστό (α) συναπόθεσης TiO₂ (wt.%) και (β) Sn (wt.%) στη μήτρα, των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂ παρασκευασμένων από λουτρό με 20g/L TiO₂, για J_p=1, 2, 5 A dm⁻².

Τα αποτελέσματα δείχνουν πως η επίδραση του παλμικού ρεύματος φαίνεται να προκαλεί μικρή ή και καθόλου βελτίωση στο ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων Evonik TiO₂ στη μεταλλική μήτρα, σε σχέση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Ωστόσο, κατά την εφαρμογή χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος J_p= 1 A dm² και χαμηλής συχνότητας παλμών ίση με ν= 0,1Hz, επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραμακτική μήτρα με ποσοστό ίσο με 2,52 wt.% TiO₂. Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος J_p= 5 A dm⁻², η εφαρμογή υψηλής συχνότητας παλμών ίση

με $\nu = 100\text{Hz}$, προκαλεί ενίσχυση της ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως κατά την εφαρμογή συχνότητας ίση με $\nu = 1\text{Hz}$, ανεξαρτήτως της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος J_p , σημειώνεται το χαμηλότερο κατώφλι για την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στην κραματική μήτρα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν πως με την εφαρμογή χαμηλής συχνότητας παλμών $\nu < 1\text{Hz}$ και duty cycle 50% ($t_{\text{on}} = t_{\text{off}}$), τα νανοσωματίδια TiO_2 έχουν περισσότερες πιθανότητες να εγκλωβιστούν στην διεπιφάνεια, και κατ' επέκταση εντός της κραματικής μήτρας. Όταν οι χρόνοι χαλάρωσης των παλμών είναι μεγάλοι, $t_{\text{off}} > 0.5 \text{ sec}$, τα νανοσωματίδια TiO_2 που είναι ελαφρώς προσροφημένα στην κάθοδο αποκόπτονται, δίνοντάς τους με αυτό τον τρόπο περισσότερες ευκαιρίες να εισέλθουν στη διπλοστοιβάδα και να ενισχύσουν τον ρυθμό συναπόθεσής τους [103].

Επιπρόσθετα, για συχνότητα παλμών $\nu = 1\text{Hz}$, η διάρκεια του εφαρμοζόμενου παλμού (t_{on}) είναι ίση με 0.5 sec , οδηγώντας σε μεγαλύτερο ρυθμό αναγωγής των μεταλλικών ιόντων σε σχέση με τα ιόντα που έχουν προσφορηθεί πάνω στα νανοσωματίδια. Η παραπάνω κατάσταση ενδεχομένως να οδηγεί και στο μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 στη μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων [104–106].

Για υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος που συνδέονται με υψηλότερο ρυθμό αναγωγής των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο, φαίνεται πως η εφαρμογή παλμών υψηλότερης συχνότητας $\nu \geq 10\text{Hz}$, οδηγεί σε ενίσχυση του βαθμού ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα. Η εφαρμογή υψηλότερης συχνότητας παλμών, όπου ο χρόνος χαλάρωσης ($t_{\text{on}} = t_{\text{off}}$) είναι σημαντικά μικρότερος -συνήθως κάτω από 50ms - επιτρέπει την αποφόρτιση της διπλοστοιβάδας στην κάθοδο. Αυτό επιτρέπει την καλύτερη ενσωμάτωση (penetration) των ιόντων που είναι προσφορημένα στα νανοσωματίδια TiO_2 που κινούνται προς την κάθοδο, οδηγώντας τελικά σε υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης TiO_2 στη μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων [103,107].

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η εφαρμοζόμενη υπέρταση και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (J_p) είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την αναγωγική διαδικασία. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης με παλμικό ρεύμα, η εφαρμογή της υψηλότερης συχνότητας παλμών ($\nu \geq 100\text{Hz}$), οδηγεί στην απότομη (σχεδόν σημειακή) αύξηση του ρεύματος στην αρχή της εφαρμοζόμενης περιόδου T_{on} . Η απότομη αυτή αύξηση του ρεύματος ενδεχομένως να σχετίζεται με την αύξηση της ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TiO_2 για τις συγκεκριμένες σύνθετες επικαλύψεις [63].

Επιπρόσθετα, φαίνεται πως η εφαρμογή διαφορετικής συχνότητας παλμών επηρεάζει σημαντικά και τη σύσταση των σύνθετων επικαλύψεων [108]. Στην Εικόνα 6.1β, παρουσιάζεται το ποσοστό Sn (wt.%) στη μεταλλική μήτρα, των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂, ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος. Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ που έχουν παρασκευαστεί με την επίδραση παλμικού ρεύματος, φαίνεται πως η αναγωγή των ιόντων του Ni ενισχύεται σε σχέση με τον κασσίτερο, οδηγώντας σε μικρότερα ποσοστά Sn στη μεταλλική μήτρα σε σχέση με τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα (DC).

Στην παλμική ηλεκτροαπόθεση επιτυγχάνονται υψηλότερες στιγμιαίες πυκνότητες ρεύματος σε σύγκριση με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC) [109], με αποτέλεσμα, τα μέταλλα τείνουν να αποτίθενται σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Για την ηλεκτροαπόθεση επικαλύψεων Sn-Ni, προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι κατά την παλμική ηλεκτροαπόθεση, η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος κατά την εφαρμογή του παλμού στην περίοδο T_{on} προκαλεί μια μικρή μείωση στην περιεκτικότητα σε κασσίτερο στη μήτρα του κράματος [110].

Ανάμεσα στις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα, η εφαρμογή J_p = 1 A/dm² και συχνότητας ν=1Hz, οδηγεί στο μικρότερο ποσοστό Sn ίσο με 64wt.% στη μεταλλική μήτρα. Για J_p = 1 A/dm², περαιτέρω αύξηση της συχνότητας ν>1 Hz, προκαλεί μια μικρή αύξηση στο ποσοστό του κασσιτέρου. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι η βαθμίδα συγκέντρωσης του κασσιτέρου κοντά στην κάθοδο είναι υψηλότερη σε μεταβατικές συνθήκες (υψηλές συχνότητες) από ό,τι κατά τη διάχυση σε σταθερή κατάσταση (DC ή χαμηλές συχνότητες). Οι μεγαλύτερες βαθμίδες συγκέντρωσης επιτρέπουν μεγαλύτερο ρυθμό απόθεσης Sn σε μικρότερες περιόδους παλμών. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί προηγουμένως για την παλμική ηλεκτροαπόθεση κραματικών επικαλύψεων [108].

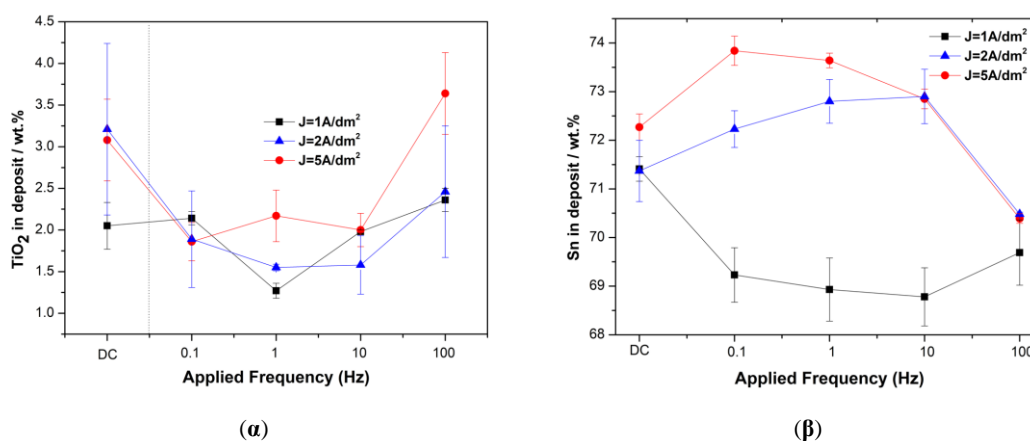
30g/L Evonik TiO₂

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα SnNi από λουτρό με 30 g L⁻¹ TiO₂ σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και πυκνότητα ρεύματος J_p.

Πίνακας 6.3: Ποσοστό εγκλεισμού νανοσωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς dc: 50%, από λουτρό με 30 g/L Evonik TiO₂ για J_p=1, 2, 5 A dm⁻²

Τύπος Ρεύματος/ Συχνότητα	Ποσοστό TiO ₂ wt. % στη μήτρα SnNi		
	α) J _p = 1 A/dm ²	β) J _p = 2 A/dm ²	γ) J _p = 5 A/dm ²
DC	2,05 ±0,28	3,21±1,01	3,08±0,49
PC: 0,1 Hz	2,14 ±0,08	1,52±0,2	1,86±0,233
PC: 1 Hz	1,27±0,08	1,55±0,1	2,17±0,31
PC: 10 Hz	1,98±0,02	1,58±0,35	2,0±0,2
PC: 100 Hz	2,36±0,14	2,47±0,2	3,64±0,49

Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζεται η επίδραση της επιβαλλόμενης συχνότητας τόσο στο ποσοστό ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων Evonik TiO₂ όσο και στη σύσταση της μεταλλικής μήτρας, για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 1, 2 και 5 A dm⁻².



Εικόνα 6.2: Επίδραση της παλμικής συχνότητας στο ποσοστό (α) συναπόθεσης TiO₂ (wt.%) και (β) Sn (wt.%) στη μήτρα, των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂ παρασκευασμένων από λουτρό με 30g/L TiO₂ για J_p=1, 2, 5 A dm⁻².

Για τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30g/L, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά όπως και για τις σύνθετες επικαλύψεις από το λουτρό με 20g/L TiO₂: η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς προκαλεί μικρή ή καθόλου ενίσχυση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων. Ωστόσο, η εφαρμογή υψηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος J_p= 5 A dm² και υψηλής συχνότητας παλμών ίση με ν= 100Hz, οδηγεί στο μέγιστο

ποσοστό εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα με ποσοστό ενσωμάτωσης ίσο με 3,64 wt.% TiO_2 .

Αναλυτικότερα για το λουτρό με 30g/L TiO_2 , φαίνεται πως ο συνδυασμός χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 A dm^2$ και χαμηλής συχνότητας παλμών $\nu = 0,1 Hz$, οδηγεί σε παρόμοιο ρυθμό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μήτρα, όπως και στην εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Αυτό ενδέχεται να συμβαίνει διότι τα ελαφρώς προσροφημένα νανοσωματίδια TiO_2 στην κάθοδο, έχουν περισσότερες ευκαιρίες (λόγω μεγαλύτερων χρόνων t_{on} και t_{off}) να εισέλθουν στην διπλοστοιβάδα και να εγκλωβιστούν εντός της μεταλλικής μήτρας [103]. Με αύξηση της συχνότητας παλμών σε $\nu = 1 Hz$ προκαλεί μείωση στο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στη μήτρα, με ποσοστό που πέφτει στο 1,22 wt.% TiO_2 . Όπως και για το λουτρό με 20g/L Evonik TiO_2 , η διάρκεια του εφαρμοζόμενου παλμού (t_{on}) είναι ίση με 0.5 s, οδηγώντας σε μεγαλύτερο ρυθμό αναγωγής των μεταλλικών ιόντων σε σχέση με τα ιόντα που έχουν προσφορηθεί πάνω στα νανοσωματίδια. Η παραπάνω κατάσταση ενδεχομένως να οδηγεί και στο μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 στην μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων [104–106]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως για εφαρμογή συχνότητας ίση με $\nu = 1 Hz$, για πυκνότητα ρεύματος $J_p = 1-2 A dm^2$, σημειώνεται το χαμηλότερο κατώφλι για την ενσωμάτωση σωματιδίων στην κραματική μήτρα (όπως και για λουτρό με 20g/L), με μείωση του ποσοστού ενσωμάτωσης πάνω από 50%. σε σχέση με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.

Από την άλλη, ανεξαρτήτως της τιμής πυκνότητας ρεύματος J_p , η εφαρμογή υψηλής συχνότητας παλμών με $\nu = 100 Hz$, ευνοεί την συναπόθεση των σωματιδίων στη μήτρα σε σύγκριση με χαμηλότερες συχνότητες. Η εφαρμογή υψηλότερης συχνότητας παλμών, όπου ο χρόνος χαλάρωσης ($t_{on} = t_{off} = 5 ms$) είναι πολύ μικρός, επιτρέπει την αποφόρτιση της διπλοστοιβάδας στην κάθοδο και επιτρέπει την καλύτερη ενσωμάτωση (penetration) των ιόντων που είναι προσφορημένα στα νανοσωματίδια TiO_2 προς την κάθοδο, οδηγώντας σε υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης TiO_2 στην μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων [103,107].

Κάποιοι ερευνητές έχουν επισημάνει την ύπαρξη μέγιστου στην καμπύλη συγκέντρωσης σωματιδίων στο λουτρό - ποσοστού ενσωμάτωσης στο απόθεμα, ενώ ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονταν, πέρα του σημείου αυτού το ποσοστό ενσωμάτωσης μειωνόταν λιγότερο ή περισσότερο. Αυτό το μέγιστο αντιστοιχεί στις συνθήκες για τις οποίες ο ρυθμός με τον οποίο τα σωματίδια

πλησιάζουν την κάθοδο είναι ίσως με το ρυθμό ενσωμάτωσής τους στο μεταλλικό απόθεμα. Περαιτέρω αύξηση του ρυθμού προσέγγισης των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει: (α) απομάκρυνση των ήδη προσροφημένων σωματιδίων στην κάθοδο και (β) μείωση του ρυθμού προσρόφησης των νέων σωματιδίων λόγω γεωμετρικών φαινομένων [9]. Από τα παραπάνω ευρήματα φαίνεται ότι για την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ με νανοσωματίδια Evonik P25, το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης επιτυγχάνεται σε λουτρό με 30g/L TiO₂ με εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας παλμών $\nu = 100\text{Hz}$ και $J_p = 5 \text{ A dm}^2$ λαμβάνοντας τιμή ίση με **3,64 wt.% TiO₂. Η αύξηση σε σύγκριση με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος και $J = 2 \text{ A dm}^2$ είναι 18%.**

Στην περίπτωση της αύξησης των σωματιδίων στο λουτρό σε 30g/L Evonik TiO₂, το ποσοστό Sn (wt.%) επηρεάζεται ιδιαίτερα από την επιβολή παλμικού ρεύματος. Στην Εικόνα 6.2β, παρουσιάζεται το ποσοστό Sn (wt.%) στη μεταλλική μήτρα ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος.

Στην παλμική ηλεκτροαπόθεση η επίδραση της συχνότητας στη μεταβολή του ποσοστού Sn στην καραμική μήτρα για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με συγκέντρωση σωματιδίων 30g/L και $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$, φαίνεται να προκαλεί μείωση στο ποσοστό του Sn με την επιβολή συχνότητας $\nu \leq 10\text{Hz}$, ενώ περαιτέρω αύξηση της συχνότητας προκαλεί μια πολύ μικρή αύξηση στο ποσοστό Sn. Η ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για πυκνότητα ρεύματος $J_p = 2-5 \text{ A/dm}^2$. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αύξηση στο ποσοστό του Sn με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας $\nu \leq 10\text{Hz}$, ενώ περαιτέρω αύξηση της συχνότητας προκαλεί μια αξιοσημείωτη μείωση στο ποσοστό Sn. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η βαθμίδα συγκέντρωσης του κασσίτερου κοντά στην κάθοδο είναι υψηλότερη σε μεταβατικές συνθήκες (υψηλές συχνότητες) από ό,τι κατά τη διάχυση σε σταθερή κατάσταση (DC ή χαμηλές συχνότητες). Οι μεγαλύτερες βαθμίδες συγκέντρωσης επιτρέπουν μεγαλύτερο ρυθμό απόθεσης Sn σε μικρότερες περιόδους παλμών [108]. Ωστόσο, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε $J_p = 2-5 \text{ A/dm}^2$ και η εφαρμογή $\nu = 100\text{Hz}$, ενισχύει την αναγωγή των ιόντων του Ni σε σχέση με τον κασσίτερο, οδηγώντας σε μικρότερα ποσοστά Sn στη μεταλλική μήτρα. Ενδεχομένως λόγω της αύξησης της μέγιστης σημειακής πυκνότητας ρεύματος κατά την εφαρμογή του παλμού (t_{on}), ο ρυθμός αναγωγής των ιόντων του νικελίου αυξάνεται σε σχέση με τον ρυθμό αναγωγής των ιόντων κασσίτερου στην κάθοδο, γεγονός που μπορεί να

συνδεθεί και με αυτό που απαντάται στη βιβλιογραφία όπου αναφέρεται ότι η απόθεση του κασσιτέρου ελέγχεται από τη διάχυση, σε σχέση με την απόθεση του νικελίου, η οποία είναι κυρίως ελεγχόμενη από την κινητική [42].

Συνοπτικά μπορεί να αναφερθεί ότι:

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος προκαλεί μικρή ή και καθόλου βελτίωση στο ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων Evonik TiO₂ στη μεταλλική μήτρα, σε σχέση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Για λουτρό με συγκέντρωση 20g/L Evonik TiO₂ το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην κραματική μήτρα είναι ίσο με 2,52 wt.% TiO₂ και επιτυγχάνεται όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$ για $\nu=0,1\text{Hz}$. Για λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂, το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην κραματική μήτρα ίσο με 3,64 wt.% TiO₂, επιτυγχάνεται όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ για $\nu=100\text{Hz}$. Για λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂, ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος J_p , και του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων, η επίδραση του παλμικού ρεύματος μειώνει το ποσοστό Sn στην κραματική μήτρα και βελτιώνει την ισορροπία Sn-Ni (πιο κοντά στο 65-35 wt. % Sn-Ni). Σε λουτρό με 30g/L, η επίδραση της συχνότητας στη μεταβολή του Sn στην κραματική μήτρα για τις επικαλύψεις σε $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$, φαίνεται να συνοδεύεται από μείωση στο ποσοστό του Sn με την επιβολή συχνότητας $\nu \leq 10\text{Hz}$, ενώ περαιτέρω αύξηση της συχνότητας προκαλεί μια πολύ μικρή αύξηση. Η ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για πυκνότητα ρεύματος στην περιοχή $J_p = 2-5 \text{ A/dm}^2$.

Δεδομένου ότι ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης $d.c=50\%$ διατηρήθηκε σταθερός για τις διαφορετικές τιμές συχνότητας που επιβλήθηκαν, δηλαδή ο χρόνος απόθεσης ήταν ίσος με το χρόνο μη απόθεσης ($T_{on}=T_{off}$), φαίνεται ότι ο κρίσιμος παράγοντας στη διαδικασία ενσωμάτωσης είναι η περίοδος του παλμού (T) στην οποία ολοκληρώνεται ένας κύκλος της απόθεσης. Επομένως, τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι για μικρότερο φορτίο στο λουτρό (συγκέντρωση σωματιδίων στο λουτρό) και για χαμηλές τιμές J_p , μεγάλοι χρόνοι περιόδου T ($\nu=1/T$), και άρα μεγάλοι χρόνοι T_{on} και T_{off} συνδέονται με ενισχυμένο ποσοστό ενσωμάτωσης. Αντιθέτως για μεγαλύτερο φορτίο στο λουτρό, μικροί χρόνοι περιόδου T ($\nu=1/T$), και άρα μικροί χρόνοι T_{on} και T_{off} , συνδέονται με ενισχυμένο ποσοστό ενσωμάτωσης.

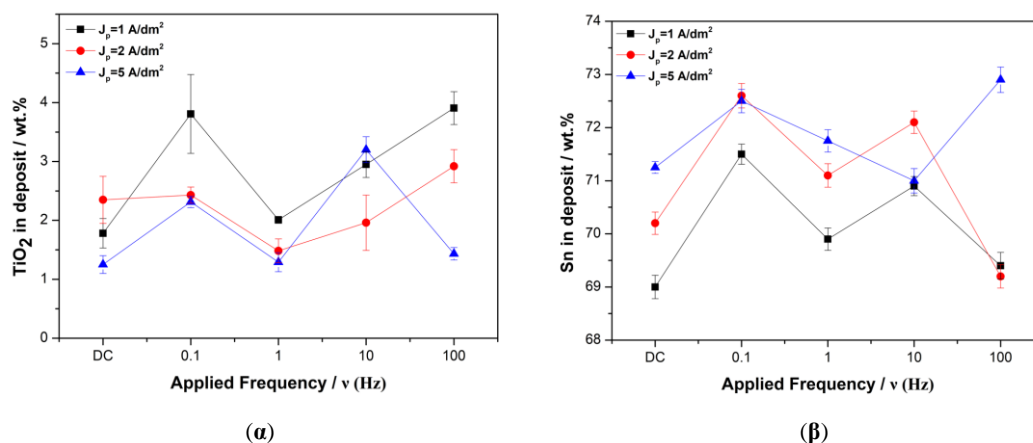
6.2.2. N, S TiO₂

Η μελέτη της επίδρασης του παλμικού ρεύματος στο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων N,S-TiO₂ έγινε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και σε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Για το λουτρό με 20 g L⁻¹ N,S-TiO₂ παρασκευάστηκαν αποθέματα πάχους 5μm, ενώ έγινε μελέτη της εφαρμογή παλμικής πυκνότητας ρεύματος ίση για J_p= 1, 2 και 5 A dm⁻². Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στη κραματική μήτρα Sn-Ni από λουτρό με 20g/L N,S-TiO₂

Πίνακας 6.4: Ποσοστό εγκλεισμού νανοσωματιδίων N,S TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς dc: 50%, από λουτρό με 20 g/L TiO₂ για J_p=1, 2 , 5 A dm⁻²

Τύπος ρεύματος/συχνότητα παλμού	Ποσοστό TiO ₂ wt. % στη μήτρα SnNi		
	J _p = 1 A/dm ²	J _p = 2 A/dm ²	J _p = 5 A/dm ²
DC	1,78 ±0,25	1,97±0,37	1,55±0,19
PC: 0,1 Hz	3,81±0,67	2,43±0,14	2,31±0,1
PC: 1 Hz	2,01±0,06	1,48±0,2	1,29±0,16
PC: 10 Hz	2,95±0,22	1,96±0,47	3,2±0,22
PC: 100 Hz	3,91±0,28	2,92±0,28	1,45±0,11

Στην Εικόνα 6.3, παρουσιάζεται η επίδραση της επιβαλλόμενης συχνότητας τόσο στο ποσοστό ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων N,STiO₂, όσο και στη σύσταση της μεταλλικής μήτρας, για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 1, 2 και 5 A dm⁻².



Εικόνα 6.3: Επίδραση της παλμικής συχνότητας στο ποσοστό (α) συναπόθεσης TiO₂ (wt.%) και (β) Sn (wt.%) στη μήτρα, των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S TiO₂ παρασκευασμένων από λουτρό με 20g/L για J_p=1, 2 , 5 A dm⁻².

Κατά την εφαρμογή *παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς* σε ηλεκτρολυτικό λουτρό με 20g/L N,S- TiO₂, συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή *παλμικού ρεύματος προκαλεί βελτίωση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων N,S- TiO₂ στην κραματική μήτρα*. Η εφαρμογή χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^2$ και είτε χαμηλής συχνότητας παλμών ίση με $\nu = 0,1 \text{ Hz}$, είτε υψηλής συχνότητας παλμών $\nu = 100 \text{ Hz}$ οδηγεί στα μέγιστα ποσοστά εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα, με ποσοστό ενσωμάτωσης που φτάνει το 3,91wt.% N,S-TiO₂.

Το μοτίβο που ακολουθείται είναι παρόμοιο όπως και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων Evonik P25:

- (i) Για όλες τις τιμές πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1, 2, 5 \text{ A dm}^2$, υπάρχει ενίσχυση του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα με εφαρμογή χαμηλής συχνότητας παλμών $\nu = 0,1 \text{ Hz}$. Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους με την εφαρμογή χαμηλής συχνότητας παλμών $\nu = 0,1 \text{ Hz}$, οι χρόνοι χαλάρωσης των παλμών είναι μεγάλοι, $t_{\text{off}} > 0.5 \text{ sec}$, με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια TiO₂ που είναι ελαφρώς προσροφημένα στην κάθοδο να αποκόπτονται, δίνοντάς τους με αυτό τον τρόπο περισσότερες ευκαιρίες να εισέλθουν στη διπλοστοιβάδα και να ενισχύσουν τον ρυθμό συναπόθεσής τους [103].
- (ii) Η εφαρμογή συχνότητας ίση με $\nu = 1 \text{ Hz}$, για όλες τις τιμές πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1, 2, 5 \text{ A dm}^{-2}$, δεν ευνοεί την ενσωμάτωση σωματιδίων στην κραματική μήτρα (όπως και για λουτρό με 20g/L Evonik).
- (iii) Για τιμές πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1- 2 \text{ A dm}^{-2}$, η αύξηση της συχνότητας των παλμών είναι ευνοϊκή για $\nu \geq 10 \text{ Hz}$. Όταν ο χρόνος χαλάρωσης ($t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 5 \text{ ms}$) είναι πολύ μικρός επιτρέπει την αποφόρτιση της διπλοστοιβάδας στην κάθοδο και επιτρέπει την καλύτερη ενσωμάτωση των ιόντων που είναι προσροφημένα στα νανοσωματίδια TiO₂ που κινούνται προς την κάθοδο, οδηγώντας σε υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης TiO₂ στη μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων [103,107].

Ωστόσο, η *βασική και ίσως μόνη* διαφοροποίηση με τις σύνθετες επικαλύψεις παρασκευασμένες από λουτρό με νανοσωματίδια Evonik είναι ότι για υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$, η εφαρμογή υψηλής συχνότητας παλμών ίση με $\nu = 100 \text{ Hz}$, προκαλεί *μείωση* της ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα. Όταν ο ρυθμός προσέγγισης των σωματιδίων στην κάθοδο είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό

ενσωμάτωσής τους στην κάθοδο, τότε είναι πιθανό να γίνει είτε απομάκρυνση των ήδη προσροφημένων σωματιδίων στην κάθοδο ή/και μείωση του ρυθμού προσρόφησης των νέων σωματιδίων λόγω γεωμετρικών φαινομένων [9]. Φαίνεται ότι για αυτού του τύπου τα σωματίδια N,S TiO₂, οι παραπάνω συνθήκες δεν ευνοούν την ικανοποιητική ενσωμάτωση των σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας.

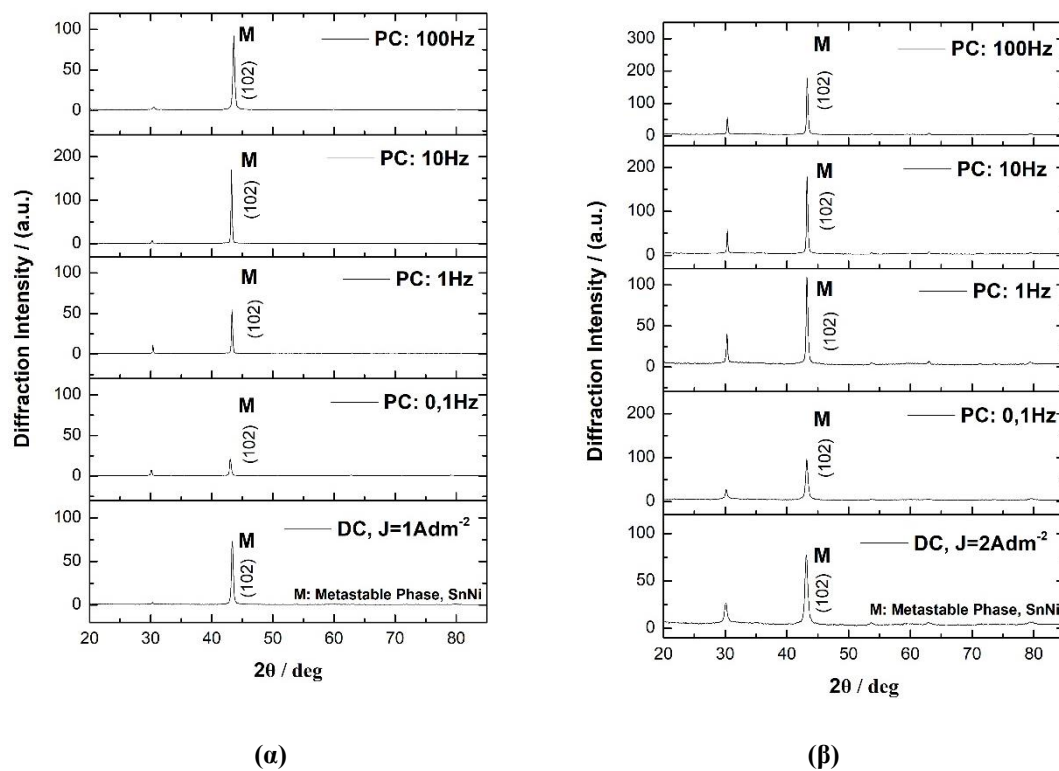
Όσον αφορά τη σύσταση των σύνθετων επικαλύψεων, η αναλογία Sn-Ni επηρεάζεται αρκετά με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος, με σημαντική αύξηση του ποσοστού Sn και αντίστοιχη μείωση του Ni. Φαίνεται πως η αύξηση του ποσοστού του Sn στην μεταλλική μήτρα ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με την αντίστοιχη αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μήτρα (Εικόνα 6.3β). Συνοψίζοντας:

Για τις σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 20g/L N,S-TiO₂ η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς έχει θετική επίδραση στο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων TiO₂ για επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^2$, κυρίως για $\nu = 0,1 \text{ Hz}$ και $\nu = 100 \text{ Hz}$.

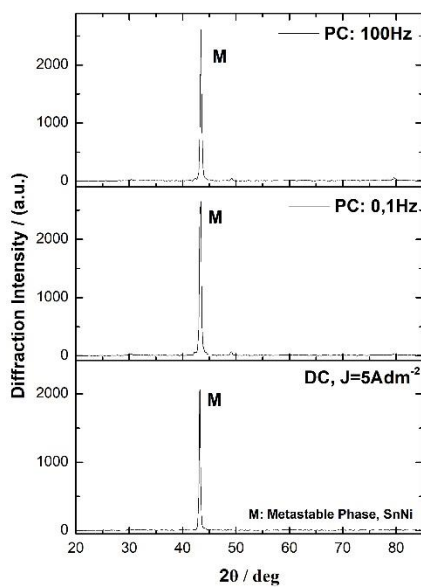
6.3. Κρυσταλλική δομή και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας Sn-Ni/TiO₂

6.3.1. Evonik P25

Τα αποτελέσματα στο κεφάλαιο 6.2.1 έδειξαν ότι στην περίπτωση ηλεκτρολυτικού λουτρού με φορτίο 20g/L Evonik TiO₂ η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς έχει θετική επίδραση στην ενσωμάτωση σωματιδίων TiO₂ στην κραμακτική μήτρα, **μόνο κατά** την εφαρμογή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$. Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται η επίδραση της συχνότητας του παλμικού ρεύματος στην κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων, από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ για $J_p = 1 \text{ \& } 2 \text{ A/dm}^2$, ενώ στην Εικόνα 5.11 για τη μέγιστη τιμή $J_p = 5 \text{ A dm}^2$. Το πάχος των σύνθετων επικαλύψεων ήταν $\sim 15 \mu\text{m}$.



Εικόνα 6.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση της συχνότητας παλμών ($d.c=50\%$), για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ παρασκευασμένες σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (α) $J_p=1$ A dm⁻² και (β) $J_p=2$ A dm⁻², από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂.



Εικόνα 6.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/ TiO₂ από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ ως συνάρτηση της συχνότητας των παλμών $\nu=0,1$ Hz και $\nu=100$ Hz για $d.c=50\%$ και για τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος $J_p=5$ A dm⁻².

Για όλες τις πυκνότητες ρεύματος (από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂), οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν την κύρια κορυφή στην $2\theta=43,6^\circ$ που αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn με προσανατολισμό (102). Για $J_p= 1 \text{ \& } 2 \text{ A/dm}^2$ εμφανίζεται στη γωνία $2\theta=30^\circ$, με μικρότερη ένταση η κορυφή με προσανατολισμό (101), η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή φάση NiSn [25]. Για $J_p= 5 \text{ A/dm}^2$, λόγω της μεγαλύτερης έντασης της κορυφής $2\theta=43,6^\circ$ δεν είναι εμφανής η μικρότερης έντασης κορυφή στη γωνία $2\theta=30^\circ$. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι για τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε $J_p= 1 \text{ A/dm}^2$, παρατηρείται μια ελαφριά μετατόπιση της κύριας κορυφής σε μικρότερες γωνίες περίθλασης (Εικόνα 6.4α). Ωστόσο, για $J_p= 2$ και 5 A/dm^2 , η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν φαίνεται να επηρεάζει την κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων, παρά μόνο ελάχιστα τις σχετικές εντάσεις των κορυφών περίθλασης.

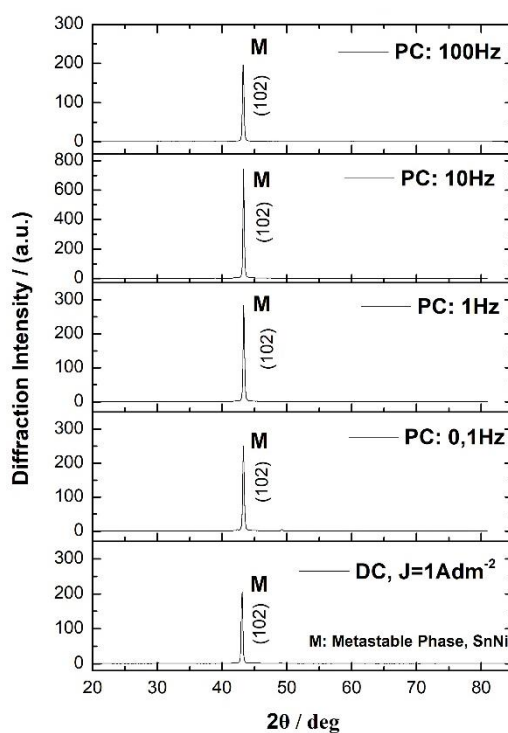
Πίνακας 6.5: Επίδραση του παλμικού ρεύματος στις πλεγματικές αποστάσεις των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO₂.

Δείγμα	Σταθερά πλέγματος(Å)
DC	2.0857
PC—0.1 Hz	2.0946
PC—1 Hz	2.0994
PC—10 Hz	2.1016
PC—100 Hz	2.0866

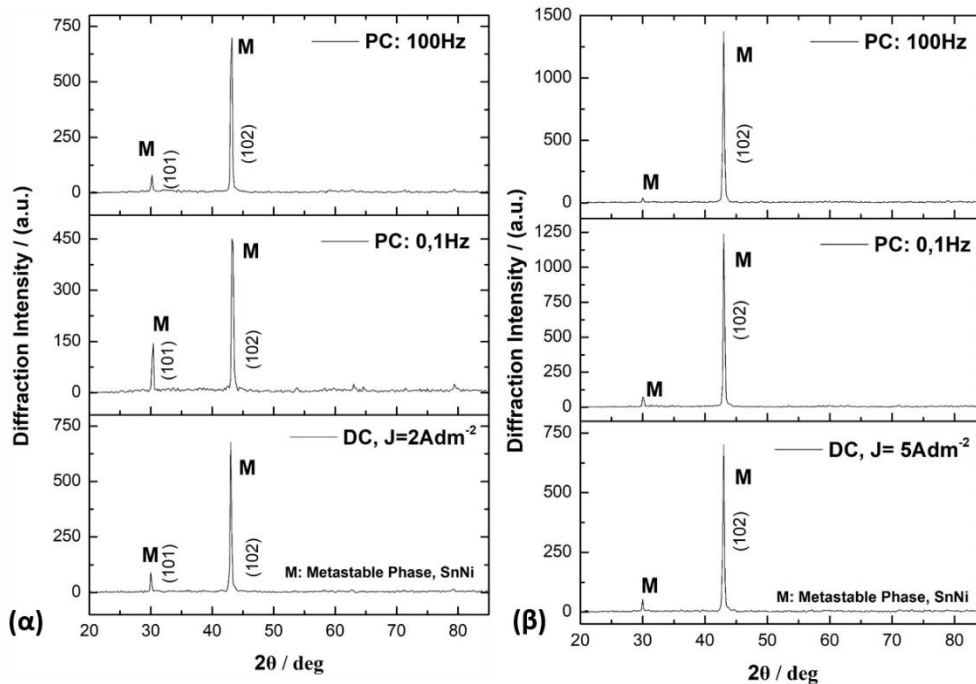
Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζεται η επίδραση του παλμικού ρεύματος στις τιμές των πλεγματικών αποστάσεων των σύνθετων επικαλύψεων για $J_p= 1 \text{ A/dm}^2$. Είναι γνωστό ότι σε υψηλότερες συχνότητες παλμών, η κινητική της ηλεκτροαπόθεσης μπορεί να αλλάξει. Οι ταχύτεροι παλμοί μπορούν να επηρεάσουν τη μεταφορά μάζας μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και την ενσωμάτωσή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτές οι αλλαγές ενδέχεται να επηρεάσουν τη διάταξη των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, οδηγώντας στην πιθανή αύξηση των πλεγματικών αποστάσεων [111]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάζονται σε συχνότητες παλμών $\nu = 0,1, 1$ και 10 Hz έχουν περιεκτικότητα σε Sn ίση με ~65 wt.%, σε αντίθεση με τις αυτές που παρασκευάστηκαν σε μεγαλύτερη συχνότητα ίση με $\nu = 100 \text{ Hz}$, όπου η περιεκτικότητα σε Sn ήταν ~67 wt.% (όπως και για τις σύνθετες

επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα (DC)). Σε σχετική μελέτη του Rooksby το 1950 [41], αναφέρθηκε πως κατά την ηλεκτροαπόθεση κραμάτων Sn-Ni, ο κασσίτερος μπορεί να καταλάβει θέσεις μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα που συνήθως παραμένουν κενές, προκαλώντας έτσι παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος [41]. Τα ευρήματα για την κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για συχνότητες $\nu = 0,1, 1$ και 10 Hz θα μπορούσαν να υποστηρίξουν την παραπάνω ερμηνεία για την ηλεκτροκρυστάλλωση των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂.

Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζεται η επίδραση της συχνότητας του παλμικού ρεύματος στην κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων, από λουτρό συγκέντρωσης 30g/L Evonik TiO₂ για $J_p = 1$ A/dm², ενώ στην Εικόνα 5.12 για τη μέγιστη τιμή $J_p = 5$ A/dm². Το πάχος των σύνθετων επικαλύψεων ήταν $\sim 15\mu\text{m}$.



Εικόνα 6.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂ ως συνάρτηση της συχνότητας των παλμών (d.c=50%) για $J_p=1$ A dm⁻² από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂.



Εικόνα 6.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση της συχνότητας παλμών ($d.c=50\%$), για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ παρασκευασμένες σε (α) $J_p=2 \text{ A dm}^{-2}$ και (β) $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$, από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂.

Τα σύνθετα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και τιμή $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$ εμφανίζουν την κύρια κορυφή της μετασταθούς φάσης NiSn στη γωνία $2\theta=43.6^\circ$ και τη δευτερεύουσα στη γωνία $2\theta=30^\circ$ (η οποία έχει πολύ μικρή ένταση και δεν είναι εύκολα διακριτή από τα διαγράμματα στην Εικόνα 6.6). Τα σύνθετα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και $J_p = 2$ και 5 A dm^{-2} εμφανίζουν την κύρια κορυφή της μετασταθούς φάσης NiSn στην γωνία $2\theta=43.6^\circ$ και εμφανώς τη δευτερεύουσα σε γωνία $2\theta=30^\circ$. Για $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ φαίνεται πως η εφαρμογή παλμικού ρεύματος επιφέρει ενίσχυση στην ένταση της κύριας κορυφής σε σχέση με το απόθεμα που έχει παρασκευαστεί με συνεχές ρεύμα. Γενικότερα, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις στις σχετικές εντάσεις των κορυφών, παρά μόνο στην περίπτωση για $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$ και εφαρμογή συχνότητας ίση με $\nu=0,1\text{Hz}$, όπου φαίνεται ότι υπάρχει μεγαλύτερη ενίσχυση της κορυφής $2\theta=30^\circ$ σε σχέση με την κύρια κορυφή στην $2\theta=43.6^\circ$.

Για τον προσδιορισμό του μέσου μέγεθος των κρυσταλλιτών έγινε εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's στην κύρια κορυφή $2\theta = 43.6^\circ$ της μετασταθούς φάσης SnNi. Για τα σύνθετα αποθέματα από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ (Πίνακας 6.6), η εφαρμογή

παλμικού ρεύματος προκαλεί μικρή μείωση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών κυρίως για $J_p = 1$ και 5 A dm^{-2} .

Πίνακας 6.6: Επίδραση της συχνότητας παλμών στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με $20 \text{ g/L Evonik TiO}_2$

Τύπος ρεύματος/συχνότητα	<i>Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών D (nm)</i>		
	$J_p = 1 \text{ A/dm}^2$	$J_p = 2 \text{ A/dm}^2$	$J_p = 5 \text{ A/dm}^2$
DC	36	37	38
PC—0.1 Hz	32	30	31
PC—1 Hz	34	33	32
PC—10 Hz	32	40	31
PC—100 Hz	32	38	32

Όσον αφορά τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30 g L^{-1} Evonik TiO_2 φαίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν έχει κάποια επίδραση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, το οποίο κυμαίνεται από 38 μέχρι 44 nm.

Πίνακας 6.7: Επίδραση της συχνότητας παλμών στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με $30 \text{ g/L Evonik TiO}_2$

	<i>Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών D (nm)</i>		
	$J_p = 1 \text{ A/dm}^2$	$J_p = 2 \text{ A/dm}^2$	$J_p = 5 \text{ A/dm}^2$
DC	38	37	39
PC—0.1 Hz	38	38	41
PC—1 Hz	39	39	44
PC—10 Hz	37	38	43
PC—100 Hz	39	37	37

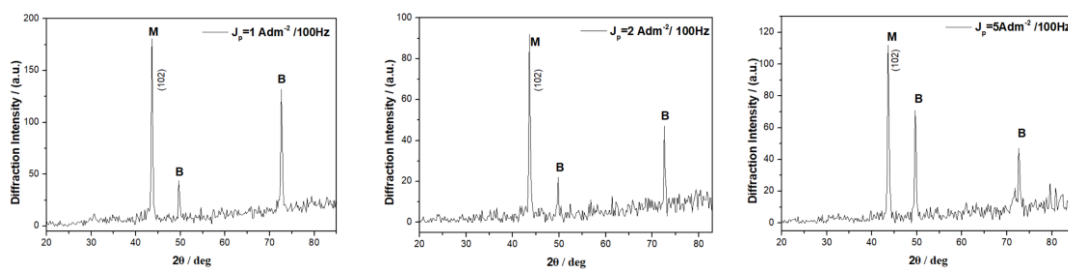
Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5, η ενσωμάτωση TiO_2 προκαλεί αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών σε σχέση με τα απλά αποθέματα Sn-Ni, ενώ φαίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν βοηθά ιδιαίτερα στην εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών, λόγω της μικρότερης διάρκειας της περιόδου T_{on} , η οποία βοηθά στη δημιουργία περισσότερων και (όχι σε αυτό το σύστημα) μικρότερων πυρήνων. Αυτή η διαφοροποίηση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών πιθανότατα αποδίδεται στην

κατάληψη από νανοσωματίδια TiO_2 στις θέσεις μεταξύ των κρυσταλλιτών, η οποία φαίνεται να επηρεάζει τις διαδικασίες πυρήνωσης και ανάπτυξης στην κραματική μήτρα Sn-Ni. Παρόμοιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε στην περίπτωση των σύνθετων υλικών Ni-Co/ TiO_2 [100].

Για τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L Evonik TiO_2 φαίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν προκαλεί ιδιαίτερες μεταβολές στην κρυσταλλική δομή σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, παρά μόνο στην περίπτωση χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^2$. Η επίδραση της συχνότητας παλμών προκαλεί μικρή μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών στις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L Evonik TiO_2 , ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στις σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 30g/L Evonik TiO_2 . Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τις σύνθετες αποθέσεις κυμαίνεται μεταξύ 31-44nm.

6.3.2. N,S TiO_2

Τα αποτελέσματα στο κεφάλαιο 6.2.2 για την ενσωμάτωση σωματιδίων N,S- TiO_2 στην κραματική μήτρα, έδειξαν ότι για φορτίο 20g/L N,S- TiO_2 η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς έχει θετική επίδραση στο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων TiO_2 για επιβαλλόμενη τιμή πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^2$, κυρίως για $\nu = 0,1\text{Hz}$ και $\nu = 100\text{Hz}$. Στην Εικόνα 5.14 παρουσιάζεται η επίδραση της συχνότητας του παλμικού ρεύματος στην κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L N,S- TiO_2 $J_p = 1, 2$ και 5 A dm^2 στη μέγιστη επιβαλλόμενη συχνότητα παλμών $\nu = 100\text{Hz}$.



(α)**(β)****(γ)**

Εικόνα 6.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών $\nu=100\text{Hz}$, $d.c=50\%$. για σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20g/L N,S-TiO₂, α) $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$, β) $J_p=2 \text{ A dm}^{-2}$ και γ) $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$.

Όπως αναμένεται, οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν την κύρια κορυφή στην $2\theta=43,6^\circ$ που αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn (102). Ωστόσο, δεν εμφανίζεται η δευτερεύουσα κορυφή στη γωνία $2\theta=30^\circ$, όπως παρατηρήθηκε και στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα (Κεφάλαιο 5). Επιπλέον, εμφανίζονται έντονα οι κορυφές του υποστρώματος ορείχαλκου (B: Brass), λόγω του πάχους των επικαλύψεων ($\sim 5\mu\text{m}$).

Από την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's έγινε ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L N,S TiO₂. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η επίδραση του παλμικού ρεύματος στο μέσο μέγεθος των κόκκων των σύνθετων αποθεμάτων, ως συνάρτηση της συχνότητας παλμών (ν), για όλες τις τιμές πυκνότητας ρεύματος (J_p) προκαλεί *σημαντική μείωση* στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων.

Πίνακας 6.8: Επίδραση της συχνότητας παλμών στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L N,S TiO₂.

Τύπος ρεύματος/συχνότητα	<i>Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών D (nm)</i>		
	$J_p = 1\text{A/dm}^2$	$J_p = 2\text{A/dm}^2$	$J_p = 5\text{A/dm}^2$
DC	48	45	46
PC—0.1 Hz	33	35	37
PC—1 Hz	31	31	45
PC—10 Hz	45	40	39
PC—100 Hz	27	27	32

Ειδικότερα, με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος όταν η μέγιστη επιβαλλόμενη πυκνότητας ρεύματος J_p κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές, $J_p = 1-2 \text{ A/dm}^2$, παρατηρείται *μείωση* στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών για $\nu=0,1\text{Hz}$, 1Hz και 100Hz . Παρόλα αυτά η εφαρμογή παλμών συχνότητας $\nu=10\text{Hz}$, δεν προκαλεί κάποια βελτίωση στο

μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών. Όταν η τιμή της μέγιστης επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται σε $J_p = 5 \text{ A/dm}^2$, παρατηρείται μείωση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών για $\nu=0,1\text{Hz}$, 10Hz και 100Hz . Για συχνότητα παλμών ίση με $\nu=1\text{Hz}$, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων. Γενικά αναμένεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, δηλαδή η επιβολή παλμών έναντι του συνεχούς ρεύματος, να προκαλεί μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σωματίδια N,S TiO_2 σε συγκέντρωση 20g/L , φαίνεται πως η εφαρμογή παλμικού ρεύματος ευνοεί τον εγκλεισμό των σωματιδίων στη διπλοστοιβάδα και την ενσωμάτωσή τους στη μεταλλική μήτρα [19,21].

*Για τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L N,S TiO_2 φαίνεται πως η εφαρμογή παλμικού ρεύματος **δεν προκαλεί ιδιαίτερες** μεταβολές στην κρυσταλλική δομή σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Η επίδραση της συχνότητας παλμών προκαλεί **μικρή μείωση** του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ $27\text{-}48\text{nm}$.*

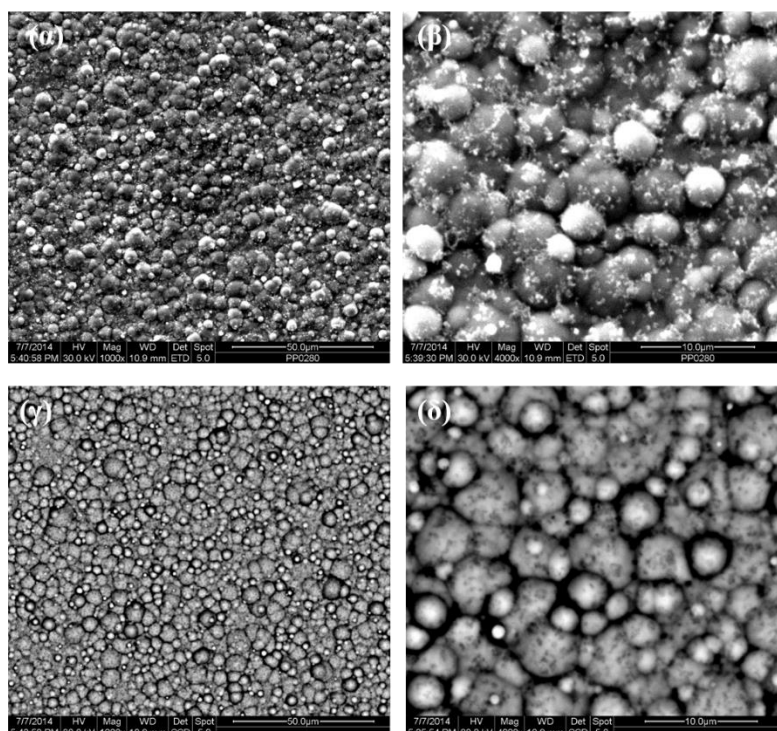
Στο σύνολο τους τα αποθέματα που μελετήθηκαν, μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικά.

6.4. Μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni με νανοσωματίδια TiO_2 μελετήθηκε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους και μορφολογία «cauliflower» λόγω της χαρακτηριστικής μορφής τύπου "κουνουπιδιού", όπως παρατηρήθηκε και στα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

6.4.1. Evonik P25

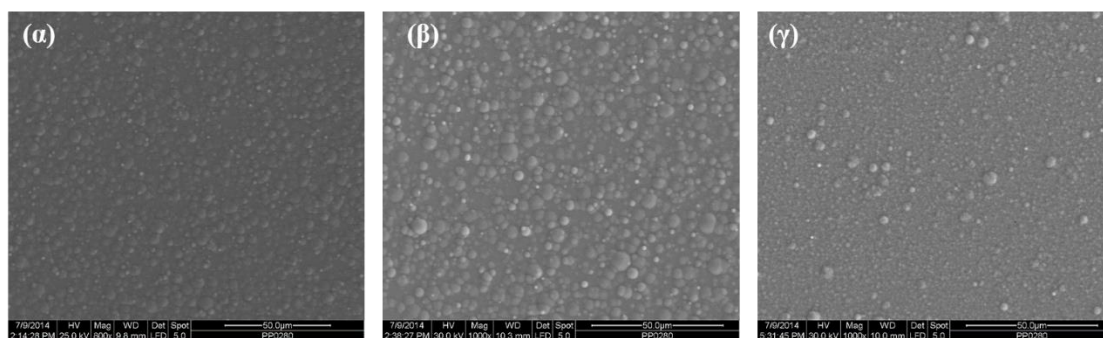
Η μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων παρασκευασμένες από λουτρό με 20 g L^{-1} TiO_2 παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες. Στην Εικόνα 6.9 παρουσιάζεται η μορφολογία της σύνθετης επικάλυψης με το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TiO_2 , τη βέλτιστη αναλογία Sn-Ni- με γνώμονα το ποσοστό 65-35 Sn-Ni wt.%- και το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, παρασκευασμένη σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε συχνότητα $\nu=0.1\text{Hz}$ και πυκνότητα ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$.



Εικόνα 6.9: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας (α,β) των δευτερογενών ηλεκτρονίων και (γ,δ) των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ TiO_2 που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε συχνότητα $\nu=0.1\text{Hz}$, 50% duty cycle και $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 20 g/L Evonik P25- TiO_2 :

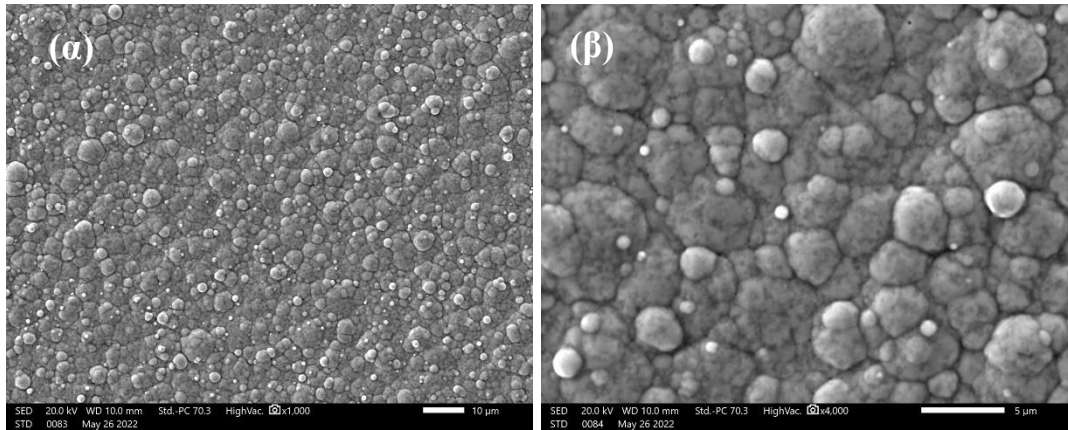
Συγκεκριμένα στην Εικόνα 6.9 α,β φαίνονται σφαιρικές δομές, χωρίς σαφή όρια κόκκων με διαφορετικά μεγέθη κατά μήκος της επιφάνειας που επιφέρουν μια matt όψη στην επικάλυψη. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, στην Εικόνα 6.9 (β), φαίνονται κάποια νεφελώματα (flakes) που αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια TiO_2 [95]. Επίσης, οι μικρογραφίες από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δείχνουν μια φαινόμενη κατανομή κόκκων $1-5\mu\text{m}$ στην επιφάνεια του υλικού, ενώ παρατηρούνται σε τυχαίες θέσεις μεγαλύτερης κοκκομετρίας σφαιρικές δομές μεγέθους $8-10\mu\text{m}$ (Εικόνα 6.9 γ,δ).

Η επίδραση της αύξησης της επιβαλλόμενης συχνότητας (ν) στη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων φαίνεται στην Εικόνα 5.19. Η μορφολογία διαφοροποιείται με την αύξηση της συχνότητας των επιβαλλόμενων παλμών, και ειδικά για συχνότητα παλμών $\nu=100\text{Hz}$ (Εικόνα 5.19γ). Με την αύξηση της συχνότητας, τόσο ο χρόνος t_{on} , όσο και ο χρόνος t_{off} , μειώνονται και ο αριθμός των παλμών αυξάνεται. Στην εκκίνηση κάθε παλμού, δημιουργούνται νέοι πυρήνες, και λόγω του μικρού χρόνου απόθεσης, η ανάπτυξή τους διακόπτεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να μειώνονται οι πιθανότητες δημιουργίας διευρυμένων σημείων στην επιφάνεια της επικάλυψης [112]. Οι κόκκοι φαίνεται σαν να έχουν υποστεί κάποια σχετική παραμόρφωση εντός της μήτρας και να έχουν χάσει την σφαιρικότητά τους. Η επιφανειακή κατανομή των σφαιρικών σωματιδίων στην επικάλυψη είναι πιο αραιά, ενώ η παρουσία νεφελωμάτων δεν είναι ορατή.



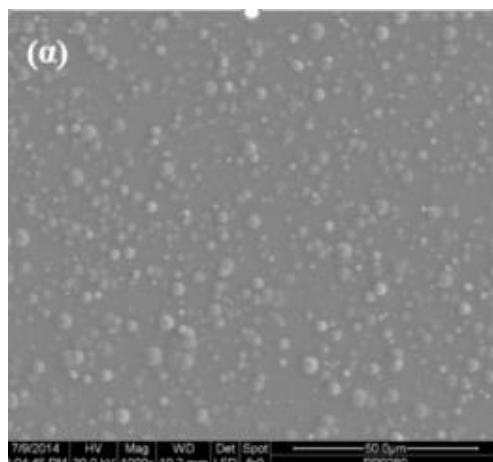
Εικόνα 6.10: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 20 g/L P₂₅-TiO₂ σε μεγέθυνσης $\times 1000$: α) $\nu=1\text{Hz}$, β) $\nu=10 \text{ Hz}$ και γ) $\nu=100\text{Hz}$.

Στην Εικόνα 6.11 παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης, παρασκευασμένη με εφαρμογή παλμικού ρεύματος με συχνότητα παλμών $\nu= 0.1\text{Hz}$ και πυκνότητα ρεύματος $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$. Από τις μικρογραφίες φαίνονται καλά σχηματισμένοι κόκκοι και τα όρια τους με σχετικά ομοιόμορφη κατανομή, χωρίς τη δημιουργία ανάγλυφου και με λιγότερα εμφανή συσσωματώματα στην επιφάνεια σε σύγκριση με το απόθεμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (Κεφάλαιο 5).



Εικόνα 6.11: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ P₂₅-TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε $\nu=0,1\text{Hz}$, $J_p=2 \text{ A dm}^{-2}$ και 20 g/L P₂₅-TiO₂

Για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος; $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$, από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και επιβαλλόμενη συχνότητα παλμών $\nu=0,1 \text{ Hz}$ (Εικόνα 6.12α), παρατηρείται ότι υπάρχει μια κατανομή σφαιροειδούς μορφολογίας κόκκων μεγέθους 3-8 μm . Η κατανομή των κόκκων είναι πιο αραιή, αλλά η δομή είναι παρόμοια με του αποθέματος της Εικόνα 5.19 (α).



Εικόνα 6.12: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος SnNi/ TiO₂ που παρασκευάστηκε σε συχνότητα $\nu=0,1\text{Hz}$, $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 20 g/L P₂₅-TiO₂.

Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται οι τιμές της επιφανειακής τραχύτητας R_a για τις σύνθετες επικαλύψεις SnNi/TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO₂ με εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε πυκνότητα ρεύματος $J_p=1\text{A/dm}^2$.

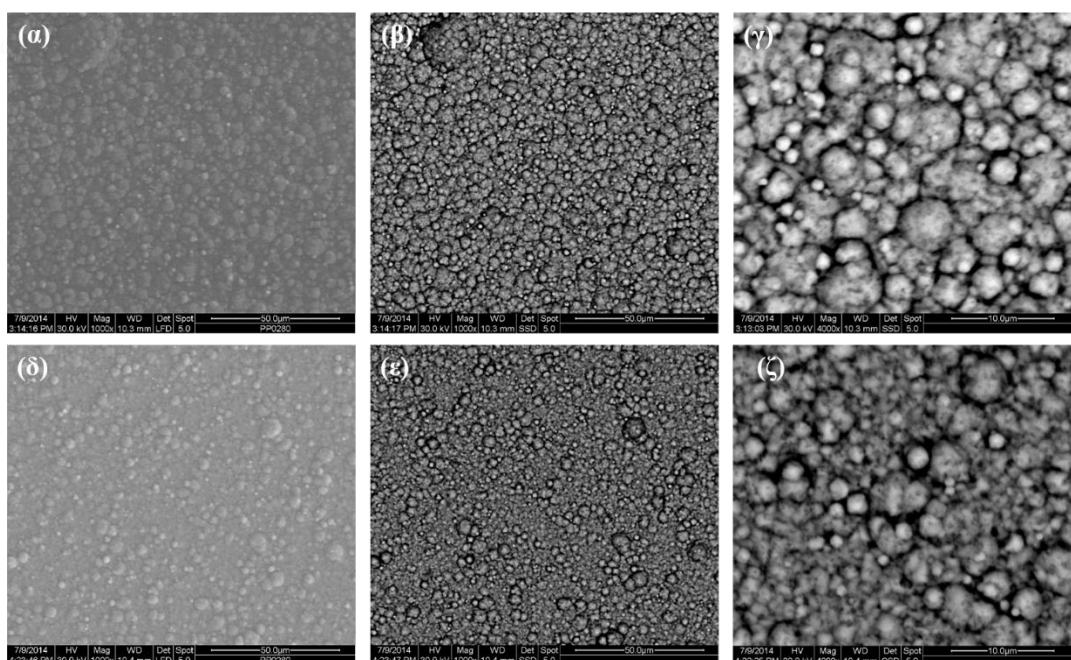
Πίνακας 6.9: Τραχύτητα (μm) των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂, με παλμικό ρεύμα και για $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$.

Τύπος Ρεύματος	Τραχύτητα (μm)
DC	0.16± 0.001
PC -0.1 Hz	0.21 ± 0.05
PC -1 Hz	0.25 ± 0.04
PC -10 Hz	0.29 ± 0.03
PC -100 Hz	0.23± 0.01

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες σε $\nu=0,1-100\text{Hz}$ και χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος $J_p=1\text{A/dm}^2$, έχουν αρκετά μεγάλη διαφοροποίηση στις τιμές τραχύτητάς τους. Με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων τιτανίας στη μεταλλική μήτρα, σε σχέση με το δείγμα που παρασκευάστηκε από εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, το οποίο οδηγεί και στις υψηλότερες τιμές τραχύτητας των επικαλύψεων.

Συγκεκριμένα, το δείγμα DC σε $J=1\text{A/dm}^2$ χαρακτηρίζεται από το χαμηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ μεταξύ όλων των επικαλύψεων και τη χαμηλότερη τιμή τραχύτητας (Πίνακας 6.9). Ωστόσο, υπό συνθήκες παλμικού ρεύματος η διασπορά των σωματιδίων εντός της μήτρας επηρεάζεται κάτω από συγκεκριμένες τιμές t_{on} και t_{off} των παλμών [22,71,106]. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων με εφαρμογή παλμικού ρεύματος, η επικάλυψη με το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων στη μήτρα, η οποία παρασκευάστηκε για $\nu=0,1 \text{ Hz}$ όπου, $t_{on}=t_{off}=5\text{sec}$, παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή τραχύτητας μεταξύ των επικαλύψεων που έχουν παρασκευαστεί με εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Αυτό οφείλεται στην ομοιογενή κατανομή των νανοσωματιδίων στη μήτρα του κράματος, λόγω των εφαρμοζόμενων παραμέτρων του παλμικού ρεύματος. Η ηλεκτρονική μισκοσκοπία επίσης έδειξε ότι επιτυγχάνεται πιο ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων (Εικόνα 6.9 και Εικόνα 5.19). Οι τιμές τραχύτητας των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα σε πυκνότητα ρεύματος $J_p=2$ και 5 A/dm^2 , κυμάνθηκαν από 0,24-0,28 μm , χωρίς μεγάλες διαφοροποιήσεις, ανεξαρτήτως εφαρμοζόμενης τιμής πυκνότητας ρεύματος και συχνότητας παλμών.

Για τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ με εφαρμογή παλμικού ρεύματος, τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 , την αναλογία Sn-Ni και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, καταγράφηκαν για τις σύνθετες επικαλύψεις με συχνότητα $\nu=100\text{Hz}$, $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$ και $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$. Στην Εικόνα 6.13 παρουσιάζεται η μορφολογία των σύνθετων αυτών επικαλύψεων.



Εικόνα 6.13: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συχνότητα $\nu=100\text{Hz}$ και duty cycle 50%, από λουτρό με 30 g/L P25-TiO_2 σε μεγέθυνση: α,β,γ) $J=2 \text{ A dm}^{-2}$ και δ,ε,ζ) $J=5 \text{ A dm}^{-2}$

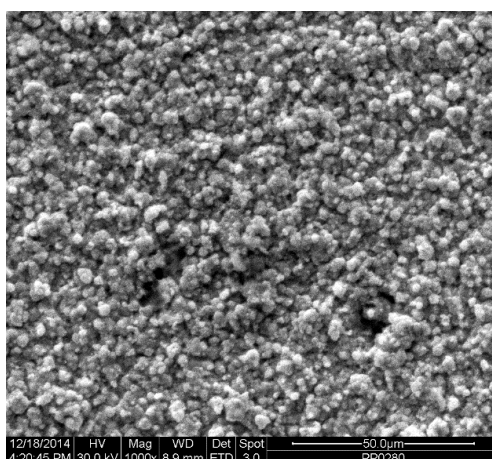
Αναλυτικότερα, για εφαρμογή παλμικού ρεύματος συχνότητας $\nu=100\text{Hz}$ και πυκνότητα ρεύματος ίση με $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$, η μορφολογία εμφανίζει σφαιροειδείς δομές με σχετική ομοιομορφία και κόκκους μεγέθους μέχρι περίπου $7\mu\text{m}$ (Εικόνα 6.13 α,β). Η βασική διαφορά με τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ είναι πως τα σωματίδια μεγαλύτερης κοκκομετρίας είναι περισσότερα, ενώ τα νεφελώματα (flakes) ακόμα και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση δεν είναι εμφανή (Εικόνα 6.13 γ). Η επιφάνεια φαίνεται πιο τραχιά, ενώ τα όρια των κόκκων είναι πιο ευδιάκριτα. Στην Εικόνα 6.13 δ,ε,ζ παρουσιάζεται η μορφολογία αποθεμάτων από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$. Δεν εντοπίζονται έντονες διαφορές μεταξύ των αποθεμάτων με την αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος. Ωστόσο στην περίπτωση της

σύνθετης επικάλυψης για $\nu=100\text{Hz}$ και $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ υπάρχουν περισσότερες «άδειες» περιοχές από σφαιροειδής δομές, με κατανομή από κόκκους μεγέθους μέχρι περίπου $5\mu\text{m}$. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην υψηλή ταχύτητα κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος λόγω της εφαρμογής υψηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος ίση με $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$, σε αντίθεση με τις μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Παρόλα αυτά, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών και στις δυο περιπτώσεις είναι το ίδιο (όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο).

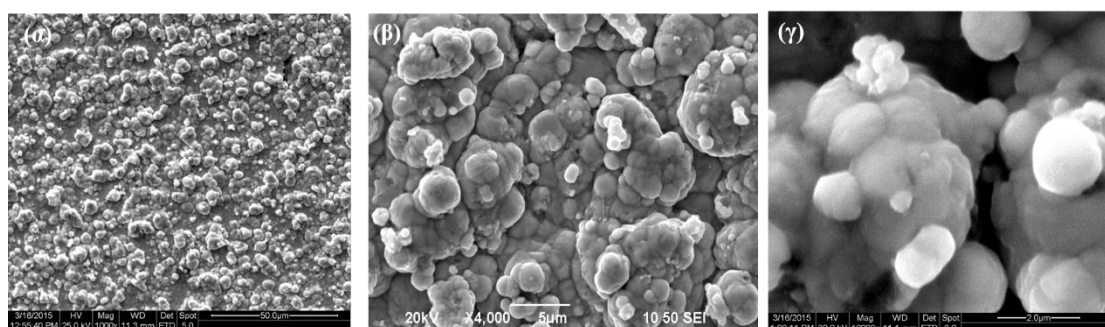
Για τις επικαλύψεις από λουτρό με $30 \text{ g/L Evonik TiO}_2$, οι τιμές τραχύτητας των επικαλύψεων κυμάνθηκαν από $0,23-0,26\mu\text{m}$, χωρίς μεγάλες διαφοροποιήσεις, ανεξαρτήτως της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος και συχνότητας παλμών. Η μικρότερη τιμή τραχύτητας μετρήθηκε για τη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε $J_p=2 \text{ A dm}^{-2}$ και συχνότητα $\nu=100\text{Hz}$ και είναι ίση με $Ra=0.23\pm 0.01\mu\text{m}$. Οι τιμές αυτές είναι σε συνάφεια με τα αποτελέσματα της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων επικαλύψεων που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

6.4.2. N,S TiO₂

Όσον αφορά τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO_2 , που παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος από λουτρό με 20 g/L N,S-TiO_2 , τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 , την αναλογία Sn-Ni στη μήτρα και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, καταγράφηκαν για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε $\nu=0,1\text{Hz}$ και $\nu=100\text{Hz}$ σε χαμηλή τιμή πυκνότητα ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$. Η μορφολογία των επικαλύψεων παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.14 και Εικόνα 6.15.



Εικόνα 6.16:Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συχνότητα παλμών $\nu=0,1\text{Hz}$, σε $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 20 g/L N,S-TiO₂.



Εικόνα 6.17:Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συχνότητα παλμών $\nu=100\text{Hz}$ σε $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 20 g/L N,S-TiO₂ σε μεγέθυνση(α) x 1000 (β) x4000 και (γ) x16000.

Η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους με διαφορετικά μεγέθη, ενώ η δημιουργία συσσωματωμάτων (μέγιστης διαμέτρου $\sim 5\mu\text{m}$) είναι εμφανής κατά μήκος της επιφάνειας. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5, η δημιουργία συσσωματωμάτων στην επιφάνεια της επικάλυψης συνδέεται με το ποσοστό ενσωμάτωσης του TiO₂. Ωστόσο, ενώ το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης με εφαρμογή παλμικού ρεύματος έφτασε το $\sim 3,91\text{wt.}\%$ N,S-TiO₂, η μορφολογία της επιφάνειας έχει πιο ομοιόμορφη κατανομή κόκκων και μικρότερου μεγέθους συσσωματώματα σε σύγκριση με το DC απόθεμα, που είχε ποσοστό ενσωμάτωσης μόλις $\sim 1,71\text{wt.}\%$ N,S-TiO₂ και συσσωματώματα που έφταναν διάμετρο μέχρι και $\sim 10\mu\text{m}$, (Εικόνα 5.21β). Επομένως, φαίνεται ότι και στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με σωματίδια N,S-TiO₂, η επίδραση του παλμικού ρεύματος επηρεάζει θετικά την πιο ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υλικού.

Η τιμή επιφανειακής τραχύτητας R_a για τις σύνθετες επικαλύψεις SnNi/N,S- TiO₂ που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα σε $J_p=1\text{A/dm}^2$ παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.10.

Πίνακας 6.10: Τραχύτητα (μm) των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ N,S-TiO₂.

Electrodeposition Conditions	Roughness (μm)
DC	1,33± 0.19
PC -0.1 Hz	0.54 ± 0.21
PC -100 Hz	0.48± 0.18

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι παρατηρείται σημαντική μείωση της επιφανειακής τραχύτητας των επικαλύψεων σε σχέση με αυτές που παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Όπως διαπιστώθηκε και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, βοηθά στην πιο ομοιόμορφη κατανομή και ενσωμάτωση των σωματιδίων N,S-TiO₂ στη μεταλλική μήτρα, οδηγώντας σε μειωμένες τιμές επιφανειακής τραχύτητας στις σύνθετες επικαλύψεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές επιφανειακής τραχύτητας των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/N,S- TiO₂ σε σύγκριση με τις τιμές τραχύτητας SnNi/Evonik TiO₂, παραμένουν διπλάσιες- παρόλη την εφαρμογή παλμικού ρεύματος- σαφώς εξαιτίας των διαφορετικών δομικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων N,S-TiO₂

Από τη συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων, αναδεικνύεται ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς στον μηχανισμό ηλεκτροαπόθεσης προκαλεί μεταβολή των δομικών χαρακτηριστικών των απλών και σύνθετων επικαλύψεων. Ο κατάλληλος συνδυασμός των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης καθώς και των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, οδηγεί σε σύνθετες επικαλύψεις με αυξημένα ποσοστά εγκλεισμού νανοσωματιδίων. Τέλος, γίνεται φανερό ότι η μελέτη της επίδρασης κάθε μιας από τις παραμέτρους του παλμικού ρεύματος είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης και τον έλεγχο της σύστασης, της δομής και κατ' επέκταση των μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

Γενικότερα, η μεταβολή των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων και η παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου επηρεάζουν τη δομή, το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων, τη μορφολογία και την επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων και αναμένεται να επηρεάσουν και τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Στο κεφάλαιο 7,8 και 9 γίνεται αναλυτική παρουσίαση των μηχανικών, φωτοεπαγόμενων και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των σύνθετων επικαλύψεων και συσχέτιση τους με τα παραπάνω χαρακτηριστικά όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό.

7. Μελέτη των ιδιοτήτων απλών και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂

Τα πειραματικά αποτελέσματα των Κεφαλαίων 5 και 6 έδειξαν ότι η μεταβολή των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων και η παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου επηρεάζουν τη δομή, το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων, τη μορφολογία και την επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων, τα οποία με τη σειρά τους αναμένεται να επηρεάσουν τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων.

Κατά συνέπεια, η συστηματική μελέτη της μεταβολής ορισμένων μηχανικών ιδιοτήτων σε συνάρτηση με τις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης και το ποσοστό εγκλεισμού των νανοσωματιδίων TiO₂, καθώς και ο συσχετισμός αυτών με τα δομικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων, της μικροσκληρότητας και της αντοχή στην τριβή ξηρής ολίσθησας των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂, που παρασκευάστηκαν τόσο με συνεχές, όσο και με παλμικό ρεύμα. Απλές επικαλύψεις Sn-Ni απουσία σωματιδίων στο λουτρό εξετάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες προκειμένου να διερευνηθεί η αμιγής επίδραση της παρουσίας των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου στη μήτρα στις μελετώμενες ιδιότητες.

7.1. Μικροσκληρότητα

7.1.1. Εισαγωγή

Στις θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να περιγράψουν την επίδραση της μικρο/νανο-δομής στη σκληρότητα οι πιο αντιπροσωπευτικές είναι:

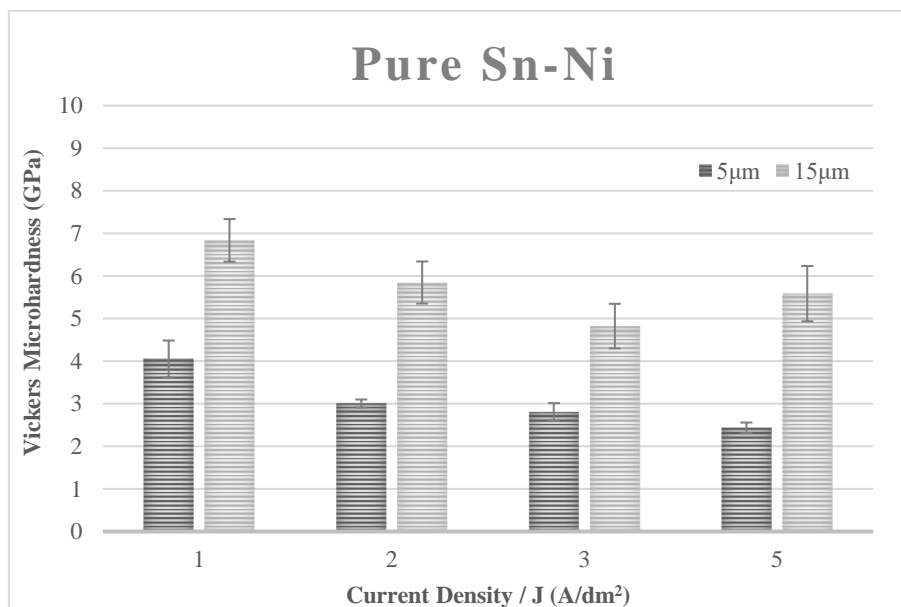
- (I) το μοντέλο *Hall-Petch* [113,114]: όσο το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μειώνεται, τόσο ο αριθμός των ατόμων στα όρια των κρυστάλλων αυξάνεται, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραγωγή υλικών με διαφορετικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα αυξημένες τιμές σκληρότητας, σε σύγκριση με αντίστοιχα υλικά της τάξης των μερικών εκατοντάδων μm .
- (II) το μοντέλο *πολλαπλών φάσεων*, όπου για τις σύνθετες επικαλύψεις επιμερίζεται σε μηχανισμούς σκλήρυνσης λόγω (α) διασποράς του ενισχυτικού μέσου για σωματίδια $<1\mu\text{m}$ (dispersion hardening effect), και (β) παρουσίας σκληρών σωματιδίων στη μήτρα, για σωματίδια $>1\mu\text{m}$ (particle induced hardening effect)[114].

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για τον συσχετισμό της ποσότητας των συναποτεθημένων σωματιδίων με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως η πυκνότητα ρεύματος και η ποσότητα των σωματιδίων TiO_2 στον ηλεκτρολύτη [17,18,22,52,53]. Ωστόσο, η συσχέτιση των δεδομένων με ποσοστά ενσωμάτωσης μη μεταλλικών σωματιδίων μπορεί να είναι λανθασμένη λόγω των συνεργατικών δράσεων που προκύπτουν από άλλους παράγοντες, όπως η τροποποιημένη μικροδομή του μετάλλου. Ως εκ τούτου, η σκληρότητα και η αντίσταση στη φθορά των επικαλύψεων θα αξιολογείται από την άποψη του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος, του ποσοστού % της συναπόθεσης των νανοσωματιδίων, της σύστασης της μήτρας και της κρυσταλλικής τους δομής.

7.1.2. Μικροσκληρότητα απλών επικαλύψεων Sn-Ni

Η ηλεκτροαπόθεση κραμάτων Ni-Sn παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Είναι ένα παράδειγμα κράματος με ιδιότητες διαφορετικές από τον μέσο όρο των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών του [22,44,115]. Στο διάγραμμα της Εικόνα 7.1 παρουσιάζονται οι τιμές μικροσκληρότητας για τα απλά

αποθέματα με πάχος 5μm και 15μm, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 7.1: Συσχέτιση μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για απλά αποθέματα Sn-Ni, πάχους 5 και 15μm, παρασκευασμένα με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

Από το διάγραμμα στην Εικόνα 7.1 φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει το πάχος του αποθέματος στη μικροσκληρότητα της επικάλυψης. Για όλα τα αποθέματα η μικροσκληρότητα αυξάνεται, με την αύξηση του πάχους του αποθέματος από 5μm σε 15μm. Η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας επιτυγχάνεται με επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J=1\text{A/dm}^2$, είναι ίση με $4,05\pm 0,1\text{GPa}$ και $6,8\pm 0,5\text{GPa}$ για επικάλυψη πάχους 5 και 15μm αντίστοιχα. ενώ αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί μείωση στη μικροσκληρότητα των απλών επικαλύψεων. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των απλών επικαλύψεων Sn-Ni κυμαίνεται περίπου στα $\sim 22\text{nm}$, επομένως δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ της μικροσκληρότητας με το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί μια μικρή αύξηση του ποσοστού Sn στην μεταλλική μήτρα που φτάνει $\sim 67\text{ wt.}\%$. Για το διμερές σύστημα Sn-Ni ο ρυθμός αναγωγής των ιόντων του κασσιτέρου γίνεται ταχύτερα σε σχέση με το νικέλιο με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του κασσιτέρου στη μεταλλική μήτρα [22,39,71]. Η μεταβολή στο ποσοστό του νικελίου-κασσιτέρου και η δημιουργία

οπών, ρωγμών ή αστοχιών στη δομή λόγω της μεγαλύτερης έκλυσης υδρογόνου σε μεγαλύτερες τιμές υπέρτασης (λόγω της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος), μπορούν να συσχετίζονται με την παρατηρούμενη μείωση της σκληρότητας με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος.

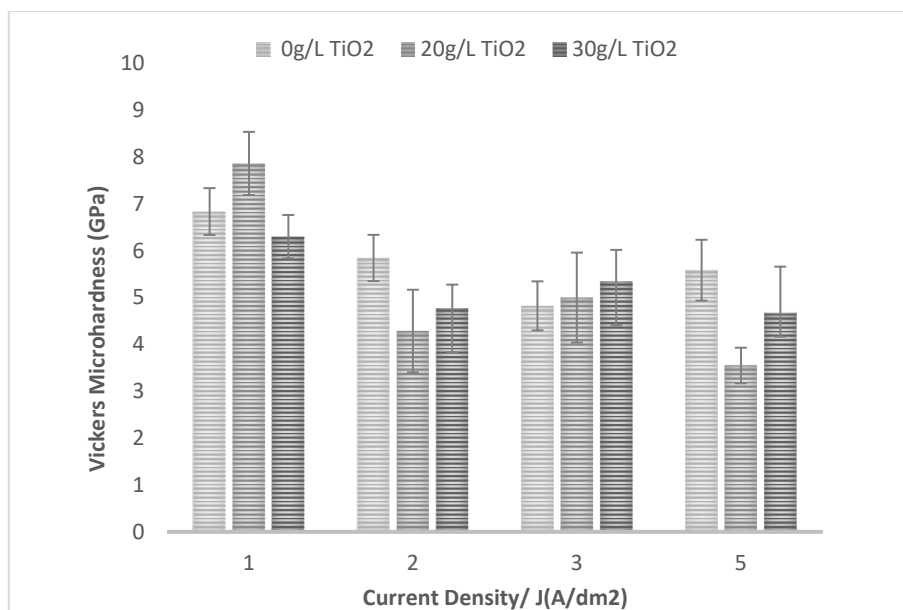
Επιπρόσθετα, στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων παρατηρείται διαφορά στην τιμή της μικροσκληρότητας μεταξύ του κέντρου και των άκρων των δοκιμίων, όπως αποτυπώνεται και από την τιμή της τυπικής απόκλισης. Η διακύμανση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στη διαφοροποίηση του πάχους του αποθέματος από το κέντρο προς τα άκρα, λόγω της διαφοράς των ροϊκών γραμμών του ρεύματος και της μεταφοράς φορτίου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης.

7.1.3. Μικροσκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂

A) Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος

Στην ενότητα αυτή γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις μικροσκληρότητας σε σύνθετες επικαλύψεις πάχους 15μm, που παρασκευάστηκαν από λουτρό με συγκέντρωση νανοσωματιδίων 20 και 30g/L Evonik TiO₂.

Στην Εικόνα 7.2 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα συσχέτισης μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος με τη χρήση συνεχούς ρεύματος, των σύνθετων επικαλύψεων πάχους 15μm, από λουτρό με 0g/L, 20g/L και 30g/L Evonik TiO₂.

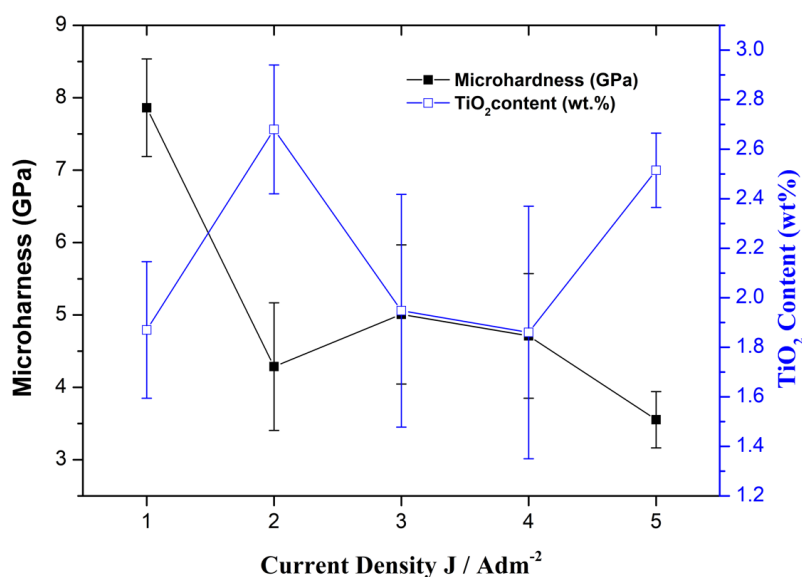


Εικόνα 7.2: Συγκριτικό διάγραμμα συσχέτισης μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος σύνθετων επικαλύψεων πάχους 15μm, παρασκευασμένων από λουτρό με 0g/L, 20g/L και 30g/L Evonik TiO₂ με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

Από τη σύγκριση των τιμών μικροσκληρότητας των απλών και των σύνθετων επικαλύψεων παρατηρείται ότι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Evonik TiO₂ στη μήτρα από λουτρό με 20g/L TiO₂, επιφέρει ουσιαστική αύξηση της μικροσκληρότητας σε σχέση με τις απλές αποθέσεις για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος $J=1 \text{ A/dm}^2$. Μεταξύ όλων των σύνθετων επικαλύψεων με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, η υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας λαμβάνεται για επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J=1 \text{ A/dm}^2$ και είναι ίση με $7,8 \pm 0,7 \text{ GPa}$, ενώ η μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας ήταν $3,55 \pm 0,4 \text{ GPa}$ για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος $J=5 \text{ A/dm}^2$ και στις δυο περιπτώσεις από λουτρό με 20g/L TiO₂.

Για τις σύνθετες αποθέσεις, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5, το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων τους αυξάνεται σε σχέση με τις απλές αποθέσεις -ενδεχομένως λόγω της διεύρυνσης των κρυσταλλιτών λόγω της ενσωμάτωσης των σωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα. Επομένως, η αύξηση της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων μπορεί να οφείλεται είτε: α) στην υψηλότερη τιμή σκληρότητας των νανοσωματιδίων, είτε β) στη συναπόθεση των νανοσωματιδίων εντός της μήτρας του υλικού.

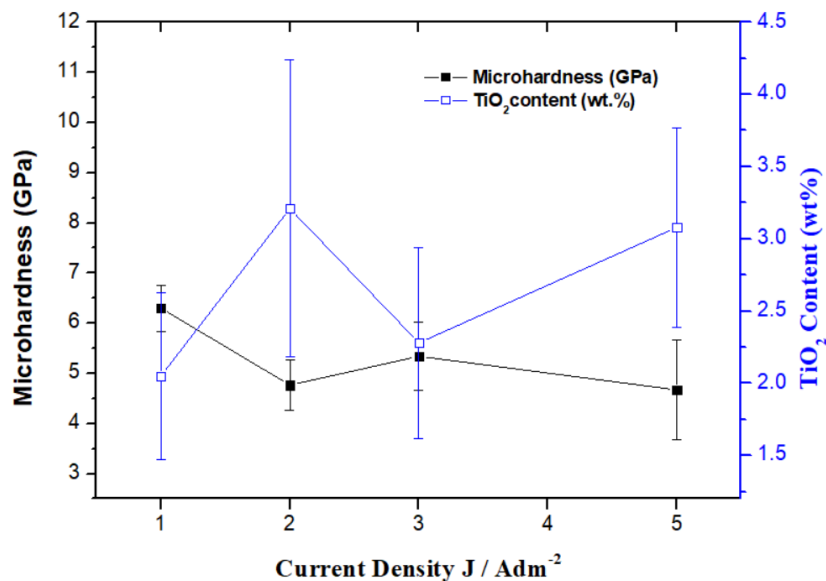
Στην Εικόνα 7.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα συσχέτισης μικροσκληρότητας - ποσοστού ενσωμάτωσης και πυκνότητας ρεύματος για σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 20 g L^{-1} Evonik TiO_2 , πάχους $15 \mu\text{m}$.



Εικόνα 7.3: Συσχέτιση μικροσκληρότητας – ποσοστού ενσωμάτωσης TiO_2 wt.% – πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα παρασκευασμένα από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO_2 με τη χρήση συνεχούς ρεύματος – πάχος επικάλυψης $15 \mu\text{m}$.

Για τις σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 20 g/L TiO_2 με επιβολή πυκνότητας ρεύματος $J=2$ και 5 A/dm^2 , όπου το ποσοστό ενσωμάτωσης φτάνει τη μέγιστη τιμή, η τιμή της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων μειώνεται σημαντικά. Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων, η εφαρμογή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J=1 \text{ A/dm}^2$ που συνδέεται με χαμηλότερο ρυθμό απόθεσης, ενδέχεται να έχει ως αποτέλεσμα την πιο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα. Αυτή η ομοιόμορφη κατανομή συμβάλει στην αύξηση της σκληρότητας, πιθανόν μέσω του μηχανισμού σκλήρυνσης λόγω διασποράς [116].

Στην Εικόνα 7.4 παρουσιάζεται η συσχέτιση της μικροσκληρότητας με το ποσοστό ενσωμάτωσης για πυκνότητα ρεύματος από $J=1$ έως 5 A/dm^2 για σύνθετα αποθέματα παρασκευασμένα από λουτρό με 30 g/L Evonik TiO_2 και τη χρήση συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 7.4: Συσχέτιση μικροσκληρότητας –ποσοστού ενσωμάτωσης TiO₂ wt.%- πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα παρασκευασμένα από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂ με τη χρήση συνεχούς ρεύματος – πάχος επικάλυψης 15μm.

Από τη συσχέτιση του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiO₂ με τη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂, φαίνεται ότι η παρουσία μεγάλης ποσότητας σωματιδίων στο λουτρό -που στην προκειμένη συνοδεύεται και από αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα- προκαλεί μείωση της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων. Η μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας λαμβάνεται για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm², ίση με 6,3 ± 0,9GPa.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι σε αυτού του τύπου τις σύνθετες επικαλύψεις, οι αυξημένες ποσότητες ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TiO₂ ενδέχεται να μην καταναίμονται ομοιόμορφα στη μήτρα, έτσι ώστε να παρέχουν σκλήρυνση μέσω της διασποράς τους, και επομένως να βελτιώσουν τη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων. Από τα παραπάνω και από τα ευρήματα του Κεφαλαίου 5 σχετικά με τη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων, συμπεραίνεται ότι η αύξηση της ενσωμάτωσης TiO₂ στη μήτρα οδηγεί σε αυξημένη συσσώματωση νανοσωματιδίων και μεταβολή της αναλογίας Sn-Ni, η οποία θα μπορούσε να συνδεθεί με τη μείωση της σκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων [117].

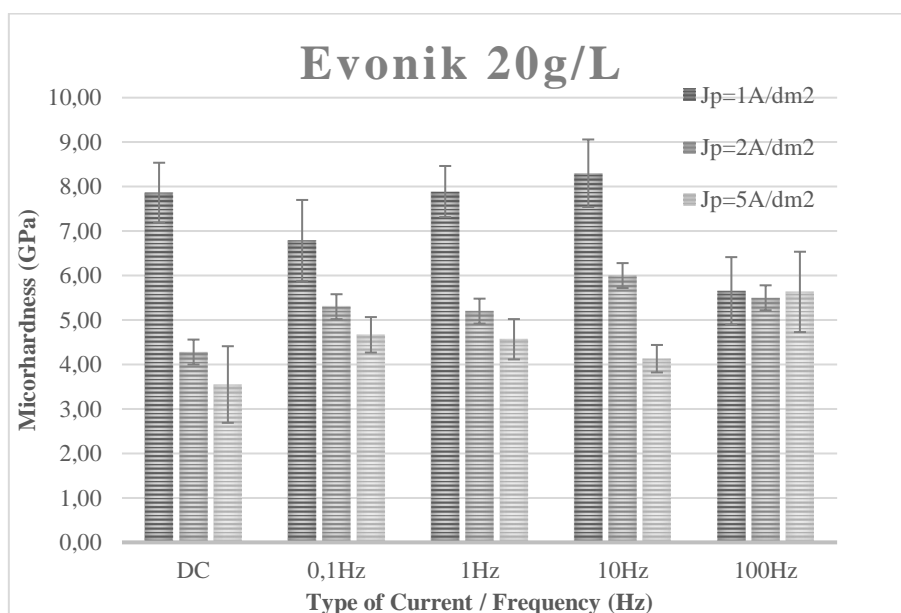
Η μείωση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων (παχους 15μm) σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις μπορεί να αποδοθεί στην τροποποίηση στη σύσταση της μήτρας του κράματος, η οποία αποδεικνύεται από την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sn, αλλά και στη δομική της τροποποίηση όπως η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών που υποστηρίζεται από τα δεδομένα XRD (βλ. Κεφάλαιο 5). Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, όλες οι σύνθετες επικαλύψεις, ανεξάρτητα από τις συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης (πυκνότητα ρεύματος και συγκέντρωση σωματιδίων στο λουτρό), έδειξαν σημαντική ανάπτυξη κόκκων που θα μπορούσε να οδηγήσει σε μειωμένες τιμές σκληρότητας σε σύγκριση με αυτές της απλής επικάλυψης, σύμφωνα με τη θεωρία Hall-Petch. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όχι μόνο το ποσοστό των σωματιδίων στη μήτρα, αλλά και ο βαθμός διασποράς τους, καθώς και η συνοχή τους με τη μήτρα, παίζει κρίσιμο ρόλο στις τιμές σκληρότητας [60]. Ως εκ τούτου, φαίνεται ότι για αυτού του είδους τις σύνθετες επικαλύψεις, τα ενσωματωμένα σωματίδια δεν κατανέμονται επαρκώς ομοιόμορφα στη μήτρα, για να επιτρέψουν την αποτελεσματική παρεμπόδιση της διάδοσης των διαταραχών και να προκαλέσουν την επιθυμητή σκλήρυνση της επικάλυψης μέσω της διασποράς τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ένας αυξημένος αριθμός σωματιδίων να αποτίθενται ως συσσωματώματα, προκαλώντας έτσι τη μείωση των αντίστοιχων τιμών σκληρότητας. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρόμοια συμπεριφορά αναφέρθηκε σε ενσωματωμένα σωματίδια TiO_2 σε επικαλύψεις μήτρας κράματος Cu-Sn-Zn [77] και Sn-Co [118], όπου αυξημένη ποσότητα σωματιδίων TiO_2 συνοδεύτηκε από μια ελαφρά μείωση της σκληρότητας.

B) Σε συνθήκες Παλμικού Ρεύματος

Σε συνέχεια των μετρήσεων μικροσκληρότητας, μελετήθηκαν και οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος. Όπως αποτυπώθηκε στο 6ο Κεφάλαιο, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος κατά την παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων, διαταράσσει έντονα τα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης χημικών ειδών στην περιοχή του καθόδου, επηρεάζοντας άμεσα την σύσταση και τα δομικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται στην περίπτωση της παρασκευής σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Sn-Ni/ TiO_2 , των οποίων η δομή εξαρτάται επιπλέον από την παρουσία και το ποσοστό εγκλεισμού των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

Γενικότερα, οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων φαίνεται να εξαρτώνται από τις παραμέτρους του παλμικού ρεύματος (πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, duty cycle, συχνότητα εφαρμοζόμενων παλμών), καθώς επίσης και από το είδος και τη συγκέντρωση του ενισχυτικού μέσου [53,119,120]. Με τροποποίηση των παραμέτρων αυτών επιτυγχάνεται η παραγωγή αποθεμάτων με διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά, και κατ' επέκταση με διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν μελέτες που να αφορούν στη διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων Sn-Ni/TiO₂, ως συνάρτηση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος [71,73].

Στο διάγραμμα της Εικόνα 7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων μικροσκληρότητας για επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 και 30 g/L Evonik TiO₂ για μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος ίση με $J_p = 1, 2$ και 5 A dm^{-2} . Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται στα διαγράμματα και οι τιμές μικροσκληρότητας των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για αντίστοιχες τιμές πυκνότητας ρεύματος $J = 1, 2$ και 5 A dm^{-2} . Το πάχος των επικαλύψεων που μελετήθηκαν ήταν $\sim 15 \mu\text{m}$.



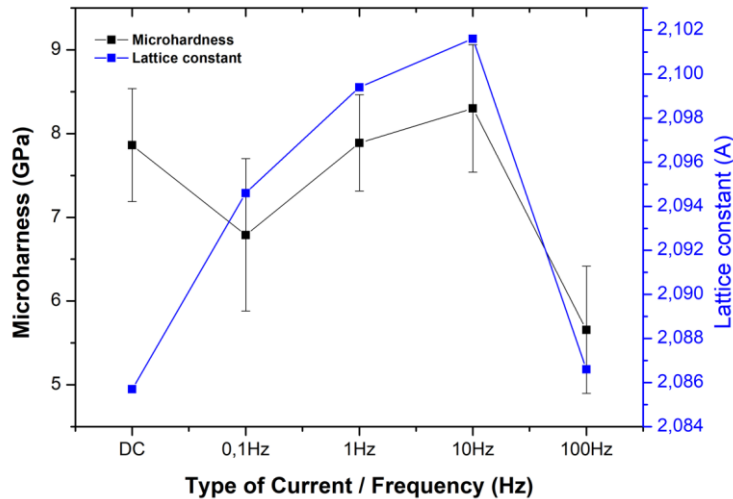
Εικόνα 7.5: Συσχέτιση μικροσκληρότητας – συχνότητας παλμών των σύνθετων επικαλύψεων (πάχους 15μm) παρασκευασμένων από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ για διάφορες πυκνότητες ρεύματος. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε αντίστοιχες συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g L^{-1} Evonik TiO_2 , η επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$ φαίνεται ότι συνοδεύεται από μικρή βελτίωση στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων σε σχέση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Ωστόσο, τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$ παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας - ανεξαρτήτως του ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα- σε σχέση με τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε πυκνότητας ρεύματος $J_p = 2-5 \text{ A dm}^{-2}$. Η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας σημειώθηκε για το δείγμα που παρασκευάστηκε σε $\nu = 10 \text{ Hz}$ ($8.3 \pm 0.76 \text{ GPa}$).

Για πυκνότητα ρεύματος $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$, η επιβολή παλμικού ρεύματος και ιδιαίτερα της συχνότητας παλμών $\nu = 0,1 \text{ Hz}$ και $\nu = 100 \text{ Hz}$ προκαλεί αύξηση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων ανεξαρτήτως του ποσοστού νανοσωματιδίων που είναι ενσωματωμένα στη μεταλλική μήτρα.

Για υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$, η επιβολή παλμικού ρεύματος και ιδιαίτερα συχνότητας παλμών $\nu = 0,1 \text{ Hz}$ και $\nu = 100 \text{ Hz}$ συνοδεύεται από αύξηση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων. Η χαμηλότερη τιμή μικροσκληρότητας καταγράφηκε για $\nu = 10 \text{ Hz}$ ($4.13 \pm 0.31 \text{ GPa}$).

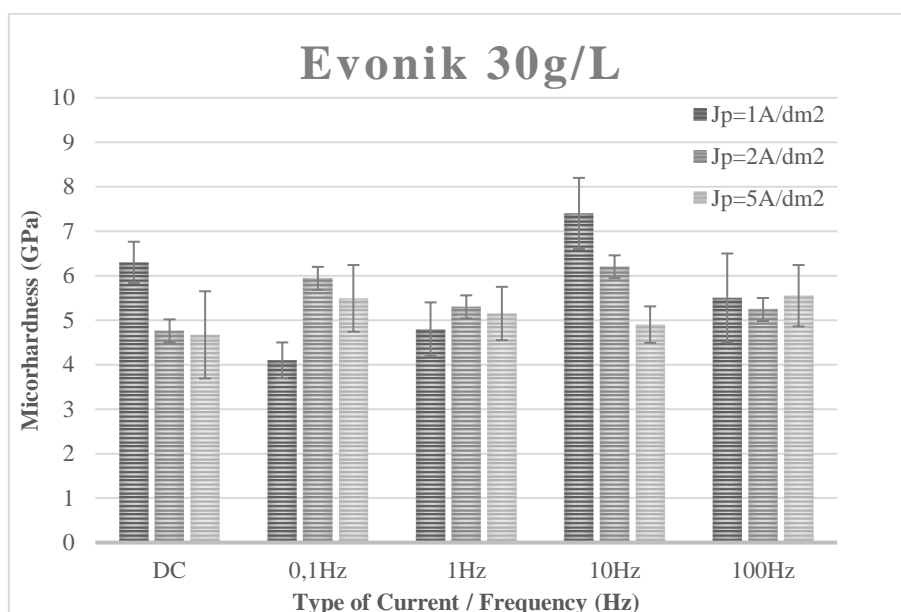
Για τις σύνθετες επικαλύψεις που καταγράφηκαν οι μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας υπό την επιβολή παλμικού ρεύματος για $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$, έγινε μια προσπάθεια συσχέτισης των δομικών τους χαρακτηριστικών με τις τιμές μικροσκληρότητας και την επιβολή διαφορετικής τιμής συχνότητας παλμών (Εικόνα 7.6).



Εικόνα 7.6: Συσχέτιση της μικροσκληρότητας-πλεγματικών αποστάσεων των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L TiO₂ ως συνάρτηση της παλμικής συχνότητας για J_p= 1 A/dm².

Από την Εικόνα 7.6 φαίνεται ότι η αύξηση της συχνότητας του παλμού από ν=0,1 Hz σε 10 Hz προκαλεί και αύξηση των πλεγματικών αποστάσεων, όσο και αύξηση της μικροσκληρότητας. Η επικάλυψη με την υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας έχει και την υψηλότερη σταθερά πλέγματος (ν=10Hz). Πρέπει να σημειωθεί ότι το απόθεμα με το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ (ν=0,1 Hz) μεταξύ αυτών που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος δεν εμφάνισε ενισχυμένη τιμή μικροσκληρότητας. Η παραπάνω συσχέτιση αποκαλύπτει ότι σε αυτού του είδους τις σύνθετες επικαλύψεις, ο μηχανισμός σκλήρυνσης επηρεάζεται περισσότερο από τα δομικά χαρακτηριστικά της μήτρας παρά από την ποσότητα των ενσωματωμένων σωματιδίων τιτανίας και/ή την αντίστοιχη ομοιόμορφη διασπορά τους εντός της μήτρας. Επιπλέον, η παραπάνω ερμηνεία υποστηρίζεται και από το γεγονός πως η αύξηση της συχνότητας των παλμών, η οποία οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας σε Sn, συνοδεύεται και από αύξηση της σταθεράς του πλέγματος με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας. Για υψηλή συχνότητα ν=100Hz, παρατηρείται μείωση της σταθεράς του πλέγματος και σημαντική πτώση της μικροσκληρότητας. Η εφαρμογή υψηλότερης συχνότητας παλμών μειώνει σημαντικά τον χρόνο χαλάρωσης (ms), και είναι πιθανό κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης να δημιουργούνται τάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα που οδηγούν στη μείωση της μικροσκληρότητας της σύνθετης επικάλυψης [121].

Στην Εικόνα 7.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα από λουτρό με 30 g L^{-1} Evonik TiO_2 , (πάχος επικαλύψεων $15 \mu\text{m}$).



Εικόνα 7.7: Διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα πάχους $15 \mu\text{m}$, παρασκευασμένα από λουτρό με α) 20 g/L και β) 30 g/L Evonik TiO_2 , με τη χρήση παλμικού ρεύματος.

Παρατηρείται ότι για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30 g L^{-1} Evonik TiO_2 , η επιβολή παλμικού ρεύματος προκαλεί εν γένει μείωση της μικροσκληρότητας για χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος $J_p=1 \text{ A/dm}^2$, με εξαίρεση γτη συχνότητα $\nu=10 \text{ Hz}$. Ωστόσο, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε $J_p=2$ και 5 A/dm^2 , καταγράφεται βελτίωση στην τιμή της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων σε σχέση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Για $J_p=1-2 \text{ A/dm}^2$ η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας καταγράφεται για $\nu=10 \text{ Hz}$, ενώ στη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος $J_p=5 \text{ A/dm}^2$ η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος καταγράφεται για $\nu=0,1 \text{ Hz}$ και $\nu=100 \text{ Hz}$.

Από τα παραπάνω φαίνεται πως με την εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $J_p=1-2 \text{ A/dm}^2$ και με επιβολή συχνότητας παλμών $\nu=10 \text{ Hz}$, ευνοείται η αύξηση της μικροσκληρότητας στο σύνθετο απόθεμα, όπως και στην περίπτωση χρήσης λουτρού με 20 g L^{-1} Evonik. Η επιβολή αυτών των συνθηκών πόλωσης όπου $t_{\text{on}}=t_{\text{off}}=0.05 \text{ sec}$, φαίνεται πως μεταβάλουν με τέτοιο τρόπο το κρυσταλλικό πλέγμα των σύνθετων

αποθεμάτων και οδηγούν στην σκλήρυνση της σύνθετης επικάλυψης. Η μελέτη των δοκιμίων με την χρήση μικροσκοπίας TEM καθώς και η μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας μέσω της τεχνικής νανο-σκληρομέτρησης θα ενίσχυε ή θα έριχνε περισσότερο φως στην ερμηνεία των προαναφερόμενων αποτελεσμάτων. Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι για μεγάλες τιμές της πυκνότητας ρεύματος όπου $J_p=5 \text{ A/dm}^2$, η αύξηση της επιβαλλόμενης συχνότητας από $\nu=0,1\text{Hz}$ (όπου παρουσιάζεται το μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων) σε 100Hz (καταγράφηκε το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων) *δεν επηρεάζει* ουσιαστικά την τιμή της μικροσκληρότητας. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος με υψηλότερους ρυθμούς απόθεσης -λόγω της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος- και χαμηλής συχνότητας παλμών όπου $t_{on}=t_{off}=5\text{sec}$, πιθανότατα ενισχύει την πιο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων εντός της μήτρας σε αντίθεση με την αύξηση της συγκέντρωσής τους στο απόθεμα. Η αύξηση της συχνότητας $\nu=100\text{Hz}$, φαίνεται πως έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των σωματιδίων στη μήτρα, που ενδεχομένως οδηγεί σε συσσωματώματα και έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή αύξηση της μικροσκληρότητας των επιφανειών.

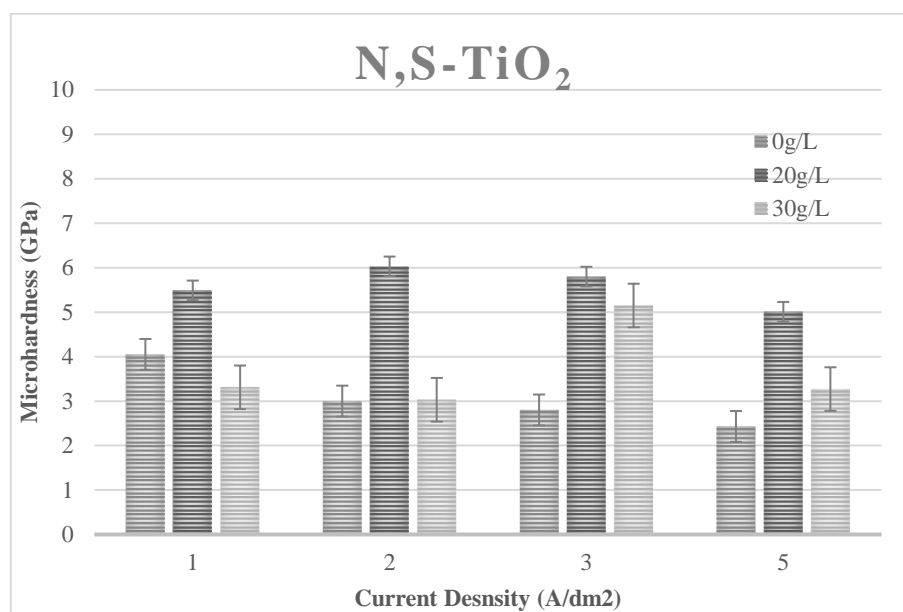
*Συνολικά λοιπόν, συμπεραίνεται ότι τόσο η συχνότητα των επιβαλλόμενων παλμών, όσο και η παρουσία των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni επηρεάζουν την τιμή της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων, **πιθανότατα μέσω ενός συνεργατικού μηχανισμού**. Χαρακτηριστικά, η εφαρμογή της συχνότητας παλμών φαίνεται ότι επηρεάζει τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων:*

(α) προκαλώντας αλλαγές στα δομικά χαρακτηριστικά των επικαλύψεων (τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης, μεταβολή των παραμέτρων του κρυσταλλικού πλέγματος, μέγεθος κρυσταλλιτών), και (β) καθορίζοντας το ποσοστό των νανοσωματιδίων που εγκλείονται στη μήτρα, το οποίο έμμεσα επηρεάζει τη μικροδομή των επικαλύψεων και κατ' επέκταση την τιμή μικροσκληρότητά τους.

7.1.4. Μικροσκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S TiO_2

A) Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος

Στην Εικόνα 7.8 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετες επικαλύψεις (πάχους 5μm) που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα από λουτρό με 0, 20 και 30 g L⁻¹ N,S- TiO₂.



Εικόνα 7.8: Συγκριτικό διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα πάχους 5μm, παρασκευασμένα από λουτρό με 20g/L N,S TiO₂, με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

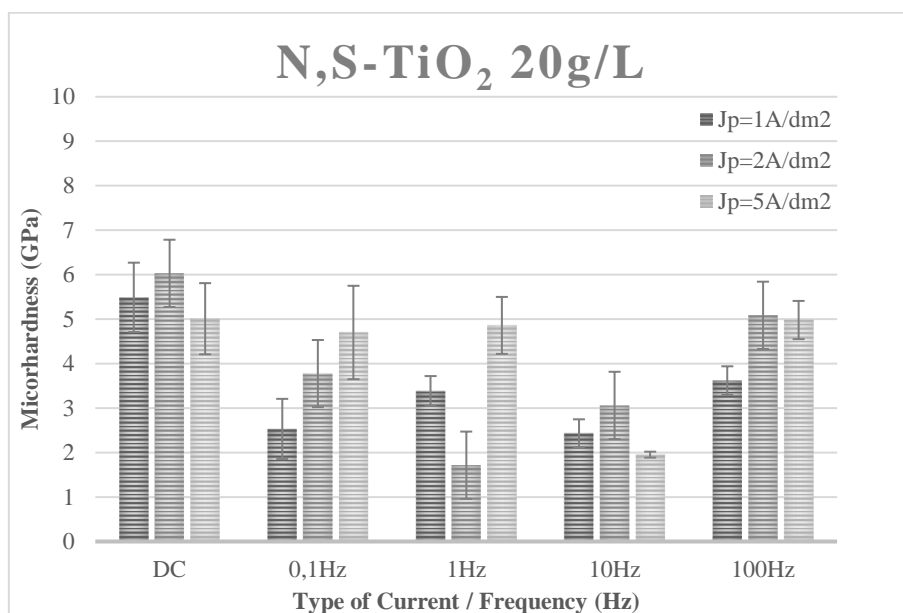
Για τις σύνθετες επικαλύψεις με N,S- TiO₂, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης, καθώς και η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας επιτυγχάνεται για $J=2 \text{ A dm}^{-2}$ από λουτρό με 20 g/L N,S- TiO₂, και είναι ίση με $6,03 \pm 0,88 \text{ GPa}$.

Για συνθήκες συνεχούς ρεύματος η προσθήκη 20 g/L σωματιδίων N,S TiO₂ στο λουτρό και κατ'επέκταση στη μήτρα των επικαλύψεων, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας σε σχέση με τα απλά αποθέματα για όλες τις επιβαλλόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος (Εικόνα 7.8). Παρόλη τη σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων αποθεμάτων σε σχέση με τις απλές αποθέσεις, παρατηρείται ότι η επίδραση των σωματιδίων N,S-TiO₂ προκαλεί ενίσχυση της αντοχής της μήτρας Sn-Ni. Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτή η συμπεριφορά δεν καταγράφηκε στην περίπτωση των νανοσωματιδίων Evonik TiO₂, καταδεικνύοντας πόσο σημαντικό ρόλο παίζει ο τύπος των σωματιδίων στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

Ωστόσο, η αύξηση σε 30 g L^{-1} N,S TiO_2 στο λουτρό- και στην κραματική μήτρα-οδηγεί σε μείωση της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων σε σχέση με τα αποθέματα από λουτρό με 20 g/L N,S- TiO_2 για όλες τις επιβαλλόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων με Evonik TiO_2 , ο αυξημένος αριθμός σωματιδίων αποτίθενται ως συσσωματώματα με αποτέλεσμα τη μείωση των αντίστοιχων τιμών σκληρότητας.

B) Σε συνθήκες παλμικού ρεύματος

Για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g L^{-1} N,S- TiO_2 , η επιβολή παλμικού ρεύματος *δεν προκαλεί βελτίωση* στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων σε σχέση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος (Εικόνα 7.9).



Εικόνα 7.9: Διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα πάχους $5 \mu\text{m}$, παρασκευασμένα από λουτρό με 20 g/L N,S TiO_2 , με τη χρήση παλμικού ρεύματος.

Για χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$, η επιβολή παλμικού ρεύματος τόσο μικρής συχνότητας παλμών $\nu = 0,1 \text{ Hz}$ όσο και μεγάλης $\nu = 100 \text{ Hz}$, προκαλεί μείωση της μικροσκληρότητας σε σχέση με τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων N,S- TiO_2 από $1,78 \text{ wt.}\%$ -για το δείγμα που παρασκευάστηκε από συνεχές ρεύμα- εκτοξεύθηκε σε $3,81 \text{ wt.}\%$ και $3,91 \text{ wt.}\%$ για παλμική συχνότητα $\nu = 0,1 \text{ Hz}$ και $\nu = 100 \text{ Hz}$,

αντίστοιχα. Είναι πιθανό ότι ο αυξημένος αριθμός σωματιδίων στο απόθεμα να δημιουργεί συσσωματώματα, με αποτέλεσμα τη μείωση των αντίστοιχων τιμών σκληρότητας. Από την άλλη για πυκνότητα ρεύματος $J_p = 2-5 \text{ A dm}^{-2}$ παρατηρείται ότι η επιβολή παλμών τόσο χαμηλής όσο και υψηλής συχνότητας *δεν προκαλεί αύξηση* στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων. Ωστόσο η παρατηρούμενη μείωση δεν συνδέεται με τη μεταβολή του αριθμού των σωματιδίων στο απόθεμα, καθώς οι τιμές των ποσοστών ενσωμάτωσης δεν διαφοροποιούνται σημαντικά από το δείγμα που παρασκευάστηκε σε συνεχές ρεύμα από αυτά που παρασκευάστηκαν σε παλμικό ρεύμα. επίσης, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος προκαλεί μείωση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα, σε αντίθεση με αυτές που παρασκευάστηκαν με παλμικό ρεύμα από λουτρό με Evonik TiO_2 . Επομένως η μείωση στη μικροσκληρότητα δεν θα μπορούσε να συσχετιστεί με την διεύρυνση (μεγέθυνση) των κρυσταλλιτών.

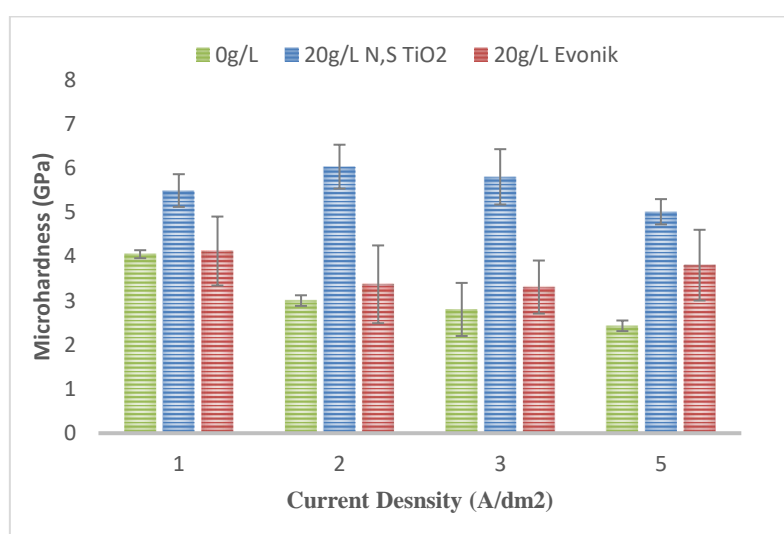
Ωστόσο, είναι γνωστό ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, διάφορες διεργασίες όπως η προσρόφηση και η ενσωμάτωση προσθέτων, πιθανές παρασιτικές δράσεις που οδηγούν σε εγκλείσματα ακαθαρσιών, μπορεί να προκαλέσουν αύξηση των υπολειπόμενων τάσεων [121]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO_2 στη νανο-κρυσταλλική μήτρα θα μπορούσε να συσχετιστεί με την τροποποίηση των υπολειπόμενων τάσεων, η οποία μπορεί στη συνέχεια να επηρεάσει την αντοχή των σύνθετων επικαλύψεων [122,123]

7.1.5. Σύγκριση Μικροσκληρότητας με βάση τον τύπο TiO₂

Από τα παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 7.3 και Εικόνα 7.4) για την σκόνη Evonik προκύπτει ότι η ποσότητα των νανοσωματιδίων TiO₂ στο λουτρό -και κατ' επέκταση στο απόθεμα- δρα ως η **πιο κρίσιμη** παράμετρος ηλεκτρόλυσης για τον καθορισμό της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων, έναντι της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος: *Αύξηση των σωματιδίων στο απόθεμα συνοδεύεται με μείωση της μικροσκληρότητας.*

Για την σκόνη N,S-TiO₂ προκύπτει ότι η τιμή της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος δρα ως η **πιο κρίσιμη** παράμετρος έναντι της ποσότητας των σωματιδίων στο λουτρό -και κατ' επέκταση στο απόθεμα- για τον καθορισμό της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων. *Τα βέλτιστα αποτελέσματα μικροσκληρότητας σημειώνονται για ενδιάμεσες πυκνότητες ρεύματος 2-3 A/dm².*

Για τη μελέτη της επίδρασης στην μικροσκληρότητα **του τύπου των σωματιδίων** στη μεταλλική μήτρα Sn-Ni, έγινε σύγκριση των τιμών μικροσκληρότητας σύνθετων επικαλύψεων με ίδιο πάχος επικάλυψης ίσο με ~5μm, από λουτρό με 20 g L⁻¹ Evonik TiO₂ και 20 g L⁻¹ N,S TiO₂ αντίστοιχα. Δεδομένου ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος περιπλέκει τις παραμέτρους που παίζουν ρόλο στην σκληρυνση των αποθεμάτων, η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Στην Εικόνα 7.10, παρουσιάζεται επίδραση του τύπου των σωματιδίων TiO₂ στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ πάχους 5μm, με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 7.10: Επίδραση του τύπου των σωματιδίων TiO₂ στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ πάχους 5μm, με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.

Τα δεδομένα δείχνουν ότι: τα σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/N,S-TiO₂ στο σύνολό τους παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας σε σύγκριση τόσο με τα απλά αποθέματα Sn-Ni, αλλά και με τα σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/Evonik-TiO₂ που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ανεξάρτητα από το ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα.

Όταν συγκρίνονται αποθέματα που προέρχονται από λουτρό με την ίδια συγκέντρωση σωματιδίων αλλά διαφορετικό τύπο σωματιδίων, τότε φαίνεται πως ο παράγοντας εκείνος που καθορίζει τη μικροσκληρότητα είναι ο τύπος των σωματιδίων, ανεξαρτήτου ποσοστού ενσωμάτωσης και επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος. Επομένως προκύπτει ότι στην περίπτωση των σωματιδίων N,S TiO₂, η ενίσχυση της μικροσκληρότητας προκύπτει λόγω του ενισχυτικού μέσου, και μάλιστα μέσω ενός μηχανισμού σκλήρυνσης λόγω διασποράς σωματιδίων. Στο συγκεκριμένο σύστημα φαίνεται ότι το είδος των σωματιδίων κυριαρχεί -και σε μικρότερο βαθμό το ποσοστό και η διασπορά των σωματιδίων στη μήτρα- και τείνει να καθορίσει τις τιμές της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων.

Συνολικά, από τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της διατριβής αναδεικνύεται ότι είναι κρίσιμο να λαμβάνεται υπόψη ο τύπος των σωματιδίων, τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, που λειτουργούν ως ενισχυτικό μέσο στην παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων, προκειμένου να προσδιορισθεί εάν υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των σωματιδίων και της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων.

7.2. Τριβολογική μελέτη

7.2.1. Εισαγωγή

Η τριβολογική συμπεριφορά ενός μεταλλικού υλικού εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του μετάλλου, αλλά και από το σύνολο των χαρακτηριστικών του τριβοσυστήματος. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το μέγεθος, το ποσοστό και η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα επηρεάζουν την τριβολογική συμπεριφορά μιας σύνθετης επικάλυψης [124]

Επομένως, ο εγκλεισμός των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα, που αποτελεί αντικείμενο μελέτης αυτής της διατριβής, καθώς και η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, αναμένονται να επηρεάσουν την τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων.

Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζεται η τριβολογική μελέτη του συστήματος Sn-Ni/ TiO_2 συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Sn-Ni. . Οι πειραματικές μετρήσεις σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή CSEM, τύπου ball-on-disc, και διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια. Η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ξηρής ολίσθησης ($\text{cof} = \mu$) καταγράφηκε ως συνάρτηση του αριθμού των γύρων ολίσθησης.

Επιπλέον, μελετήθηκαν τα ίχνη φθοράς που δημιουργήθηκαν λόγω της τριβής ολίσθησης στην επιφάνεια των αποθεμάτων με την τεχνική SEM και Optical Profilometer. Σημειώνεται ότι, το πλάτος της πίστας τριβής κάθε αποθέματος που παρουσιάζεται στις μικροφωτογραφίες SEM είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου της μορφολογίας του ίχνους φθοράς σε όλη την περίμετρο της πίστας τριβής. Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκε σε καμία από τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν «αποκάλυψη» του υποστρώματος ή αποκόλληση της επικάλυψης από το υπόστρωμα.

Στόχος της μελέτης ήταν η μελέτη της επίδρασης της ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα, καθώς και ο τύπος του επιβαλλόμενου ρεύματος (παλμικό ή συνεχές ρεύμα) ως προς τη μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης και του συντελεστή όγκου φθοράς των μελετώμενων επικαλύψεων.

7.2.2. Αξιολόγηση της τριβής ολίσθησης και του όγκου φθοράς των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂

Σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/Evonik TiO₂ παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος από λουτρό με 20 και 30g/L Evonik TiO₂ και υποβλήθηκαν σε μια σειρά από τριβολογικές δοκιμές. Το πάχος των επικαλύψεων ήταν 15μm.

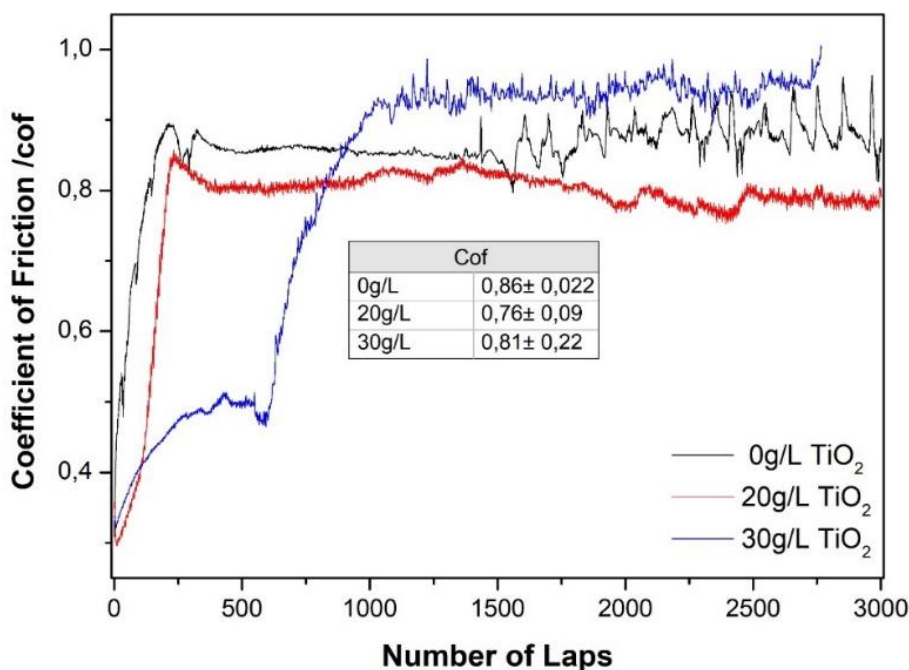
Οι τριβολογικές ιδιότητες αξιολογήθηκαν για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L TiO₂ και παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν τα δείγματα, DC: J=1A/dm² και παλμικού ρεύματος, PC: ν=10Hz, J_p=1A/dm² το οποίο παρουσίασε και το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂.

Επίσης έγινε μελέτη και για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30g/L TiO₂ και παρουσίασαν την υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC: J=1A/dm²). Για τα σύνθετα απόθεμα που παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος και έδειξαν τις μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας, η τριβολογική μελέτη δεν κατέστη εφικτή καθώς τα σύνθετα αποθέματα μετά από τους πρώτους κιόλας κύκλους φόρτισης άρχισαν να ξεφλουδίζουν και να αποκολλούνται οι επικαλύψεις από το υπόστρωμα ορείχαλκου. Έτσι η μελέτη έγινε μόνο για την σύνθετη επιφάνεια παρασκευασμένη σε συνεχές ρεύμα. Στον Πίνακα 7.1 εμφανίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των υπο εξέταση απλών και σύνθετων επιφανειών.

Πίνακας 7.1: Κύρια χαρακτηριστικά απλών και σύνθετων επιφανειών Sn-Ni/ Evonik TiO₂ που υπέστη τριβολογική μελέτη.

A/A δείγματος	Συγκέντρωση TiO ₂ (g/L)	Τύπος Ρεύματος	J _p (A/dm ²)	TiO ₂ (wt.%)	D (nm)	HV (GPa)
I	0	DC	1	0	23	6,83± 0,49
II	20	DC	1	1,87±0,28	36	7,86 ± 0,67
III	30	DC	1	2,05±0,58	36	6,30 ± 0,46
IV	20	0,1Hz	1	2,56 ±0,1	32	7,41 ±1,7
V	20	10Hz	1	2,14±0,17	32	6,00 ±0,9

Στο διάγραμμα της Εικόνα 7.11 απεικονίζεται το συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του συντελεστή τριβής ολίσθησης για απλά και σύνθετα αποθέματα παρασκευασμένα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για πυκνότητα ρεύματος $J=1 \text{ A/dm}^2$, αυξανόμενου του φορτίου των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό από 0 σε 30g/L (και κατ'επέκταση στην επικάλυψη).

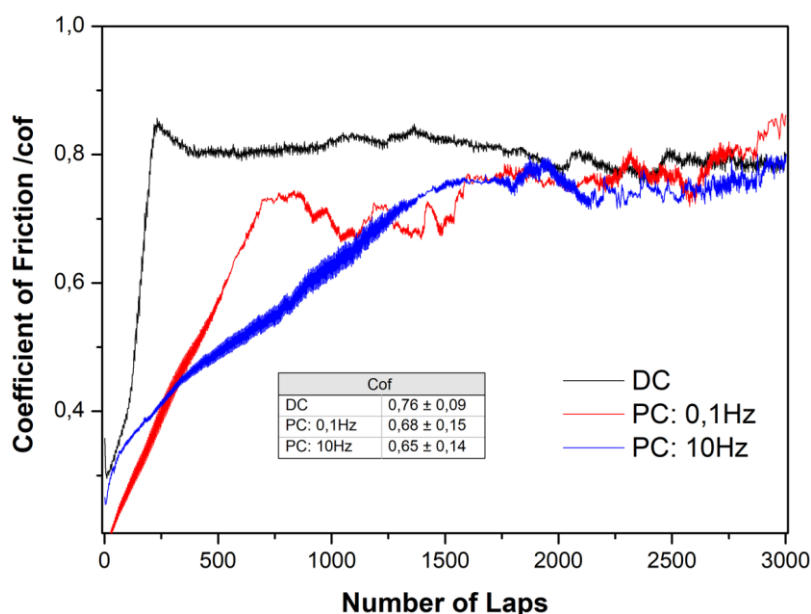


Εικόνα 7.11: Εξέλιξη της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2 συναρτήσει της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων Evonik TiO_2 στο λουτρό 0 g/L, 20g/L και 30g/L, παρασκευασμένα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για $J=1 \text{ A dm}^{-2}$.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, κατά τους πρώτους κύκλους ολίσθησης παρατηρείται αύξηση του συντελεστή τριβής, πιθανότατα λόγω επιφανειακών ανωμαλιών της επιφάνειας της επικάλυψης κατά την αρχική επαφή του αντίπαλου σώματος. Τόσο για το απλό απόθεμα Sn-Ni όσο και για το σύνθετο απόθεμα από λουτρό με 20g/L TiO_2 , η κλίση της ευθείας της εξέλιξης του συντελεστή τριβής είναι παρόμοια. Για το σύνθετο απόθεμα από λουτρό με συγκέντρωση σωματιδίων 30 g/L, το αρχικό στάδιο της εξέλιξης του συντελεστή τριβής έχει μια σχετικά σταδιακή αύξηση μέχρι τους 600 κύκλους φόρτισης, ενώ στη συνέχεια δημιουργείται ένα «σκαλοπάτι», ενώ πέρα από αυτό παρατηρείται απότομη αύξηση του συντελεστή τριβής και φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας στους πρώτους 1200 κύκλους ολίσθησης.

Η μορφή της μεταβολής του συντελεστή τριβής στους πρώτους κύκλους ολίσθησης υποδηλώνει λείανση της επιφάνειας από το αντίπαλο σώμα. Από το διάγραμμα της Εικόνα 7.11, η τιμή του συντελεστή τριβής στην κατάσταση ισορροπίας, (μ), φαίνεται να επηρεάζεται από την αρχική τραχύτητα της επιφάνειας των αποθεμάτων, μόνο για το δείγμα από λουτρό με 30g/L TiO₂. Οι αυξομειώσεις που παρατηρούνται στον συντελεστή τριβής μετά την κατάσταση ισορροπίας πιθανότατα οφείλονται είτε σε ακανόνιστη συσσώρευση (*erratic accumulation*) των προϊόντων τριβής στην πίστα τριβής, είτε σε εκτίναξη των προϊόντων τριβής έξω από την επιφάνεια επαφής κατά την ολίσθηση των δύο αντίπαλων σωμάτων.

Στην Εικόνα 7.12 εμφανίζεται η εξέλιξη του συντελεστή ολίσθησης για τις σύνθετες επικαλύψεις με τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας υπό συνθήκες συνεχούς, DC: $J=1\text{A}/\text{dm}^2$, και παλμικού ρεύματος, PC: $\nu=10\text{Hz}$, $J_p=1\text{A}/\text{dm}^2$ από λουτρό με 20g/L TiO₂. Επίσης έγινε μελέτη για το σύνθετο απόθεμα PC: $\nu=0,1\text{Hz}$, $J_p=1\text{A}/\text{dm}^2$ που είχε το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂.

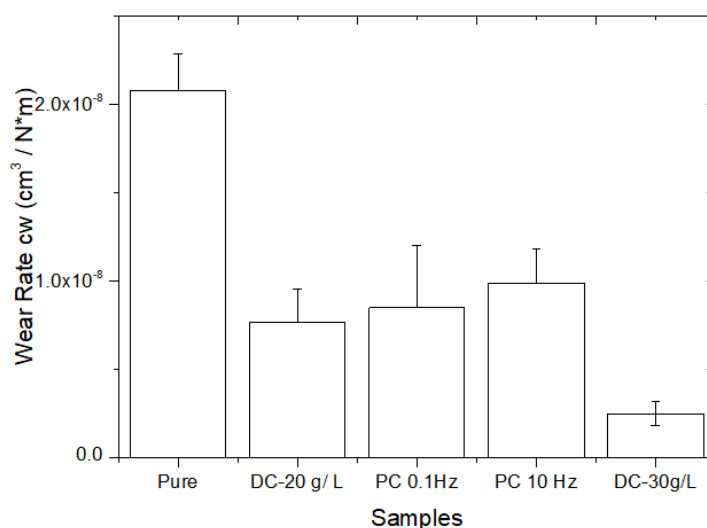


Εικόνα 7.12: Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ξηρής ολίσθησης συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης για σύνθετα αποθέματα παρασκευασμένα για $J_p=1\text{A dm}^{-2}$, από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂, σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος.

Για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO₂, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος διαπιστώνεται μεγάλη διαφοροποίηση στη μεταβολή του συντελεστή τριβής για τους 1750 κύκλους φόρτισης (Εικόνα 7.13). Μετά από αυτό

όμως, όλες οι επικαλύψεις φτάνουν σε μια κατάσταση ισορροπίας με σχεδόν παρόμοιο συντελεστή τριβής (μ), που κυμαίνεται από 0,7 έως 0,8. Η μέση τιμή του καταγεγραμμένου συντελεστή τριβή ολίσθησης (μ) κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου δοκιμής, έδειξε ότι η σύνθετη επίστρωση DC εμφάνισε ελαφρώς υψηλότερη τιμή μ ($\mu = 0,76$) σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά PC ($\mu = 0,65-0,68$). Οι υπό εξέταση σύνθετες επικαλύψεις είχαν αρκετές διαφορές μεταξύ τους, όπως το ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 , η περιεκτικότητα της κραματικής μήτρας σε Sn, η τραχύτητα και η μικροσκληρότητα. Όλα τα παραπάνω επηρεάζουν την συμπεριφορά των σύνθετων επικαλύψεων στις δοκιμές τριβής ολίσθησης.

Η μεταβολή του συντελεστή όγκου φθοράς των απλών και σύνθετων αποθεμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.13.



Εικόνα 7.14: Μεταβολή του όγκου φθοράς για τα απλά και σύνθετα αποθέματα παρασκευασμένα από λουτρό με Evonik TiO_2 , σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος για $J_p=1 A/dm^2$.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενσωμάτωση του ενισχυτικού μέσου στην κραματική μήτρα φαίνεται να ενισχύει σημαντικά την αντίστασή στην τριβή ολίσθησης σε σχέση με το απλό απόθεμα. Όλα τα αποθέματα που μελετήθηκαν είχαν το ίδιο πάχος επικάλυψης ίσο με $\sim 15\mu m$. Πιο συγκεκριμένα, η αξιολόγηση του όγκου φθοράς c_w (Εικόνα 7.14) έδειξε ότι η σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα σε $\nu=10 Hz$ και παρουσιάζει την υψηλότερη μικροσκληρότητας και έχει τη χαμηλότερη αντοχή στη φθορά μεταξύ των σύνθετων υλικών που μελετήθηκαν. Φαίνεται ότι η αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων Evonik TiO_2 στη μήτρα μειώνει σταδιακά την αντίσταση στη φθορά μεταξύ των σύνθετων αποθεμάτων

(Πίνακας 7.1). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 εντός της μήτρας, επιδεικνύουν μια επίδραση μεταφοράς του φορτίου και ταυτόχρονα μειώνουν την άμεση επαφή μεταξύ της επιφάνειας της μήτρας Sn-Ni και του αντίπαλου σώματος [125]. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [125] ότι μετά από τη βέλτιστη τιμή ποσοτού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, περαιτέρω η αύξηση της συγκέντρωσης TiO_2 στη μεταλλική μήτρα μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού φθοράς λόγω του σχηματισμού μιας σύνθετης επίστρωσης με πορώδη δομή. Η μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά καταγράφηκε για το σύνθετο απόθεμα DC που παρασκευάστηκε από λουτρό με 30g/L TiO_2 και εμφανίζει τον υψηλότερο συντελεστή τριβής (μ). Γενικά, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας στη μήτρα κραματικών επικαλύψεων με βάση το νικέλιο [125] προκαλεί ενίσχυση των τριβολογικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών.

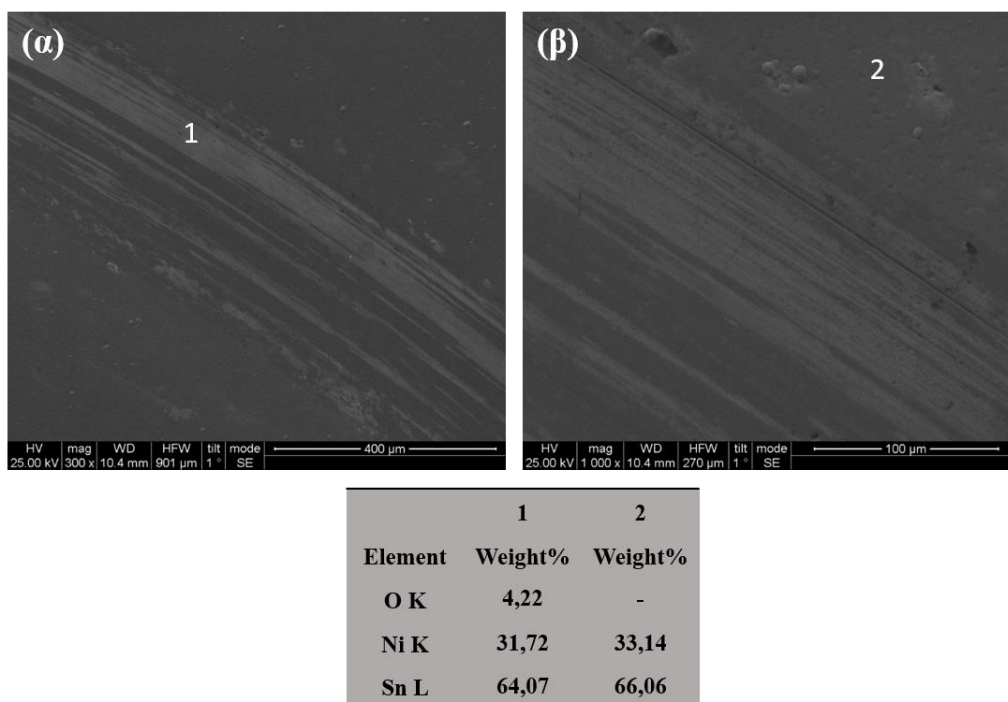
Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος για σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L, δεν έχει θετική επίδραση στην αντίσταση στην τριβή λόγω ολίσθησης, ούτε και στον όγκο φθοράς τους.

Επίσης, η συμπεριφορά σε τριβή λόγω ολίσθησης των επικαλύψεων συνδέεται με την παρουσία των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μήτρα. Ωστόσο, φαίνεται πως υπάρχει μια βέλτιστη τιμή ενσωμάτωσης σωματιδίων, όπου περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης TiO_2 στη μεταλλική μήτρα μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού φθοράς.

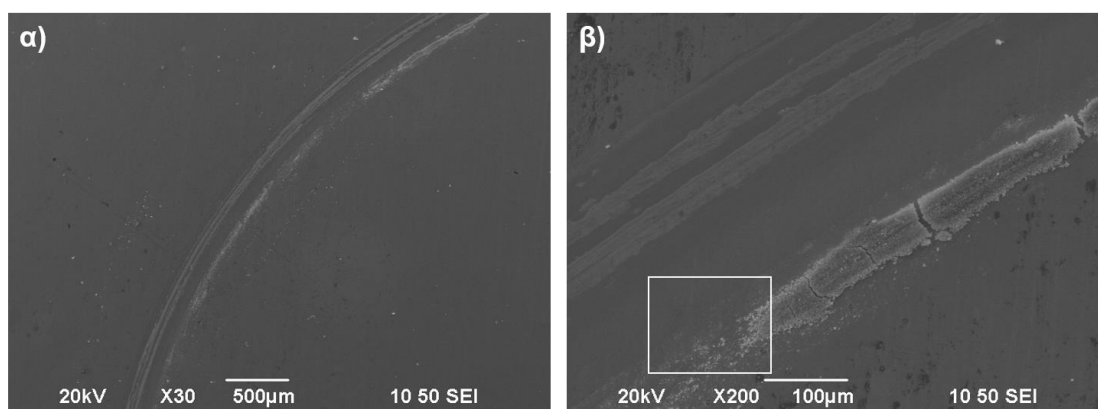
7.2.3. Μελέτη ίχνους φθοράς των απλών επικαλύψεων Sn-Ni

Μετά τις τριβολογικές δοκιμές, ακολούθησε οπτική παρατήρηση του ίχνους φθοράς των σύνθετων αποθεμάτων, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με οπτικό προφίλομετρο.

Για τις απλές επικαλύψεις Sn-Ni, πραγματοποιήθηκε τριβολογικός έλεγχος σε επικαλύψεις πάχους 5 μ m και ~15 μ m. Στην Εικόνα 7.15 παρουσιάζεται η πίστα τριβής για την απλή επικάλυψη πάχους 15 μ m και στην Εικόνα 7.16 για την απλή επικάλυψη πάχους 5 μ m.



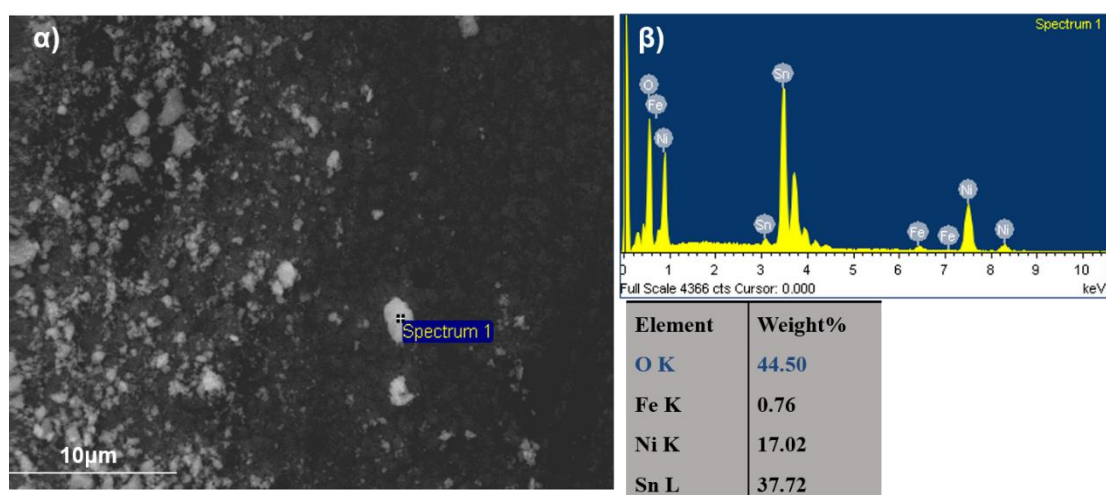
Εικόνα 7.15: Μικρογραφίες SEM του ίχνους φθοράς απλού αποθέματος Sn-Ni, πάχους 15 μ m, α) μεγέθυνση 30x και β) μεγέθυνση 200x και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση στα σημεία 1 και 2.



Εικόνα 7.16: Μικρογραφίες SEM α) μεγέθυνση 30x και β) μεγέθυνση 200x, του ίχνους φθοράς απλού αποθέματος Sn-Ni πάχους 5 μ m.

Η τριβολογική συμπεριφορά είναι παρόμοια και για τις δυο περιπτώσεις απλών επικαλύψεων Sn-Ni, πάχους 5 μ m και 15 μ m. Από το σύνολο των μικροφωτογραφιών διακρίνεται ότι τα ίχνη φθοράς των επικαλύψεων εμφανίζουν *χαραγές εκτριβής παράλληλες με τη φορά κίνησης* του αντίπαλου σώματος (σφαίρα 100Cr6), γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη *φθοράς εκτριβής (abrasive wear)* με μηχανισμούς μικρο-

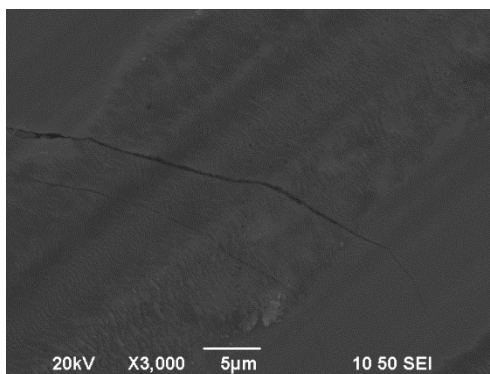
άρωσης και μικρο-στίλβωσης (Εικόνα 7.17, Εικόνα 7.18Εικόνα 7.16). Σημαντικές πληροφορίες για τη διερεύνηση του μηχανισμού φθοράς εξάγονται μέσα από τις μετρήσεις προσδιορισμού της χημικής σύστασης με την τεχνική EDS. Τόσο στην επικάλυψη πάχους 5μm, όσο και στην επικάλυψη 15μm, υπάρχει ένα στρώμα που αποτελείται από προϊόντα εκτριβής και το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια ολίσθησης, αλλά και εντός της πίστας τριβής (Εικόνα 7.15 και Εικόνα 7.16). Η ανάλυση EDS στην Εικόνα 7.15 (περιοχή 1 εντός της πίστας τριβής) και στην Εικόνα 7.19 (Spectrum 1., όχθες της πίστας εκτριβής) αποκάλυψαν υψηλό ποσοστό οξυγόνου wt.% επαληθεύοντας την παρουσία μεταλλικών οξειδίων. Στις μικρογραφίες SEM (Εικόνα 7.16 α, β), η παρουσία οξειδίων εμφανίζεται με γκρι χρώμα στην πίστα εκτριβής και τα προϊόντα εκτριβής περιμετρικά της πίστας εκτριβής με ανοιχτό γκρι χρώμα (Εικόνα 7.19).



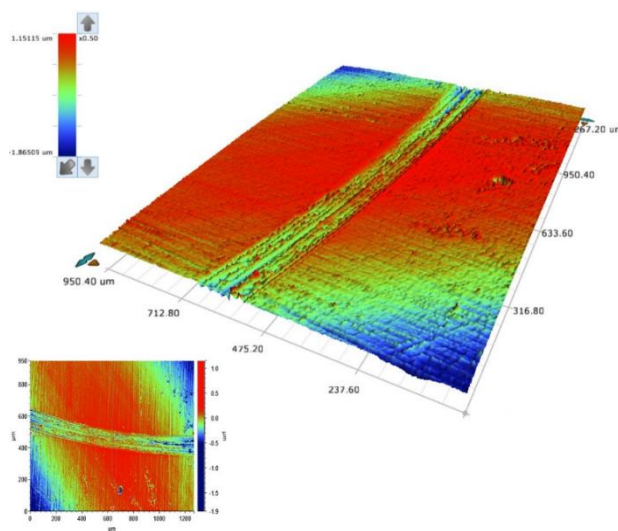
Εικόνα 7.19: α) Μικρογραφία SEM των προϊόντων εκτριβής του απλού αποθέματος SnNi πάχους 5μm και β) αποτελέσματα ανάλυσης EDX του Spectrum 1- Sample I

Για την απλή επικάλυψη πάχους 5μm (Εικόνα 7.19)., φαίνεται πως το στρώμα αυτό περιέχει υλικό που μεταφέρεται από το αντίπαλο σώμα κατά τη διάρκεια των κύκλων ολίσθησης, καθώς και αποτελείται και από μεταλλικά οξείδια που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής. Η παρουσία Fe προέρχεται από το αντίπαλο σώμα, συγκεκριμένα από τη σφαίρα 100Cr6, κατασκευασμένη από χρωμιούχο χάλυβα και ανήκει στην κατηγορία των μη ανοξειδωτων χαλύβων, με σκληρότητα HRC 60-62 και χημική σύσταση που δίνεται στο Κεφάλαιο 4. Τα ίχνη από

το αντίπαλο σώμα (Fe) στην πίστα τριβής, υποδεικνύουν την *ύπαρξη φθοράς λόγω πρόσφυσης (adhesive wear)*. Είναι αξιοσημείωτο πως στις απλές επικαλύψεις πάχους 15μm, δεν εντοπίστηκαν ίχνη του αντίπαλου σώματος, γεγονός που αποδεικνύει την *ύπαρξη μόνο του μηχανισμού εκτριβής*.



Εικόνα 7.20: Μικρογραφία SEM εντός της πίστας εκτριβής του απλού αποθέματος SnNi πάχους 5μm, (μεγέθυνση της περιοχής από Εικόνα 7.16)



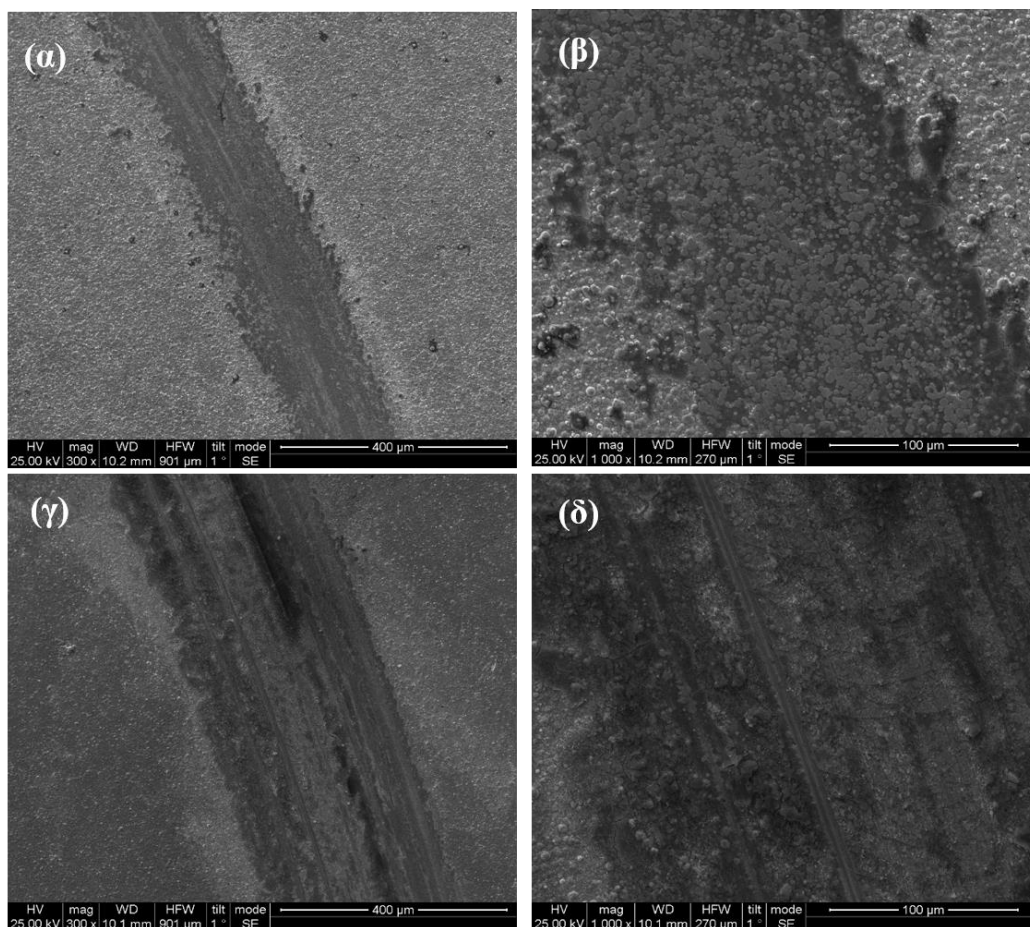
Εικόνα 7.1821: Τοπογραφία επιφάνειας 3D και αντίστοιχα 2D του απλού αποθέματος SnNi, πάχους 5μm

Η ομάδα του Georgiou et al. [126] έδειξαν ότι ο κασσίτερος οξειδώνεται περισσότερο σε σχέση με το νικέλιο, σε θερμοκρασία 20–400 °C δημιουργώντας ένα στρώμα οξειδίου SnO₂ στην επιφάνεια που έχει υποστεί τριβή. Επιρόσθετα, τα σημάδια φθοράς αυτών των επικαλύψεων εμφανίζουν ρωγμές κάθετα στη διεύθυνση της κίνησης και

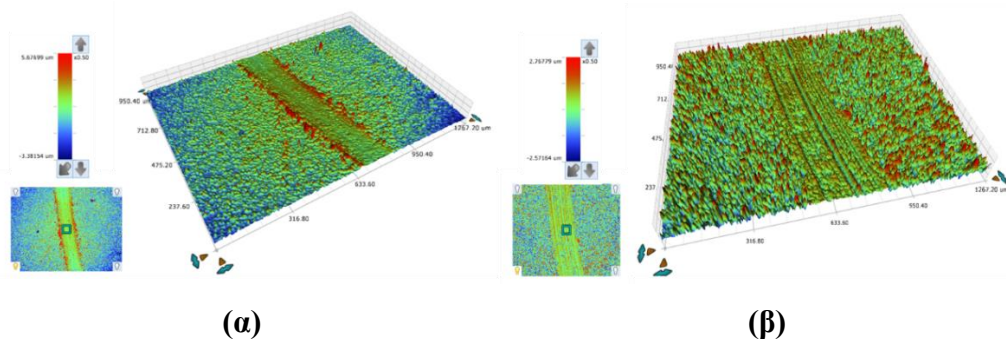
ορισμένες γραμμές εκτριβής παράλληλες προς τη διεύθυνση της κίνησης, επιβεβαιώνοντας τον μηχανισμό φθοράς εκτριβής (abrasive wear) (Εικόνα 7.20 και Εικόνα 7.1821). Παρόμοια συμπεριφορά με ρωγμάτωσεις έχει αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία από τους Antler et al [127]. Ωστόσο, δεν εντοπίστηκε κάποια αποφλοίωση σε αυτού του είδους τα αποθέματα. Επομένως φαίνεται πως τόσο ο μηχανισμός φθοράς εκτριβής (abrasion) όσο και η οξείδωση συνεισφέρουν στο τριβολογικό προφίλ των απλών Sn-Ni επικαλύψεων υπό αυτές τις τριβολογικές συνθήκες.

7.2.4. Μελέτη ίχνους φθοράς των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂

Στην Εικόνα 7.22 και Εικόνα 7.23 παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂, παρασκευασμένο από λουτρό με Evonik 20g/L TiO₂ σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για $\nu=0,1\text{Hz}$ και $J_p=1\text{A}/\text{dm}^2$.

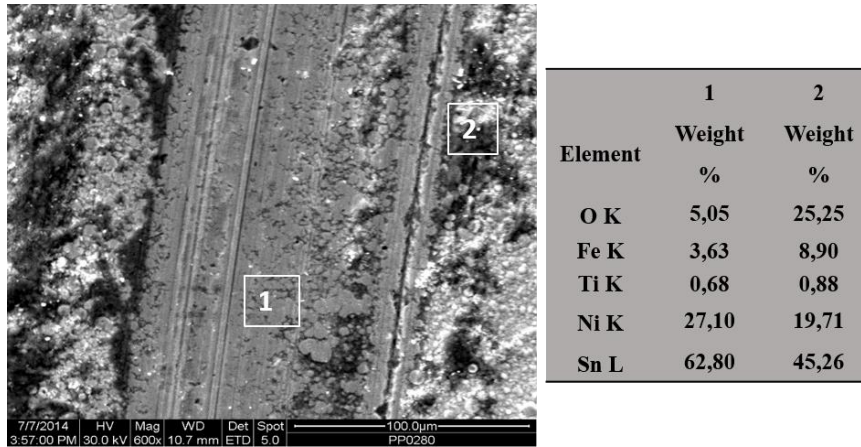


Εικόνα 7.22: Μικροφωτογραφίες SEM της μορφολογίας ίχνους φθοράς επιφάνειας α,β) σε DC συνθήκες για $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ και γ,δ) σε PC συνθήκες 0,1Hz για $J_p=1\text{A}/\text{dm}^2$ των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/Evonik TiO_2 , πάχους $15\mu\text{m}$, παρασκευασμένο από λουτρό με Evonik $20\text{g}/\text{L TiO}_2$:



Εικόνα 7.23: 3D και 2D εικόνες του ίχνους φθοράς των *σύνθετων* επικαλύψεων SnNi/TiO₂ α) DC, $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ και β) PC, $J_p=1\text{A}/\text{dm}^2$, d.c.: 50%, $\nu=0,1\text{Hz}$.

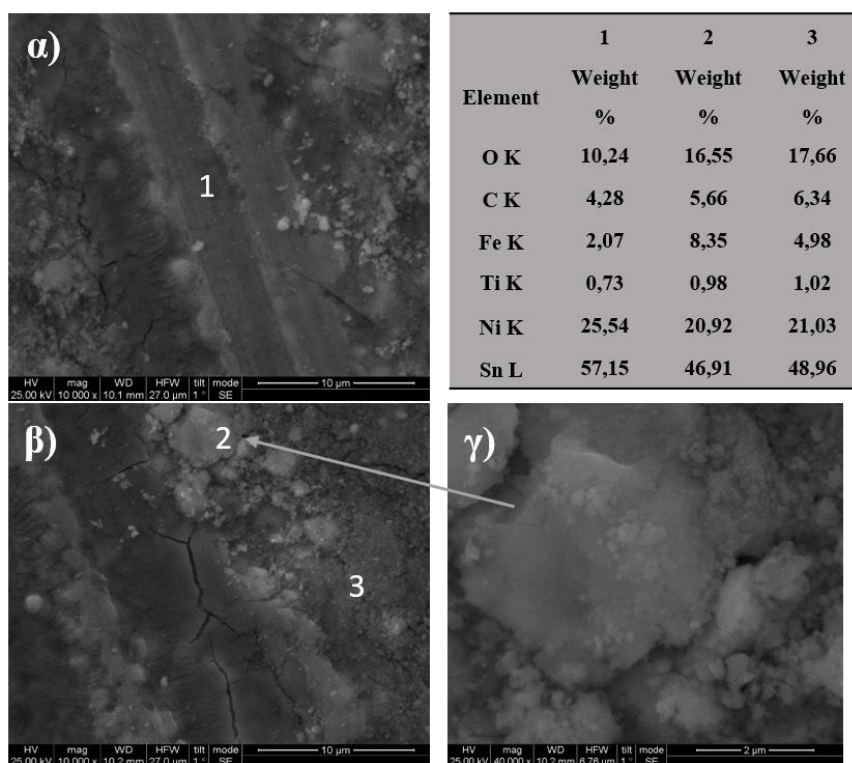
Στην περίπτωση του δοκιμίου από λουτρό με $20\text{g L}^{-1}\text{TiO}_2$ σε DC συνθήκες για $J=1\text{A}/\text{dm}^2$, η πίστα εκτριβής (Εικόνα 7.22 α, β, Εικόνα 7.23α) είναι μικρότερη σε πλάτος από την αντίστοιχη πίστα εκτριβής της επικάλυψης που είναι παρασκευασμένη σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (Εικόνα 7.22 γ, δ), Εικόνα 7.23β). Συνεπώς το σύνθετο απόθεμα από λουτρό με $20\text{g L}^{-1}\text{TiO}_2$ σε DC συνθήκες για $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ φαίνεται να φθείρεται με μεγαλύτερη δυσκολία. Από το σύνολο των μικροφωτογραφιών για όλες τις περιπτώσεις επικαλύψεων που εξετάστηκαν, διακρίνεται ότι τα ίχνη φθοράς των αποθεμάτων *εμφανίζουν χαραγές εκτριβής παράλληλες με τη φορά κίνησης του αντίπαλου σώματος (σφαίρα 100Cr6)*, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη φθοράς εκτριβής (abrasive wear) με μηχανισμούς μικρο-άρωσης και μικρο-στίλβωσης όπως και για τα απλές επικαλύψεις [22,71].



Εικόνα 7.24: Μικροφωτογραφία SEM και EDS στοιχειακή ανάλυση του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/Evonik TiO₂, παρασκευασμένο σε DC συνθήκες για J=1A/dm² από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂

Στην Εικόνα 7.24, φαίνεται ότι στις όχθες της πίστας υπάρχει ομοιογενής συσσώρευση προϊόντων εκτριβής, που προέρχεται από το υλικό που μεταφέρεται από τη μπάλα 100Cr6 κατά τη διάρκεια των κύκλων ολισθήσεως, καθώς και από τα μεταλλικά οξειδία που δημιουργούνται. Επιπρόσθετα, από την στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 7.24) διαπιστώθηκε ότι οι πιο σκούρες περιοχές στις όχθες της πίστας παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό σε οξυγόνο. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην πιο έντονη οξείδωση, είτε στην συσσώρευση των προϊόντων εκτριβής τα οποία είναι ενδεχομένως πλούσια σε οξυγόνο λόγω και της παρουσίας της τιτανίας (Εικόνα 7.24, EDS-spot 2) [71]. Η παρουσία του Fe, επιβεβαιώνει τη μεταφορά υλικού από το αντίπαλο σώμα κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής.

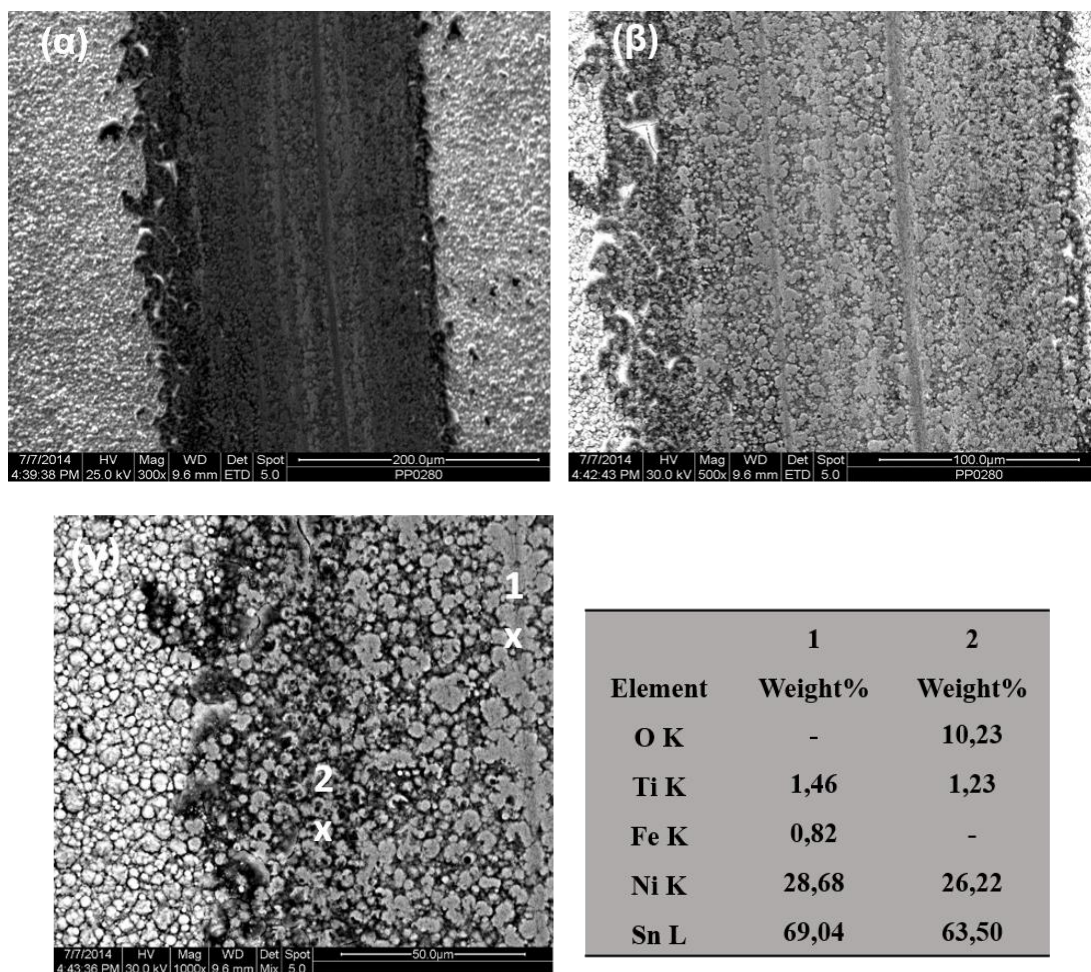
Για την επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για ν=0,1Hz για J_p=1A/dm², στο ίχνος φθοράς (Εικόνα 7.25β) φαίνονται αρκετές ρωγμές παράλληλα στην κίνηση της μπίλιας εκτριβής, αλλά και μικρές ρωγματώσεις κάθετα στην κίνηση της, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της ψαθυρής θραύσης (brittle fracture) [22,127].



Εικόνα 7.25: Μικροφωτογραφίες SEM της μορφολογίας ίχνους φθοράς επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/Evonik TiO₂, πάχους 15μm, παρασκευασμένο από λουτρό με 20g/L TiO₂ σε PC συνθήκες, συχνότητας 0,1Hz, duty cycle 50%, J_p=1A/dm²: α) μεγέθυνση 10000x, β) μεγέθυνση 10000x, γ) μεγέθυνση 40000x και αποτελέσματα ανάλυσης EDX στα σημεία: 1) εντός της πίστας, 2) λευκό spot και 3) στις όχθες πίστας εκτριβής.

Επιπρόσθετα, η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε διάφορα σημεία της επιφάνειας επιβεβαίωσε την παρουσία μεταλλικών οξειδίων (Εικόνα 7.25 spot 2 και 3), επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη φθοράς λόγω πρόσφυσης (*adhesive wear*). Φαίνεται ότι τα προϊόντα εκτριβής, που προέρχονται από το υλικό που μεταφέρεται από τη μπάλα 100Cr6, συσσωρεύονται στις όχθες της πίστας κατά τη διάρκεια των κύκλων ολισθήσεως [22,71]. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει το προαναφερθέν συμπέρασμα ότι στις σύνθετες επικαλύψεις από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ Sn-Ni/TiO₂ ο μηχανισμός φθοράς είναι ένας *συνδυασμός φθοράς πρόσφυσης και εκτριβής*.

Στην Εικόνα 7.26, παρουσιάζονται οι μικρογραφίες SEM του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/Evonik TiO₂, πάχους 15μm, παρασκευασμένο από λουτρό με 30g/L TiO₂ σε DC συνθήκες για J=1A/dm² και τα αντίστοιχα αποτελέσματα στοιχειακής σε διάφορα σημεία.



Εικόνα 7.26: Μικροφωτογραφίες SEM του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/Evonik TiO_2 , πάχους 15 μm , παρασκευασμένο από λουτρό με 30g/L TiO_2 σε DC συνθήκες για $J=1\text{A}/\text{dm}^2$: και αποτελέσματα ανάλυσης EDX στα σημεία: 1) εντός και 2) στις όχθες της πίστας εκτριβής.

Στην επικάλυψη πάχους 15 μm από λουτρό με 30 g L^{-1} TiO_2 (Εικόνα 7.26), ισχύουν οι αντίστοιχες παρατηρήσεις, όπως και στην περίπτωση των δοκιμών τριβής για το δοκίμιο από λουτρό με 20 g L^{-1} TiO_2 . Οι διαφορές που εντοπίζονται είναι στο μέγεθος της πίστας τριβής που είναι πιο μικρό, και στο μικρότερο ποσοστό οξείδωσης, τόσο εντός της πίστας, όσο και στα προϊόντα εκτριβής. επίσης, δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές κάθετες στην κίνηση του αντίπαλου σώματος εντός της πίστας, όπως φαίνονταν στις προηγούμενες περιπτώσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό τιτανίας στο απόθεμα ενδεχομένως να λειτουργεί ως λιπαντικό μέσο. Επίσης, είναι πιθανό, ότι οι ρωγμές αυτές δεν δημιουργούνται κατά τη δοκιμασία των επικαλύψεων σε τριβή ολίσθησης, αλλά πιθανότατα προκαλούνται είτε από την αφυδάτωση (de-hydration) του λεπτού στρώματος οξειδίων, είτε από την «χαλάρωση-εκτόνωση» των εσωτερικών τάσεων του

οξειδίου κατά τη διάρκεια της άντλησης υψηλού κενού στο θάλαμο του SEM. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία [9].

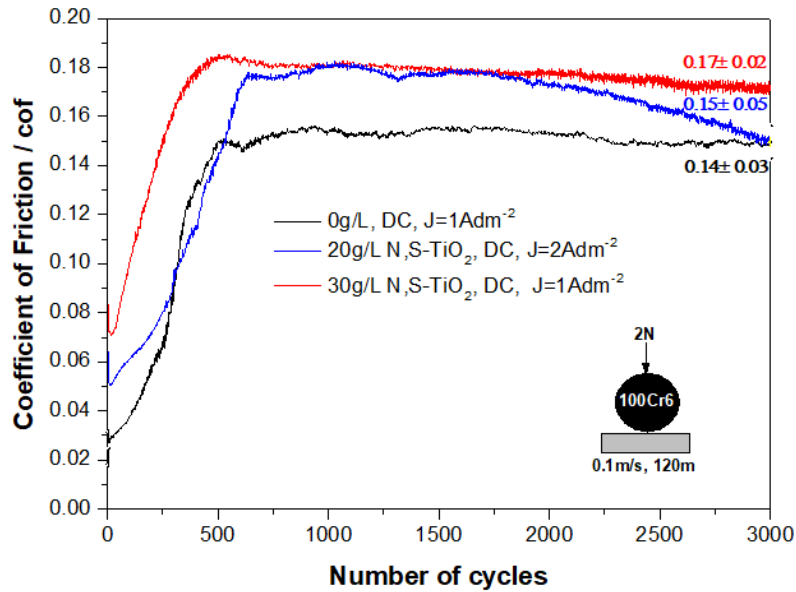
Συνολικά, τα πειραματικά αποτελέσματα από τη συνδυασμένη χρήση αναλυτικών τεχνικών (SEM, EDS) και προφίλομέτρησης υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός φθοράς των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Ενοπik-TiO₂ από τριβολογικές δοκιμές με χρήση σφαίρας 100Cr6 (Ø 6mm) συνδυάζει τους μηχανισμούς φθοράς λόγω πρόσφυσης και εκτριβής καθώς και της οδείδωσης.

7.2.5. Τριβολογική μελέτη σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S TiO₂

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη αντίστασης στην τριβή ξηρής ολίσθησης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S-TiO₂ συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Sn-Ni, ως προς τη διανυθείσα απόσταση. Δεδομένου ότι η επίδραση του παλμικού ρεύματος δεν προκαλεί βελτίωση στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων, τα δείγματα που εξετάστηκαν παρασκευάστηκαν από την επίδραση συνεχούς ρεύματος.

Έγινε τριβολογική μελέτη για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/N,S-TiO₂ από λουτρό με 20g/L N,S-TiO₂ σε $J=2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ και είχε την μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας, και από λουτρό με 30g/L N,S-TiO₂ σε $J=1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ που είχε και το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων.

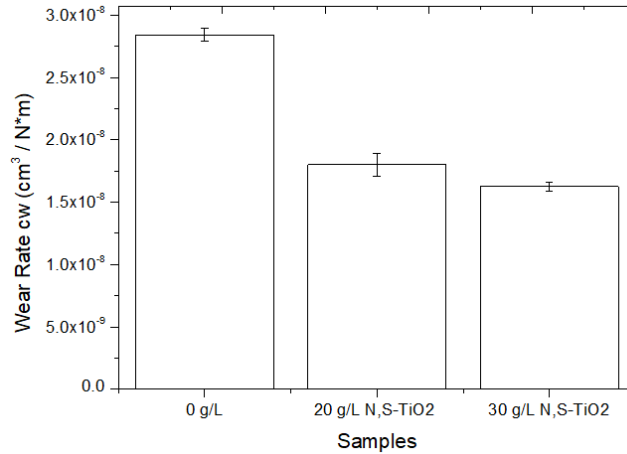
Στην Εικόνα 7.27 παρουσιάζεται η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου (dry sliding coefficient of friction- (cof), ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m). Για λόγους σύγκρισης έγινε μελέτη και της αντίστοιχης απλής επικάλυψης απουσία σωματιδίων. Το πάχος των επικαλύψεων ήταν 5μm.



Εικόνα 7.27: Εξέλιξη της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης του απλού αποθέματος SnNi και σύνθετων αποθεμάτων SnNi/N,S-TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 και 30g/L N,S-TiO₂ μετά την τριβολογική δομική έναντι σφαίρας 100Cr6.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα αυτά, κατά τους πρώτους κύκλους ολίσθησης (700 κύκλοι ή απόσταση 20m) παρατηρείται αύξηση του συντελεστή τριβής, ενώ στην συνέχεια αποκαθίστανται μια σταθερή κατάσταση κατά την οποία ο συντελεστής τριβής δεν παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις. Οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερο συντελεστή τριβής ($\mu = 0.17$) σε σύγκριση με την απλή επικάλυψη ($\mu = 0.14$).

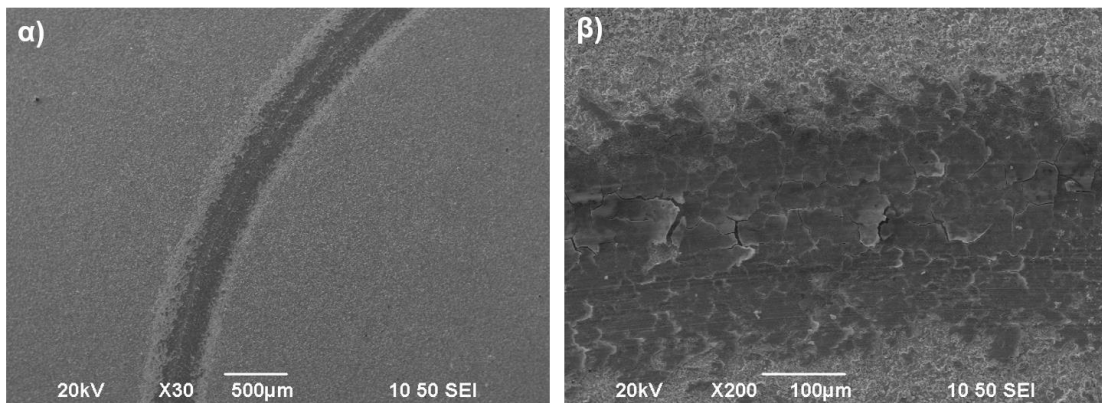
Η ποσοτική εκτίμηση του όγκου φθοράς λόγω τριβής c_w της απλής SnNi και των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/N,S-TiO₂ (Εικόνα 7.28), έδειξε πως η παρουσία σωματιδίων N,S-TiO₂ αυξάνει την αντίσταση στην τριβή ολίσθησης σε σύγκριση με την απλή επικάλυψη.



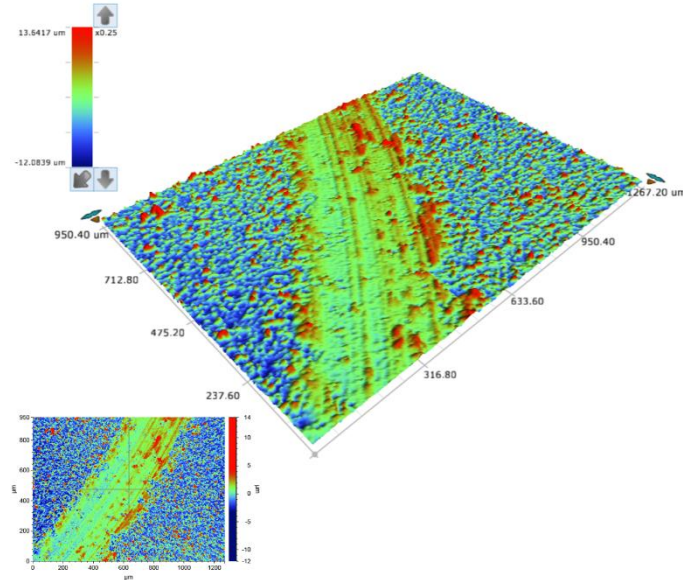
Εικόνα 7.28: Μεταβολή του συντελεστή όγκου φθοράς του απλού SnNi και σύνθετων αποθεμάτων SnNi/N,S-TiO₂ μετά την τριβολογική δομική έναντι σφαίρας 100Cr6 ball (d = 6 mm).

Από την Εικόνα 7.28, φαίνεται πως η σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 30g/L N,S-TiO₂ παρουσιάζει και μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στην μήτρα καθώς και εμφανίζει τη μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά λόγω ολίσθησης. Η παρουσία των χημικά τροποποιημένων N,S-TiO₂ σωματιδίων εντός της μήτρας της επικάλυψης μπορεί να μειώσει την άμεση επαφή της μήτρας Sn-Ni με το αντίπαλο σώμα, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τον ρυθμό φθοράς της επικάλυψης έναντι της τριβής ολίσθησης.

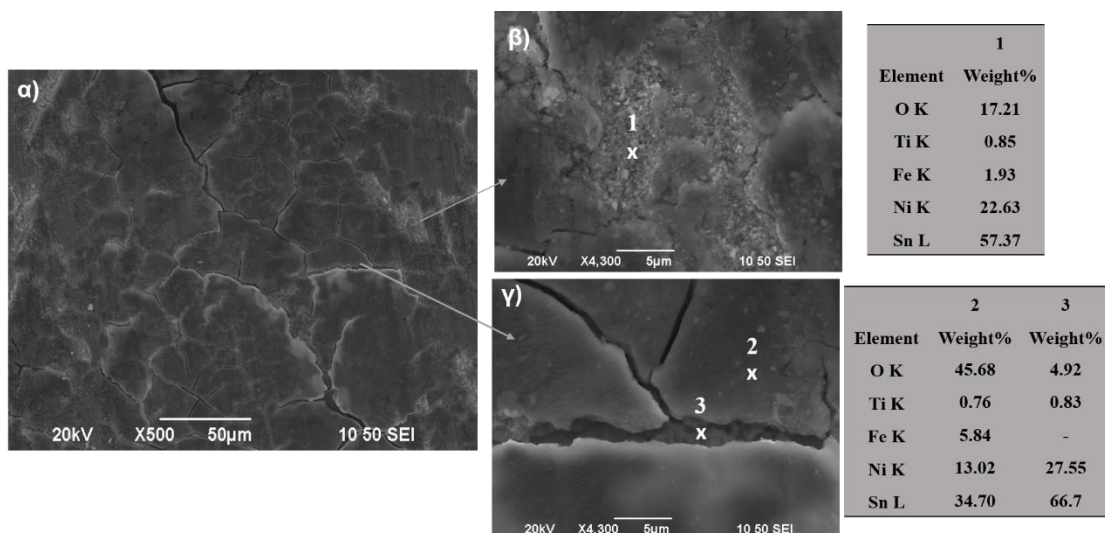
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την οπτική παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του ίχνους φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης της σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/N,S-TiO₂ με το μικρότερο όγκο φθοράς, (30g/L N,S-TiO₂ και $J=1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)



Εικόνα 7.29: Μικρογραφίες SEM α) μεγέθυνση 30x και β) μεγέθυνση 200x, του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος SnNi/N,S TiO₂, πάχους 5μm, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για J=1 A/dm² από λουτρό με 30g/L N,S TiO₂.



Εικόνα 7.30: Τοπογραφία επιφάνειας 3-D και αντίστοιχα 2-D του σύνθετου αποθέματος SnNi/ N,S-TiO₂, από λουτρό με 30g/L N,S TiO₂ για J=1A/dm² πάχους 5μm.



Εικόνα 7.31: Μικρογραφίες SEM εντός του ίχνους φθοράς σύνθετου αποθέματος SnNi/N,S TiO₂, πάχους 5μm, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος από λουτρό με 30g/L N,S TiO₂ για J=1 A/dm² α) μεγέθυνση 500x, β,γ) μεγέθυνση 4300x και αποτελέσματα ανάλυσης EDX σε τρία διαφορετικά σημεία.

Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων SnNi/N,S-TiO₂, το ίχνος φθορας εμφανίζει «ρηχές» ρωγματώσεις παράλληλες στη φορά της κίνησης (Εικόνα 7.29 α,β και Εικόνα 7.30), αποκαλύπτοντας την παρουσία του μηχανισμού φθοράς εκτριβής. Και στις δυο πλευρές του ίχνους φθοράς παρατηρείται ομοιογενής συσσώρευση προϊόντων εκτριβής προσκολλημένων στο ίχνος φθοράς δημιουργώντας ένα δίκτυο μικρο-ρωγματώσεων που φαίνεται με λεπτομέρεια στην Εικόνα 7.31. Επιπρόσθετα, η στοιχειακή ανάλυση εντός της πίστας εκτριβής (Εικόνα 7.31, σημεία 1, 2) αποκαλύπτει την παρουσία μεγάλων περιοχών πλούσιων σε οξυγόνο επιβεβαιώνοντας την δημιουργία οξειδίων. Επίσης, η στοιχειακή ανάλυση έδειξε σημαντική μεταφορά υλικού από το αντίπαλο σώμα (Εικόνα 7.31 σημείο 2) σε σύγκριση με την απλή επικάλυψη (Εικόνα 7.19β), δείχνοντας έτσι ότι οι συγκεκριμένες σύνθετες επικαλύψεις έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στη τριβή ολίσθησης. Επιπρόσθετα, η οπτική παρατήρηση έδειξε πως υπάρχει τόσο αποκόλληση του στρώματος των προϊόντων εκτριβής, αλλά και δημιουργία οξειδίων (Εικόνα 7.31 σημείο 1). Ωστόσο, κάτω από τις μικρο-ρωγματώσεις (Εικόνα 7.31 σημείο 3) η στοιχειακή ανάλυση έδειξε μικρό ποσοστό οξυγόνου χωρίς τη μεταφορά υλικού από το αντίπαλο σώμα.

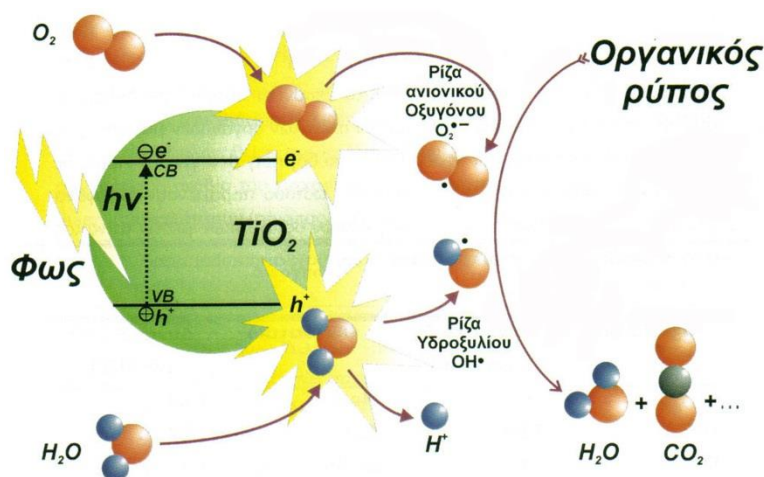
Συνολικά, φαίνεται ότι στην τριβή ολίσθησης για στις σύνθετες επικαλύψεις, τα φαινόμενα οξείδωσης είναι πιο έντονα σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις. Η δημιουργία οξειδίων και ειδικά SnO₂, όπως έχει ήδη παρουσιαστεί σε άλλες έρευνες [127] και η προσκόλληση αυτού του στρώματος οξειδίων στις επικαλύψεις μπορεί να επηρεάσει είτε θετικά είτε αρνητικά τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους κατά τη διάρκεια των δοκιμών τριβής και κατ' επέκταση την απόδοση των επικαλύψεων έναντι της τριβής ολίσθησης.

Συνολικά, η τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων επιφανειών SnNi/N,S TiO₂, πάχους 5μm, σε συνθήκες ξηρής τριβής ολίσθησης με αντίπαλο σώμα σφαίρα 100Cr6, έδειξε πως φαινόμενα εκτριβής (abrasion), πρόσφυσης (adhesion) και οξείσωσης λαμβάνουν χώρα κατά την τριβολογική δοκιμή.

7.3. Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂

7.3.1. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Υγρών Ρύπων

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου έχει ερευνηθεί διεξοδικά και συστηματικά από το 1995 μέχρι και σήμερα [13,128–130]. Το γενικό περίγραμμα του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.32.



Εικόνα 7.32: Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικού ρύπου στην επιφάνεια ενός νανο-κρυσταλλικού σωματιδίου TiO₂ (VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας) [128].

Το βασικό στάδιο του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια TiO₂ περιλαμβάνει την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($E_{hv} \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). Ως αποτέλεσμα, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια (e_{CB}^-) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και θετικές οπές (h_{VB}^+) στη ζώνη σθένους (VB), αντίστοιχα. Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν (*recombination*) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική, είτε να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου. Εκεί μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για τη διάσπαση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η πλήρης αποικοδόμηση δεν πραγματοποιείται άμεσα, αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Όμως, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι κυρίως **το διοξείδιο του άνθρακα** και το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμη και σε απόσταση 500μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Ωστόσο, όπως είναι αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις.

Επομένως η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες:

- i. τον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και από
- ii. τη διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελεύθερων ριζών.

Η ρύθμιση αυτών των παραγόντων μπορεί να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική.

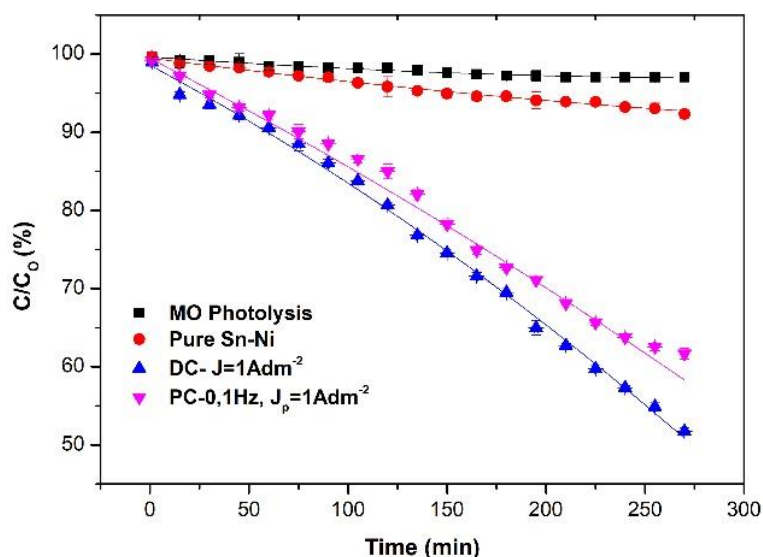
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων (πχ. Cu-TiO₂ [75], Ni-TiO₂ [11]) επηρεάζεται σημαντικά από την ποσότητα των σωματιδίων TiO₂ που εκτίθενται στην επιφάνεια του υλικού. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, η παρουσία του μετάλλου στην επιφάνεια της σύνθετης επικάλυψης που ακτινοβολείται παρουσιάζει το πρόσθετο πλεονέκτημα να προωθεί τη φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού [16,131]. Στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι τα σωματίδια TiO₂ είναι σε στενή επαφή με το μέταλλο, αναμένεται ότι τα φωτο-επαγόμενα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του TiO₂ «ταξιδεύουν» στο μεταλλικό πλέγμα αποτρέποντας τον επανασυνδυασμό τους με τις θετικές οπές. Έτσι, μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο: διοξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων (νερό) αντίστοιχα, επιτυγχάνοντας υψηλούς ρυθμούς αποικοδόμησης των ρύπων στις μεταλλικές αυτές επιφάνειες [16].

7.3.2. Φωτοκαταλυτική δράση σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik TiO₂

Η υψηλή απόδοση της εμπορικής σκόνης TiO₂ Evonik P25 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, σε σύγκριση με άλλα εμπορικά σκευάσματα, αποδίδεται στη χαμηλή ταχύτητα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Μάλιστα, προτείνεται ότι ο χαμηλός ρυθμός επανασύνδεσης οφείλεται στην συνύπαρξη των δύο κρυσταλλικών φάσεων του TiO₂, δηλαδή του ανατάση και του ρουτιλίου [132]. Ως γενική θεώρηση, σημειώνεται ότι η τεχνική ακινητοποίησης του ημιαγωγού (είτε σε μήτρα είτε με κάποιο άλλο τρόπο) καθορίζει δραστικά τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του.

Προκειμένου να διευκρινισθεί η επίδραση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων TiO₂ στις φωτοεπαγόμενες ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni-/TiO₂, οι επικαλύψεις επιλέχθηκαν με κριτήριο να παρουσιάζουν διαφοροποίηση του ποσοστού ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων τιτανίας σε συνδυασμό με ικανοποιητικές μηχανικές/χημικές αντοχές (μικροσκληρότητα, αντοχή σε τριβή και διάβρωση). Και τα δυο δείγματα που μελετήθηκαν προέρχονταν από λουτρό με 20 g/L TiO₂. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν οι σύνθετες επικαλύψεις που παράγονται υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος, DC σε $J = 1 \text{ A/dm}^2$ (1,86 wt.% TiO₂) και η παλμική σύνθετη επικάλυψη (PC) που παρουσίαζε την υψηλότερη ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO₂ (2,56 wt.% TiO₂), η οποία παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$, d.c. 50% και συχνότητα παλμών $\nu = 0,1 \text{ Hz}$. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα απλό απόθεμα Sn-Ni, παρασκευασμένο σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για $J=1 \text{ A dm}^{-2}$. Η φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων επικαλύψεων με νανοσωματίδια Evonik P-25 TiO₂ εντός της μήτρας κράματος Sn-Ni αξιολογήθηκε μελετώντας την αποδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου (Methyl orange-MO) υπό ακτινοβολία UV.

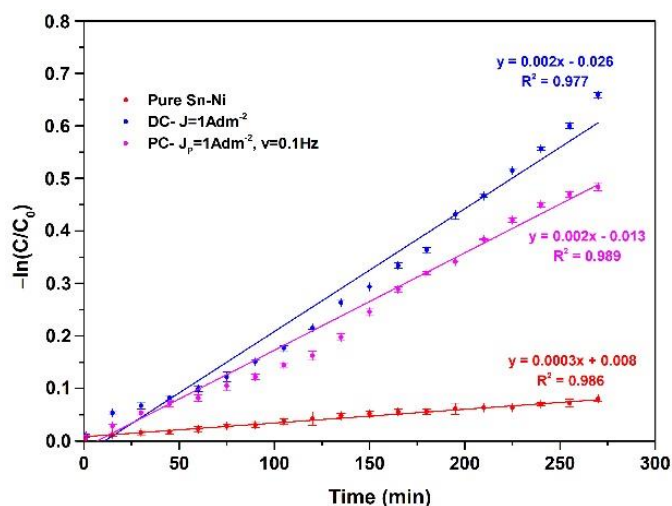
Η Εικόνα 7.33 δείχνει τις καμπύλες αποικοδόμησης του ρύπου σε διάφορα χρονικά διαστήματα για επιλεγμένες σύνθετες επικαλύψεις. Περιλαμβάνεται επίσης η απόδοση του δείγματος αναφοράς (απλή επικάλυψη Sn-Ni), καθώς και η φωτόλυση του MO που παρουσιάζει ποσοστό αποδόμησης < 10%.



Εικόνα 7.33: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του πορτοκαλί του μεθυλίου υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας για απλά και σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/Evonik-TiO₂.

Τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν αξιόλογες διαφορές ως προς τη φωτοκαταλυτική τους ικανότητα, σε σχέση με το απλό απόθεμα Sn-Ni, από το οποίο απουσιάζει ο ημιαγωγός. Όπως αναμενόταν, το απλό δείγμα (Εικόνα 7.33) δεν έδειξε καμία σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και οι τιμές αποικοδόμησης MO που καταγράφηκαν ήταν κοντά σε αυτές που αντιστοιχούσαν στη φωτόλυση. Ωστόσο, η μικρή απορρόφηση που σημειώθηκε θα μπορούσε να συσχετιστεί είτε με τη δραστηρότητα του νανο-στρώματος οξειδίου που σχηματίζεται αυθορμήτως στην επιφάνεια της επικάλυψης, είτε με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά της επιφάνειας όπως η τραχύτητα των απλών επικαλύψεων. Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του ρύπου αυξάνεται προοδευτικά με τον χρόνο ακτινοβολίας για τα σύνθετα αποθέματα, ενώ παραμένει αμετάβλητη για το απλό απόθεμα.

Η σύνθετη επίστρωση που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος εμφάνισε καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση, όπως αποδεικνύεται από το ποσοστό αποδόμησης MO που είναι περίπου 50% στα 260 λεπτά ακτινοβολίας, σε σύγκριση με το δείγμα PC όπου επιτεύχθηκε σχεδόν 40% αποδόμηση MO. Η φωτοκαταλυτική κινητική για τις απλές και τις σύνθετες επικαλύψεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.34.



Εικόνα 7.34:Κινητικές καμπύλες της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του πορτοκαλί του μεθυλίου υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας για απλά και σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/Evonik-TiO₂.

Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή με το μοντέλο κινητικής, με συντελεστή προσδιορισμού (R^2) μεγαλύτερο από 90%, υποδηλώνοντας ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα [133]. Το μοντέλο κινητικής σε αυτή την περίπτωση χαρακτηρίζεται ως ψευδο-πρώτης τάξης. Σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir–Hinshelwood, αυτός είναι ο τύπος κινητικής που συνήθως ακολουθούν οι αζωχρωστικές κατά τη διάρκεια των διαδικασιών φωτοαποικοδόμησης [129].

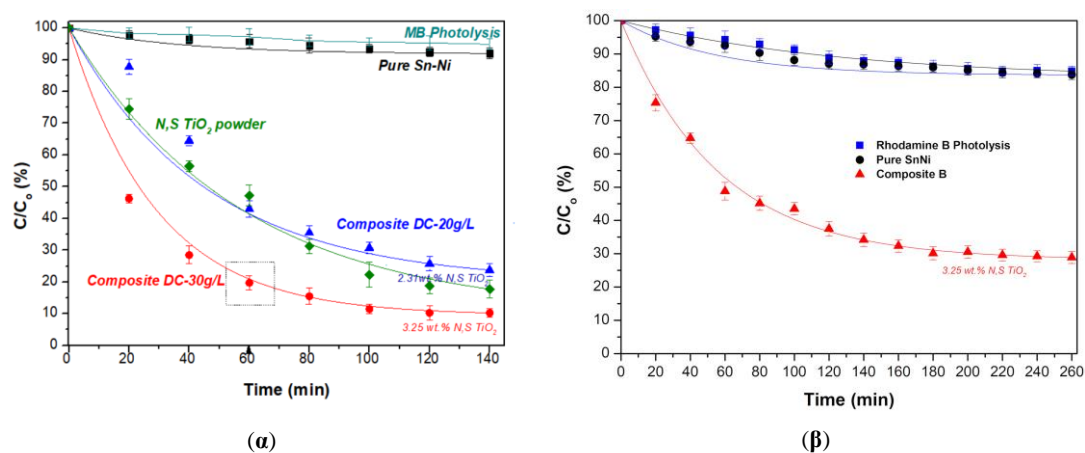
Όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ακινητοποιημένου καταλύτη TiO₂ σε σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας Ni, έχει αποδειχθεί ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ στο απόθεμα οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης του ρύπου [11]. Ωστόσο, αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα τρέχοντα ευρήματα, καθώς το δείγμα με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ (μεταξύ των δειγμάτων που εξετάστηκαν) είχε την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση. Είναι γνωστό ότι η καταλυτική απόδοση συχνά αλλάζει με βάση το μέταλλο βάσης [16]. Δεδομένου ότι τα δομικά χαρακτηριστικά (περιεκτικότητα σε Sn–Ni, μέγεθος κόκκου, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός) της μήτρας και των δύο σύνθετων υλικών είναι παρόμοια, φαίνεται ότι η συγκέντρωση TiO₂ και η κατανομή των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα παίζει καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική τους απόδοση. Είναι πιθανό η υψηλότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ να οδηγεί στον σχηματισμό συσσωματωμάτων TiO₂, τα οποία μπορεί να εμποδίσουν τα ενεργά κέντρα να δέχονται την ακτινοβολία, παρεμποδίζοντας κατά συνέπεια τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

του TiO₂ [134,135]. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά Ni/TiO₂ [11], η φωτοκαταλυτική απόδοση του Sn–Ni/TiO₂ με ακινητοποιημένα νανοσωματίδια Evonik P25 TiO₂ δείχνει πολύ βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση (στην περίπτωση της μήτρας Ni η αποδόμηση ήταν της τάξης του 15%), καθιστώντας αυτόν τον τύπο σύνθετων επικαλύψεων ελκυστικό για εφαρμογές με αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες.

7.3.3. Φωτοκαταλυτική δράση σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/N,S TiO₂ στην ορατή ακτινοβολία

Η φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων επικαλύψεων με ακινητοποιημένα σωματίδια N,S-TiO₂ εντός της μήτρας κράματος Sn-Ni διεξήχθη μελετώντας την αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλίου και της ροδαμίνης B υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Η Εικόνα 7.35α,β παρουσιάζει τις καμπύλες αποικοδόμησης και των δυο ρύπων σε διάφορα χρονικά διαστήματα για επιλεγμένες σύνθετες επικαλύψεις. Περιλαμβάνεται επίσης η απόδοση του δείγματος αναφοράς (απλή επικάλυψη Sn–Ni), καθώς και η φωτόλυση του MB και της RhB που παρουσιάζουν ποσοστό αποδόμησης < 10%. Επιπλέον, στην Εικόνα 7.35α απεικονίζεται το ποσοστό αποικοδόμησης του διαλύματος MB στην περίπτωση της «σκέτης» σκόνης σωματιδίων N, S-TiO₂ (βλέπε πράσινη καμπύλη).



Εικόνα 7.35: Καμπύλες αποικοδόμησης των (α) MB και (β) RhB υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας για απλά και σύνθετα αποθέματα Sn–Ni/N,S TiO₂.

Όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της σκόνης φαίνεται ότι επιτυγχάνεται αποικοδόμηση του MB ίση με 70% στα πρώτα 80 λεπτά, ενώ για μεγαλύτερο διάστημα 140 λεπτών η αποικοδόμηση φτάνει μόλις το 82,5%.

Όπως αναμενόταν, η επικάλυψη Sn–Ni δεν παρουσιάζει σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και οι λαμβανόμενες μικρές τιμές αποικοδόμησης MB και RhB είναι κοντά σε αυτές που αντιστοιχούν στη φωτόλυση. Ωστόσο, παρατηρείται μια περιορισμένη απορρόφηση που θα μπορούσε να σχετίζεται είτε με τη δραστηριότητα του στρώματος οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια της επικάλυψης είτε λόγω της τραχύτητας των απλών επικαλύψεων. Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων με ποσοστό ενσωμάτωσης N,S-TiO₂ (2,2 wt.%–2,3 wt.%), οι επικαλύψεις παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική απόδοση που προκαλεί αποικοδόμηση του ρύπου MB που φτάνει σχεδόν το 80% σε 140 λεπτά ακτινοβολίας στο ορατό φως. Ωστόσο, με την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης (3,25 wt.%) των σωματιδίων N,S-TiO₂, παρατηρείται ενισχυμένη φωτοαποικοδόμηση ~90% στην ορατή ακτινοβολία στα 140 λεπτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτός ο τύπος σύνθετων επικαλύψεων παρουσιάζει την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση, όπως αποδεικνύεται από το ποσοστό αποικοδόμησης του MB που φτάνει το 80% στα 60 λεπτά φωτισμού σε σύγκριση με την αντίστοιχη σκόνη (Εικόνα 7.35α), όπου μόνο το 50% του ρύπου έχει αποικοδομηθεί. Αυτή η ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση αποδείχθηκε επίσης για το απόθεμα με ποσοστό ενσωμάτωσης (3,25 wt.%) των σωματιδίων N,S-TiO₂ με τη χρήση ενός άλλου τύπου οργανικού ρύπου, δηλ. της Ροδαμίνης Β, που εμφάνισε ποσοστό αποικοδόμησης ~ 70% υπό ακτινοβολία ορατού φωτός για 160 λεπτά (Εικόνα 7.35β). *Ως εκ τούτου, τα φωτοκαταλυτικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι είναι σημαντικό να ακινητοποιηθεί αποτελεσματικά ο καταλύτης TiO₂ σε μια μεταλλική μήτρα μετάλλου, ενισχύοντας τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων επικαλύψεων, όπως αποδείχθηκε και στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας Ni [16,136].*

Όπως σημειώνεται στο Κεφάλαιο 5, οι σύνθετες επικαλύψεις ενισχυμένες με σωματίδια N,S-TiO₂ χαρακτηρίζονται από μεγάλες τιμές τραχύτητας, οι οποίες θα μπορούσαν να συσχετιστούν με την αύξηση της ενεργούς επιφάνειας της επικάλυψης, η οποία έχει μεγαλύτερη κάλυψη από τον ρύπο, ευνοώντας έτσι τη φωτοκαταλυτική

συμπεριφορά των σύνθετων επιφανειών. Η απόδοση του ακινητοποιημένου καταλύτη TiO_2 σε μια μεταλλική μήτρα μπορεί να αλλάξει ανάλογα με το μέταλλο υποδοχής [16], τη φύση της μήτρας, όπως ο κρυσταλλικός προσανατολισμός [11], καθώς και το μέγεθος κόκκων. Επιπλέον, ο ρόλος της μορφολογίας και της ενεργούς επιφάνειας της υποστηρικτικής μήτρας είναι κρίσιμος, καθώς μπορεί να προκαλέσει βελτίωση στους ρυθμούς αντίδρασης και την φωτοκαταλυτική απόδοση [137]. Η ίδια συμπεριφορά έχει επίσης σημειωθεί και στην περίπτωση τροποποίησης (doping) του καταλύτη με μέταλλο [15]. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τις σύνθετες επικαλύψεις με βάση το νικέλιο, έχει προταθεί ένα μοντέλο «site proximity» για να ληφθεί υπόψη η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Στο μοντέλο αυτό οι μεταλλικές θέσεις ενισχύουν την προσρόφηση των ειδών και οι (γειτονικές) θέσεις TiO_2 χρησιμεύουν για τη φωτομετατροπή των απομονωμένων (και επομένως συγκεντρωμένων) μοριών του ρύπου στη διεπιφάνεια [16,136].

Συνολικά, τα δεδομένα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά υπό ορατή ακτινοβολία επιτεύχθηκε για τις σύνθετες επικαλύψεις με το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης χημικά τροποποιημένης σκόνης $N,S\text{-TiO}_2$.

8. Μελέτη της διάβρωσης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂

Στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής μελέτης της διάβρωσης των απλών και σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/TiO₂. Μελετήθηκαν σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/νανο- TiO₂ που παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά υπό την επιβολή τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Επικαλύψεις Sn-Ni απουσία σωματιδίων στο λουτρό εξετάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες προκειμένου να διερευνηθεί η αμιγής επίδραση της παρουσίας των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου στην καραμτική μήτρα στις μελετώμενες ιδιότητες.

8.1. Εισαγωγή

Υπάρχουν πολλές μελέτες (από το 1960 μέχρι και σήμερα), που αφορούν στη μελέτη της παθητικοποίησης των απλών επικαλύψεων Sn-Ni λόγω των εξαιρετικών αντιδιαβρωτικών χαρακτηριστικών τους [45,127,138–143]. Οι Refaey et al. μελέτησαν την επίδραση των χλωριώντων στη διάβρωση (pitting corrosion) των επικαλύψεων Sn-Ni (Sn-34 wt% Ni) σε διάλυμα NaCl και έδειξαν ότι ο ρυθμός της διάβρωσης του κράματος αυξάνεται με την αύξηση των χλωριώντων στο διαβρωτικό διάλυμα [138]. Οι Wan et al. [143] παρασκεύασαν ηλεκτροχημικά κράμα με σύσταση Sn-33 wt% Ni και μελέτησαν την αντίσταση στη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 5 wt%. Ανέφεραν ότι το κράμα Sn-33 wt% Ni προσφέρει καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με την απλή επικάλυψη Sn λόγω του σχηματισμού παθητικού στρώματος. Οι Wan et al. [40] έχουν μελετήσει τη συμπεριφορά διάβρωσης ηλεκτροχημικά παρασκευασμένων επικαλύψεων Sn-Ni διαφορετικής σύστασης (από 28 wt% έως 50 wt%) σε αραιό διάλυμα θεικού οξέος. Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης προέκυψε ότι η επικάλυψη Sn-37 wt% Ni εκδηλώνει την καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση μεταξύ όλων των επικαλύψεων, λόγω της πολύ συμπαγούς μορφολογίας της που αποτελείται από λεπτούς κόκκους. Επιπλέον, οι Anicai et al. [48] έχουν μελετήσει τη συμπεριφορά κραμάτων SnNi σύστασης 62-72 wt% σε διάλυμα NaCl 0.5 M. Ανέφεραν ότι η αντίσταση πόλωσης του κράματος Sn-Ni έφτασε τα 80 kΩ με μακροπρόθεσμη σταθερότητα, ακόμα και μετά από 360 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο. Η εξαιρετική συμπεριφορά της επικάλυψης έναντι της διάβρωσης αποδόθηκε στη συμπαγή μορφολογία και στους νανοκρυσταλλικούς κόκκους της επικάλυψης που καθυστερούν τη διείσδυση των ιόντων χλωρίου στην επικάλυψη, οδηγώντας έτσι σε βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση.

Οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει ότι η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του κράματος κασσίτερου-νικελίου οφείλεται σε ένα λεπτό προστατευτικό υμένιο, το οποίο αναπτύσσεται στην επιφάνεια της επικάλυψης [45,127,138,139,144,145]. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη της σύστασης του παθητικού οξειδίου, έδειξε τη δημιουργία ενός ενυδατωμένου υμενίου που αποτελείται από Sn^{+4} , OH^- , O^{2-} Ni^{+2} και μερικά μονοατομικά στρώματα SnO_2 , ενώ μπορεί να περιέχει και NiO [142]. Αυτές οι παρατηρήσεις έχουν γίνει τόσο για επικαλύψεις που αποτελούνται μόνο από την ένωση (SnNi) όσο και για επικαλύψεις με πολυφασικό χαρακτήρα που αποτελούνται από τις

ενώσεις SnNi, Ni₃Sn₄ και Ni₃Sn₂ [127]. Δεδομένου ότι το δυναμικό παθητικοποίησης για το κράμα κασσίτερο-νικέλιο είναι σημαντικά χαμηλότερο από το δυναμικό των πρωτογενών μετάλλων, φαίνεται ότι το οξείδιο που δημιουργείται είναι πιο σταθερό από οποιοδήποτε από τα δύο χαμηλότερα οξείδια του νικελίου ή του κασσιτέρου [145]. Ωστόσο, όπως και με τα οξείδια των πρωτογενών μετάλλων, το προστατευτικό οξείδιο του κράματος μπορεί να υιοθετήσει διάφορες καταστάσεις οξείδωσης, οι οποίες αντικατοπτρίζονται στα διαγράμματα Pourbaix (pH-Δυναμικού) για υδατικά διαλύματα [145]. Επιπλέον, σύμφωνα με τη μελέτη των Anler et al [127], το προστατευτικό υμένιο μπορεί να αφαιρεθεί με μηχανική τριβή αλλά θα αναπαραχθεί αυτόματα, και χρειάζονται περίπου 1500 ώρες έκθεση σε αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για να φτάσει σε μια περιοριστική πάχυνση. Ωστόσο, η αντίσταση του κασσιτέρου-νικελίου σε πολλούς διαβρωτικούς παράγοντες ανακτάται σε λιγότερο χρόνο, μετά από μερικές ημέρες γήρανσης. Έχει αναφερθεί πως είναι απαραίτητο η επικάλυψη Sn-Ni να μην έχει πορώδη δομή για αντίσταση στη διάβρωση, ενώ το προστατευτικό υμένιο έχει χαρακτηριστικά μονωτή στα οποία οφείλεται και η αδράνεια της επικάλυψης [127,142]. Ωστόσο, μεταγενέστερες μελέτες έδειξαν πως το παθητικό φιλμ των επικαλύψεων Sn-Ni έχει χαρακτηριστικά επαφής p-n και αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα [141].

Παρόλη την πληθώρα ερευνών για τη μελέτη της διάβρωσης των κραμάτων Sn-Ni, δεν υπάρχουν αναφορές για τα χαρακτηριστικά της διάβρωσης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni ενσωματωμένων με νανοσωματίδια TiO₂. Στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της διάβρωσης των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/TiO₂, ενώ έγινε και η αντίστοιχη μελέτη σε απλές επικαλύψεις Sn-Ni για λόγους σύγκρισης. Στόχος ήταν η διερεύνηση τόσο των χαρακτηριστικών διάβρωσης των σύνθετων επικαλύψεων, αλλά και η μελέτη του παθητικού οξειδίου που αναπτύσσονται σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Στις παρακάτω παραγράφους παρουσιάζεται η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε και τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής.

8.2. Μεθοδολογία

Για τη μελέτη της παθητικοποίησης των απλών και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι μετρήσεων: i) μετρήσεις

ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, ii) μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και iii) μετρήσεις γραμμικής πόλωσης.

i) Οι μετρήσεις *ποτενσιοδυναμικής πόλωσης* πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα 3,5% wt NaCl σε pH = 6 για επιλεγμένες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και σε σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20-30 g/L N,S TiO₂ και συγκρίθηκαν με την σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 20 g/L Evonik, σε διάλυμα τεχνητού ιδρώτα σε θερμοκρασία δωματίου με το pH=5. Η σύνθεση του διαλύματος τεχνητού ιδρώτα που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής: 5g/L NaCl, 1g/L ουρία, 1g/L γαλακτικό οξύ και νερό. Η μελέτη της διάβρωσης σε διάλυμα *τεχνητού ιδρώτα* προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες έκθεσης της σύνθετης επικάλυψης κατά την εφαρμογή της ως τελικό προϊόν (πόμολα, χερούλια κ.α). Για όλες τις μετρήσεις η πειραματική διαδικασία ακολούθησε μια τυποποιημένη σειρά. Αρχικά έγινε καταγραφή του δυναμικού διάβρωσης (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος - OCP) μέχρι σταθεροποίησης της τιμής του. Στη συνέχεια, καταγράφηκαν οι καμπύλες γραμμικής πόλωσης και προσδιορίστηκε η αντίσταση πόλωσης (R_p) μέσω της ανάλυσης γραμμικής παλινδρόμησης. Η τιμή της αντίστασης (R_p) χρησιμεύει ως δείκτης της αποτελεσματικότητας του προστατευτικού παθητικού στρώματος της επιφάνειας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 8.3.

ii) Μετρήσεις *κυκλικής βολταμετρίας* πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό σάρωσης 20mV/sec, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σαρώνοντας καθοδικά μέχρι τα -1,7V vs. Ag/AgCl με επιστροφή μέχρι +1,0V vs. Ag/AgCl.

iii) Τέλος, έγινε μελέτη της συμπεριφοράς των απλών Sn-Ni και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik- TiO₂ με την *τεχνική της γραμμική πόλωσης*. Στόχος ήταν η διερεύνηση των φαινομένων παθητικοποίησης της επιφάνειας και της δημιουργίας οξειδίων, τόσο των απλών όσο και των σύνθετων επικαλύψεων. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υδατικά διαλύματα, σε θερμοκρασία δωματίου (23°C) και σε pH που κυμαίνονταν από 3 < pH < 10:

- i. 3.5wt.%-0.5M NaCl, pH= 7
- ii. 1M NaOH, pH=13
- iii. 0.1M CH₃COOH, pH=2.8

- iv. 0.5M Na₂SO₄, pH=6.5
- v. 1M CH₃COONa, pH=9

Για όλες τις επικαλύψεις εφαρμόστηκε το ίδιο πειραματικό πρωτόκολλο με την παρακάτω αλληλουχία μετρήσεων:

- Εμβάπτιση του δοκιμίου εντός του υδατικού διαλύματος και μέτρηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) μέχρι την σταθεροποίηση της τιμής του.
- Ανοδική σάρωση (Anodic linear sweep voltammetry) για χρόνο $t=120\text{sec}$, ξεκινώντας από εφαρμοζόμενο δυναμικό 0mV έως και 1000mV με βηματική αύξηση κάθε 200mV.
- Μετά από κάθε μέτρηση ανοδικής σάρωσης 0mV, 200mV κτλ., ακολουθεί καθοδική σάρωση της επιφάνειας από την μετατοπισμένη πλέον τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) έως και τα -1500mV, με ρυθμό σάρωσης 10mV/s.
- Μετά τις μετρήσεις ανοδικής και καθοδικής σάρωσης, το δοκίμιο παραμένει εμβαπτισμένο μέσα στο χημικό διάλυμα, μέχρι την σταθεροποίηση της τιμής του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP).

Σε όλες τις περιπτώσεις, η υψηλότερη τιμή εφαρμοζόμενου δυναμικού στην ανοδική σάρωση ήταν +1V, ενώ το χαμηλότερο όριο στην καθοδική σάρωση επιλέχθηκε το -1,5V. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε τρία διαφορετικά είδη επικαλύψεων: α) απλές επικαλύψεις Sn-Ni, β) σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ παρασκευασμένες από λουτρό με συγκεντρώση σωματιδίων 20 g L⁻¹ Evonik TiO₂ και γ) σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ παρασκευασμένες από λουτρό με συγκεντρώση σωματιδίων 30 g L⁻¹ Evonik TiO₂. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

8.3. Αποτελέσματα

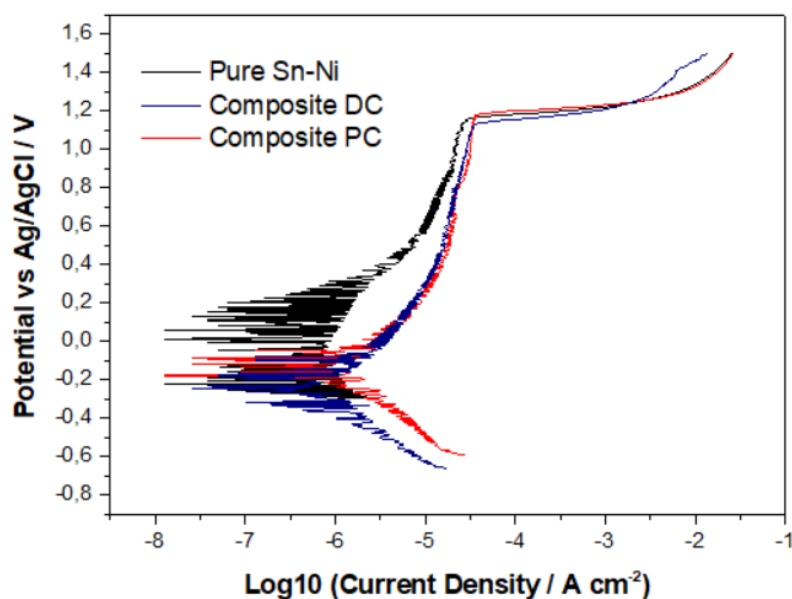
8.3.1. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης

Για όλες τις μετρήσεις η πειραματική διαδικασία ακολούθησε μια τυποποιημένη σειρά όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Οι τιμές R_p παρατίθενται στον Πίνακα 8.1 και Πίνακα 8.2. Οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πραγματοποιήθηκαν

με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s μετά τη σταθεροποίηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και για λόγους σύγκρισης, παρόμοιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και σε απλό απόθεμα Sn-Ni με ισοδύναμο πάχος. Οι μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της παθητικοποίησης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.1 και στην Εικόνα 8.2.

Πίνακας 8.1: Παράμετροι διάβρωσης των απλών και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni και Sn-Ni/TiO₂, όπως προσδιορίστηκαν από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης σε διάλυμα 3.5% wt. NaCl. Οι σύνθετες επικαλύψεις παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂.

	Δείγμα	OCP (V)	R _p (Ohm/cm ²)	J _{pass} (A cm ⁻²)
A	Sn-Ni (Pure)	-0.037	0.56 E 06	2.84 E-05
B	Sn-Ni/TiO ₂ - DC	-0.135	0.1 E 06	3.48 E-05
Γ	Sn-Ni/TiO ₂ -PC 0.1Hz	-0.08	0.38 E 05	3.43 E-05

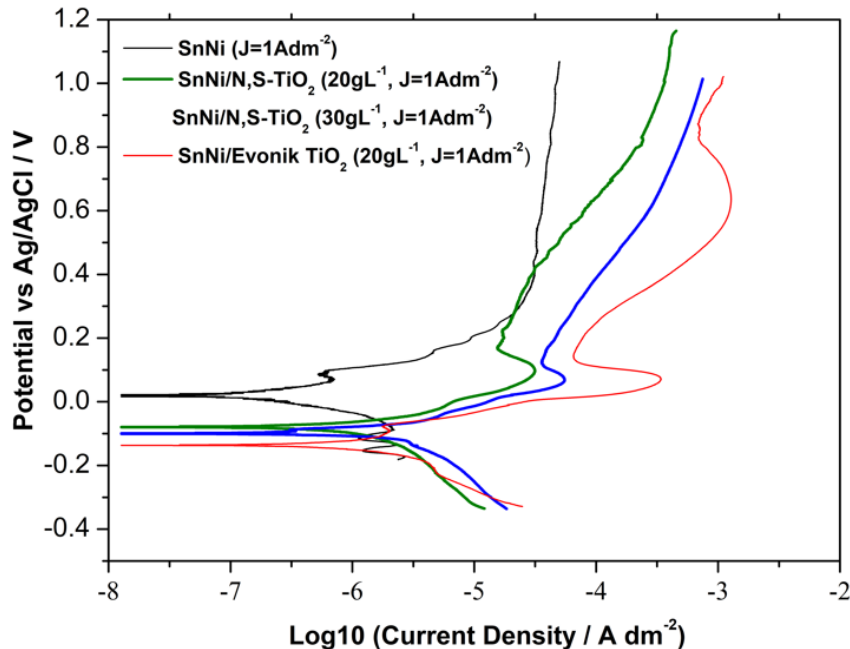


Εικόνα 8.1: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλύψεων Sn-Ni, Sn-Ni/ TiO₂ σε συνεχές ρεύμα για J=1 A/dm² και PC σε ν=0.1Hz για J_p=1 A/dm² σε διάλυμα 3.5% wt NaCl στους 293K (scan rate 1 mV/s).

Πίνακας 8.2: Παράμετροι διάβρωσης των απλών και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni και Sn-Ni/TiO₂ όπως προσδιορίστηκαν από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης σε διάλυμα τεχνητού ιδρώτα. Οι επικαλύψεις παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για J=1 A/dm².

Δείγμα	OCP (V)	R _p (Ohm/cm ²)
--------	---------	---------------------------------------

A	Sn-Ni (Pure)	0.01	0.75 E 05
B	Sn-Ni/TiO ₂ -20g/L Evonik	-0.1	-
Δ	Sn-Ni/TiO ₂ - 20g/L N,S-TiO ₂	-0.008	0.2 E 05
E	Sn-Ni/TiO ₂ -30g/L N,S-TiO ₂	-0.136	-



Εικόνα 8.2: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης επικαλύψεων Sn-Ni, Sn-Ni/ TiO₂ σε διάλυμα τεχνητού ιδρώτα στους 293K (scan rate 100 mV/s).

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.1 και Πίνακα 8.2, το δυναμικό διάβρωσης των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/TiO₂ είναι αρνητικότερο σε σύγκριση με το απλό απόθεμα Sn-Ni, καταδεικνύοντας *λιγότερο ευγενή συμπεριφορά* για τις σύνθετες επικαλύψεις.

Σε διάλυμα 3,5 wt.% NaCl, μεταξύ των δύο σύνθετων επικαλύψεων B και Γ, η επικάλυψη που παρασκευάστηκε με τη χρήση συνεχούς ρεύματος έχει πιο αρνητικό δυναμικό διάβρωσης, υποδηλώνοντας μεγαλύτερη τάση για διάβρωση, πιθανώς λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε Sn στη μεταλλική μήτρα. Επίσης και από τις τιμές αντίστασης (R_p), φαίνεται πως η απλή επικάλυψη (δείγμα A) έχει τη μεγαλύτερη αντίσταση, ενώ οι σύνθετες επικαλύψεις (δείγμα B) και (δείγμα Γ) έχουν παρόμοια τιμή αντίστασης. Για τις επικαλύψεις που εξετάστηκαν στο διάλυμα τεχνητού ιδρώτα σε σχέση με το διάλυμα 3,5% wt. NaCl, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος στα δείγματα A και B, καταγράφεται σε πιο θετικές τιμές, λόγω της μικρότερης

συγκέντρωσης χλωριώντων στο διάλυμα. Επίσης, και για το διάλυμα τεχνητού ιδρώτα φαίνεται από τις τιμές αντίστασης (R_p), ότι η απλή επικάλυψη (δείγμα Α) έχει την μεγαλύτερη αντίσταση σε σχέση με την σύνθετη επικάλυψη (δείγμα Β). Μεταξύ των σύνθετων επικαλύψεων που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με νανοσωματίδια N,S TiO_2 , φαίνεται πως η επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 30g/L (δείγμα Ε) έχει πιο αρνητικό δυναμικό διάβρωσης, υποδηλώνοντας μεγαλύτερη τάση για διάβρωση σε σχέση με την σύνθετη επικάλυψη από λουτρό με 20g/L (δείγμα Δ). Είναι αξιοσημείωτο ότι για τις δυο αυτές σύνθετες επικαλύψεις η περιεκτικότητα του Sn στην κραματική μήτρα είναι παρόμοια, ενώ η επικάλυψη Ε έχει σχεδόν διπλάσιο ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα ($3,25 \pm 0,22$ wt.%).

Το ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}) που είναι ανάλογο με τον ρυθμό διάβρωσης των επικαλύψεων, δεν ήταν εφικτό να υπολογιστεί από τις καμπύλες Tafel, καθώς η πραγματική περιοχή διάβρωσης παραμένει άγνωστη λόγω των φαινομένων παθητικοποίησης που λαμβάνουν χώρα στην ανοδική περιοχή (Εικόνα 8.1 και Εικόνα 8.2). Όσον αφορά την παθητικοποίηση των επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2 , προηγούμενες έρευνες για τις απλές επικαλύψεις Sn-Ni που έχουν παρασκευαστεί με ηλεκτροαπόθεση [127,144,145], έδειξαν ότι αυτές οι επικαλύψεις μπορούν να αναπτύξουν παθητικότητα σε ένα ευρύ φάσμα διαβρωτικών περιβάλλοντων σε διαφορετικές τιμές pH, σε αντίθεση με τα μητρικά μέταλλα, τα οποία υφίστανται ταχεία οξείδωση [145].

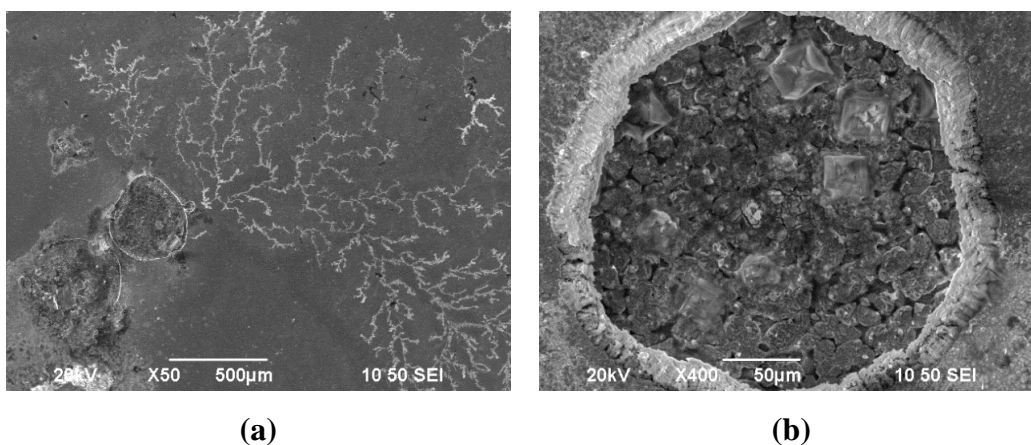
Για τις επικαλύψεις που εξετάστηκαν σε 3,5% wt. NaCl (Εικόνα 8.1), το εύρος δυναμικού μεταξύ του δυναμικού διάβρωσης ($E_{corr}(i=0)$) και του δυναμικού διάσπασης E_{bd} -breakdown (περίπου +1100 mV έναντι Ag/AgCl) αντιπροσωπεύει τη ζώνη παθητικοποίησης, όπου η διάβρωση είναι ελάχιστη ή ακόμη και αμελητέα. Πέρα από το δυναμικό διάσπασης E_{bd} , υπάρχει μια απότομη αύξηση στο ανοδικό ρεύμα, τόσο για την απλή επικάλυψη, όσο και για τις σύνθετες επικαλύψεις. Η συγκεκριμένη μορφή καμπύλης υποδηλώνει τη διάσπαση του παθητικού οξειδίου, υποδεικνύοντας την έναρξη της διάβρωσης (*pitting corrosion*) και την ανοδική ηλεκτροδιάλυση της επικάλυψης. Επιπρόσθετα, η διακύμανση στην πυκνότητα ρεύματος που παρατηρείται στις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης, ειδικά για την απλή επικάλυψη Sn-Ni πριν από το δυναμικό διάσπασης, μπορεί να αποδοθεί σε μετασταθή σημειακή διάβρωση. Οι αιχμές ρεύματος είναι πολύ πιθανό να προκαλούνται από κοιλώματα (pits) διάβρωσης, τα οποία τελικά επαναπαθητικοποιούνται, σε αντίθεση με τη σταθερή σημειακή

διάβρωση, όπου το παθητικό φιλμ δεν μπορεί να επανασηματιστεί πάνω από τα κοιλώματα [146,147]. Από την άλλη, για τις επικαλύψεις που εξετάστηκαν σε τεχνητό ιδρώτα (Εικόνα 8.2) περίπου στα +0,100 mV έναντι Ag/AgCl, καταγράφεται ένα μέγιστο στο ρεύμα και με περαιτέρω αύξηση του δυναμικού, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται. Το δυναμικό αυτό αντιστοιχεί στο *δυναμικό παθητικοποίησης* (E_{pp}), όπου αρχίζει η δημιουργία του παθητικού οξειδίου στην επιφάνεια των επικαλύψεων. Η ζώνη παθητικοποίησης όπου το ρεύμα παραμένει σχετικά σταθερό με αύξηση του δυναμικού, εκτείνεται μέχρι και +1,100 mV έναντι Ag/AgCl. Στην προκειμένη περίπτωση δεν έγινε καταγραφή σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού και δεν εμφανίστηκε το δυναμικό διάσπασης του οξειδίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμπεριφορά ανοδικής πόλωσης των δύο μεμονωμένων μετάλλων, σε παρόμοιες συνθήκες διάβρωσης, διαφέρει σημαντικά από αυτή του κράματος Sn-Ni. Συγκεκριμένα, για το νικέλιο, η καμπύλη ανοδικής πόλωσης σε διάλυμα NaCl 3 wt.% [148] δείχνει ότι δεν παρατηρείται ζώνη παθητικοποίησης πάνω από το δυναμικό διάβρωσης -0,250 mV vs. SHE. Η ανοδική ηλεκτροδιάλυση λαμβάνει χώρα με συνεχή αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης. Αντίθετα, ο κασσίτερος παρουσιάζει *πιο αρνητικό δυναμικό διάβρωσης*, περίπου -0,450 mV vs SHE. Ο κασσίτερος παρουσιάζει εκτεταμένη παθητικοποίηση για εύρος δυναμικού -0,400mV έως 0mV vs. SHE, ενώ πάνω από 0mV vs. SHE, υπάρχει αύξηση στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης, υποδηλώνοντας την ανοδική ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου. Όσον αφορά τη συμπεριφορά διάβρωσης και παθητικοποίησης, η απλή επικάλυψη κασσιτέρου-νικελίου παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση τόσο με τον κασσίτερο, όσο και με το νικέλιο. Η επέκταση της παθητικής ζώνης μειώνει τον κίνδυνο ταχείας διάβρωσης του κράματος, είτε λόγω πόλωσης είτε λόγω γαλβανικών επιδράσεων που προκύπτουν από την παρουσία άλλου κραματικού στοιχείου.

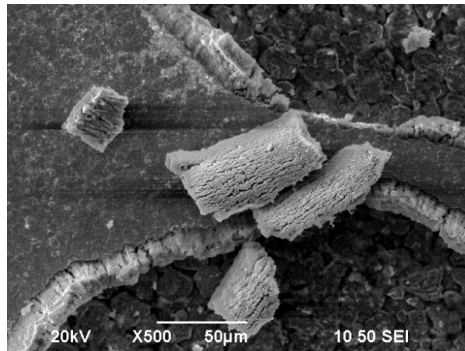
Μετά την ποτενσιodynamική πόλωση, η επιφανειακή μορφολογία των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε 3,5% wt. NaCl εξετάστηκε με χρήση SEM. Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας είναι ενδεικτικά της διάβρωσης με βελονισμούς (*pits*) που χαρακτηρίζεται από έντονους εντοπισμένους κρατήρες, με διάμετρο που φτάνει περίπου τα 500μm. Αυτοί οι κρατήρες πιθανότατα αρχίζουν να σχηματίζονται όταν ένα συγκεκριμένο σημείο στη μεταλλική επιφάνεια (όπως σημειακά ελαττώματα ή γρατσουνιές) εκτίθεται πχ. σε ιόντα χλωρίου. Οι κρατήρες συνεχίζουν να αναπτύσσονται εάν η

ταχεία επαναπαθητικοποίηση δεν καταφέρει να σταματήσει τη συσσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων που παράγονται από τη διάλυση στο σημείο έναρξης της δημιουργίας τους (Εικόνα 8.3).



Εικόνα 8.4: Μικρογραφίες SEM των της σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ παρασκευασμένη σε συνθήκες DC σε $J=1A/dm^2$ μετά την ποτενοσιοδυναμική πόλωση σε 3.5% wt. NaCl.

Στην Εικόνα 8.4 παρουσιάζεται η μικρογραφία επιφάνειας σπασμένων κομματιών, συνοδευόμενη από την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι λευκές περιοχές, που αντιπροσωπεύουν τα σπασμένα κομμάτια, αποτελούνται κυρίως από κασσίτερο και οξυγόνο. Προηγούμενες μελέτες διάβρωσης σε επικαλύψεις Sn-Ni έχουν αναφέρει τον σχηματισμό ενός παθητικού στρώματος σε πολύ χαμηλά δυναμικά, το οποίο έχει εντοπιστεί ότι περιλαμβάνει μερικές μονοστοιβάδες ενώσεων όπως SnO₂, Sn-OH και Ni-OH. Είναι σημαντικό ότι αυτό το παθητικό στρώμα παραμένει ανεπηρέαστο από την παρουσία ιόντων χλωρίου σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμοζόμενων ανοδικών δυναμικών [127,140,142,145]. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω πληροφορίες, είναι εύλογο ότι τα πλούσια σε Sn οξείδια που σχηματίζονται κατά την παθητικοποίηση της επικάλυψης μπορεί να σπάνε μετά από παρατεταμένη έκθεση σε ροή ρεύματος στην επιφάνεια.



(a)

Element	wt. %
C K	2.44
O K	42.04
Cl K	4.25
Ti K	0.65
Ni K	0.67
Sn L	49.95

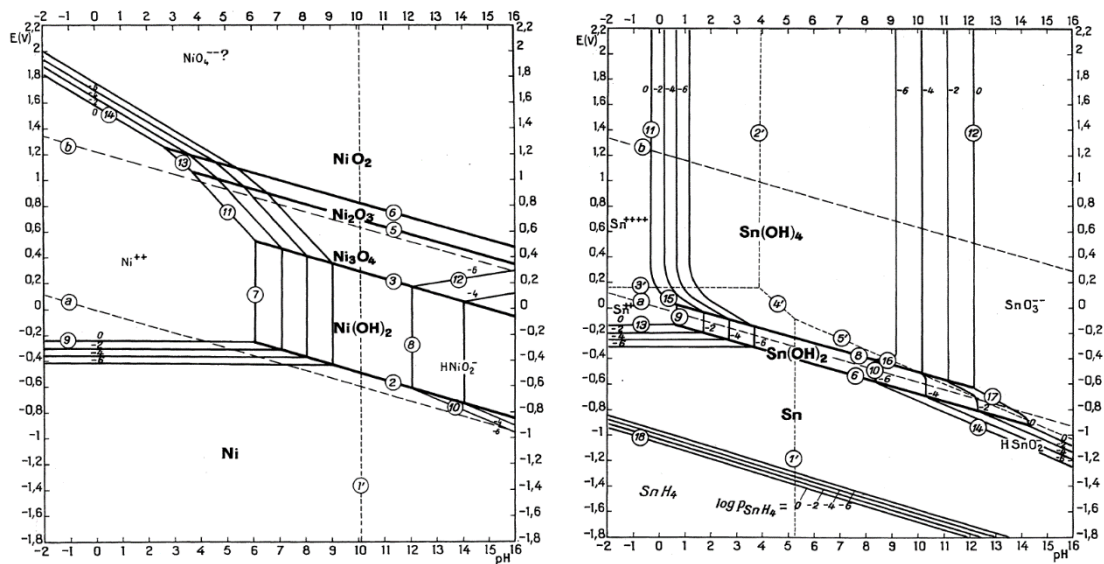
(b)

Εικόνα 8.5. a) Μικρογραφίες SEM και β) στοιχειακή ανάλυση του λευκού σπασμένου κομματιού, της σύνθετης επικάλυψης Sn–Ni/TiO₂ παρασκευασμένη σε συνθήκες DC σε J=1A/dm² μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωση σε 3.5% wt. NaCl.

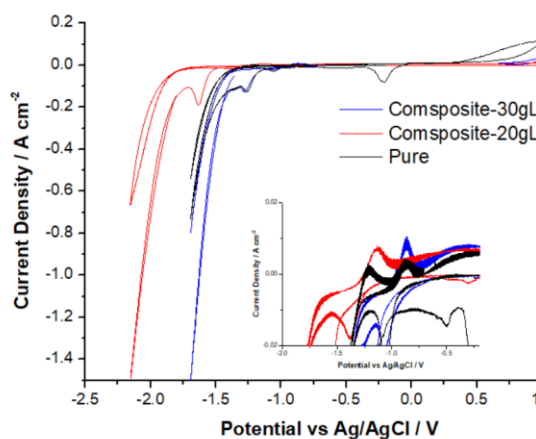
Συνολικά, οι σύνθετες επικαλύψεις έχουν παρόμοια συμπεριφορά στη διάβρωση με τα απλά αποθέματα, όπως: παθητικοποίηση, δημιουργία προστατευτικού οξειδίου και επακόλουθη διάβρωση με βελονισμούς. Ωστόσο, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO₂ δεν έχει θετική επίδραση στην αντοχή στη διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων. Δεδομένου ότι το TiO₂ σχηματίζει σφαιρικά συσσωματώματα που κατανέμονται στην επιφάνεια των επικαλύψεων (Κεφάλαιο 5-6), φαίνεται ότι ανεξάρτητα από τη χημική αδράνεια των νανοσωματιδίων, τα συσσωματωμένα νανοσωματίδια μπορεί να λειτουργούν ως σημεία έναρξης της διάβρωσης λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής τους εντός της μεταλλικής μήτρας [149].

8.3.2. Κυκλική Βολταμετρία

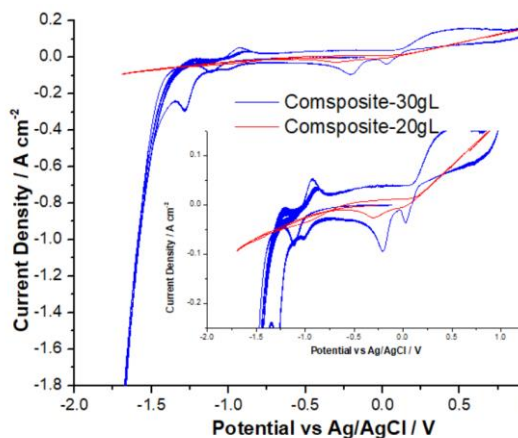
Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά οξειδωτικά διαλύματα, έτσι ώστε να διερευνηθεί το είδος των οξειδίων που δημιουργούνται στην επιφάνεια των επικαλύψεων σε αυτά τα οξειδωτικά περιβάλλοντα. Οι σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος καθοδικά μέχρι τα -1,7V vs Ag/AgCl και στη συνέχεια με ανοδική φορά μέχρι +1,0V vs Ag/AgCl, με ρυθμό σάρωσης 20mV/sec. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, παρατίθενται και τα διαγράμματα Pourbaix E-pH (Εικόνα 8.6) τα οποία δείχνουν τη θέση των σταθερών δυναμικών σε σχέση με τις περιοχές θερμοδυναμικής σταθερότητας, για σύγκριση των θερμοδυναμικών προβλέψεων με την πραγματική ηλεκτροχημική συμπεριφορά κάθε υλικού που μελετήθηκε. Το διάγραμμα Pourbaix του νικελίου δείχνει ότι μπορεί να οξειδωθεί με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους. Τα τέσσερα σταθερά προϊόντα οξείδωσης είναι τα Ni^{2+} , $Ni(OH)_2$, NiO και $HNiO_2$. Για τον κασσίτερο το διάγραμμα Pourbaix δείχνει ότι ο κασσίτερος μπορεί να οξειδωθεί σε SnO_2 ή σε Sn^{+2} , Sn^{+4} , H_2SnO_3 and SnO_3^- και με αναγωγή να σχηματιστεί το υδρίδιο SnH_4 [150].



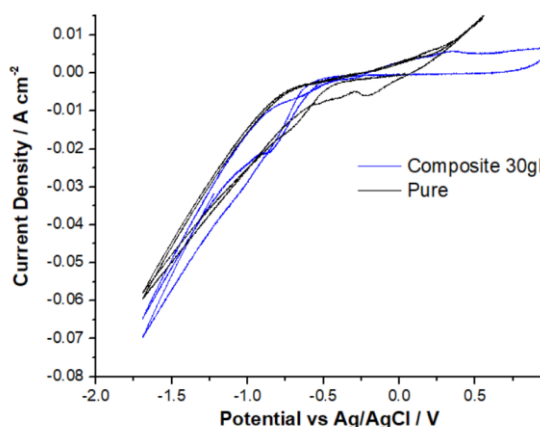
Εικόνα 8.6: Διάγραμμα Pourbaix Ni (αριστερά) και κασσιτέρου (δεξιά), σε H_2O στους $25^\circ C$ [150].



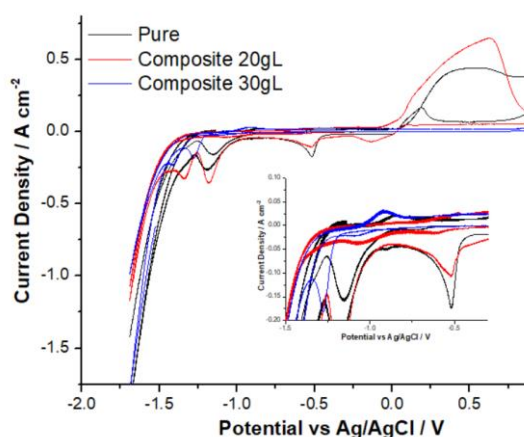
α) 0.5M NaCl



β) 0.5M Na₂SO₄



γ) 0,1M CH₃COOH



δ) 1M CH₃COONa

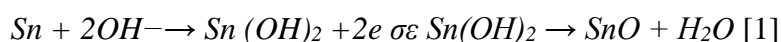
Εικόνα 8.7: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας της απλής επικάλυψης Sn-Ni και των σύνθετων επικάλυψων Sn-Ni/TiO₂ παρασκευασμένων από λουτρό με 20 και 30g/L Evonik TiO₂, σε α) 0.5M NaCl, β) 0.5M Na₂SO₄, γ) 0,1M CH₃COOH και δ) 1M CH₃COONa.

Διάλυμα 0,5 M NaCl (pH=6,6)

Στο διάλυμα **0,5 M NaCl (pH=6,6)** η ανοδική καμπύλη εμφανίζει δύο κορυφές. Για την απλή επικάλυψη, η πρώτη ανοδική κορυφή εμφανίζεται στα -1.21V και η δεύτερη εμφανίζεται -0,87V. Για τις σύνθετες επικαλύψεις, παρασκευασμένες από λουτρό με 20g/L εμφανίζεται μόνο μια κορυφή περίπου στα -1,13V και η επικάλυψη παρασκευασμένη από λουτρό με 30g/L εμφανίζεται μια κορυφή στα -0,87V. Η πυκνότητα ρεύματος στις κορυφές αυτές φτάνει τα $2-9 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Από τα διαγράμματα Pourbaix για τα δύο μέταλλα φαίνεται πως σε pH=6,6 μέχρι τα +1V, το

νικέλιο δεν δημιουργεί κάποιο οξείδιο, καθώς βρίσκεται στην περιοχή της ενεργούς ηλεκτροδιάλυσης, ενώ ο κασσίτερος σχηματίζει οξείδια [150].

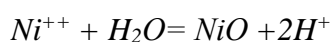
Με βάση τόσο προηγούμενες μελέτες πάνω στις απλές επικαλύψεις Sn-Ni σε 3% wt NaCl, αλλά και σύμφωνα με τα διαγράμματα Pourbaix, οι κορυφές στα -1,21V έως -1,13V δεν αντιστοιχούν στη δημιουργία κάποιου οξειδίου είτε νικελίου, είτε κασσιτέρου. Ωστόσο, από το διάγραμμα Pourbaix για τον Sn φαίνεται ότι σε πολύ υψηλές τιμές υπέρτασης $< -1V$, και κυρίως σε όξινα διαλύματα, μπορεί να αντιδράσει όχι μόνο μέσω αντιδράσεων οξείδωσης, αλλά και με αναγωγή με το σχηματισμό του αερίου υδριδίου SnH_4 [150]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, κατά τη διάρκεια της καθοδικής σάρωσης για την απλή επικάλυψη το εφαρμοζόμενο δυναμικό ξεπέρασε τα -1,7V και για τη σύνθετη επικάλυψη από λουτρό με 20g/L ξεπέρασε τα -2V. Επομένως, είναι πιθανό η κορυφή στα -1,21V και -1,13V για την απλή και σύνθετη επικάλυψη αντίστοιχα, να αποδίδονται στην οξείδωση (εκρόφιση) της ένωσης SnH_4 . Σε προηγούμενες μελέτες έχει αναφερθεί ότι η κορυφή κοντά στα -0,87V αποδίδεται στον σχηματισμό του $[Sn(OH)_2]$, το οποίο αφυδατώνεται σε υψηλότερες τιμές δυναμικού σε (SnO), με βάση την αντίδραση:



Και στις τρεις περιπτώσεις αποθεμάτων (απλές και σύνθετες επικαλύψεις), κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού από τα $\sim -0,7V$ προς πιο θετικά δυναμικά, το ρεύμα παραμένει σχεδόν μηδενικό φτάνοντας ένα πλατό, καταδεικνύοντας τον σχηματισμό προστατευτικού στρώματος οξειδίου. Στη συνέχεια, για τις απλές επικαλύψεις μετά τα +0,2V έως +1V το ρεύμα αυξάνεται απότομα, χωρίς η αύξηση αυτή να μπορεί να συνδεθεί με την έκλυση του οξυγόνου (πριν από το δυναμικό αναγωγής οξυγόνου). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το παθητικό στρώμα καταστρέφεται, με έναρξη της διάβρωσης διάτρησης, όπου τα οξείδια μετάλλων ($MxOy$) διαλύονται σε Mn^+ ($M = Sn$ και/ή Ni) στο διάλυμα [138]. Για τις σύνθετες επικαλύψεις, η αύξηση του ρεύματος παρατηρείται σε πιο ανοδικά δυναμικά και συγκεκριμένα μετά τα +0,5V.

Στο δεύτερο κύκλο, κατά την καθοδική σάρωση για την απλή επικάλυψη Sn-Ni εμφανίζονται δυο κορυφές, στα -0,25V και στα -1,25V, ενώ για τις σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζεται μόνο μια κορυφή στα -1,3V. Η κορυφή που εμφανίζεται στα -

0,25V ενδεχομένως να αποδίδεται στην αναγωγή του NiO σε Ni. Στην ανοδική περιοχή η δημιουργία του NiO περιγράφεται από την αντίδραση:



Οι κορυφές που εμφανίζονται σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού (από -1,25V έως -1,3V) αποδίδονται στην αναγωγή των οξειδίων του κασσιτέρου SnO₂ και SnO σε Sn [138].

Πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την πρώτη καθοδική σάρωση από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) προς αρνητικότερες τιμές δυναμικού έως -1,7V, εμφανίστηκε μια κορυφή περίπου στα -1V, η οποία πιθανότατα να αντιστοιχεί στην αναγωγή του εγγενούς παθητικού στρώματος οξειδίου που δημιουργείται στην επικάλυψη κατά την επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στις σύνθετες επικαλύψεις, όμως, η κορυφή αυτή ήταν σχεδόν ανύπαρκτη.

Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συνάφεια με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει σε διαλύματα NaCl σε απλές επικαλύψεις Sn-Ni [138,143,145].

Στο ουδέτερο διάλυμα 0,5 M Na₂SO₄ (pH=6,8), από τα διαγράμματα Pourbaix φαίνεται ότι μέχρι τα +1V, το νικέλιο δεν δημιουργεί κάποιο οξύδιο καθώς βρίσκεται στην περιοχή της ενεργούς ηλεκτροδιάλυσης. Όσον αφορά το ανοδικό μέρος της καμπύλης παρατηρούνται τα εξής: για την σύνθετη επικάλυψη, παρσκευασμένης από λουτρό με συγκέντρωση 30g/L TiO₂, εμφανίζεται μια ανοδική κορυφή περίπου στα -1,21V, μια στα -0,93V. Όπως αναφέρθηκε και στις μετρήσεις στο διάλυμα 0,5M NaCl, η κορυφή στα -1,21V μπορεί να αποδίδεται στην οξείδωση (εκρόφιση) της ένωσης SnH₄, ενώ η κορυφή κοντά στα -0,93V να αντιστοιχεί στον σχηματισμό του [Sn(OH)₂]. Κατά τη σάρωση σε μεγαλύτερα δυναμικά, η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος μειώνεται συνεχώς, φτάνοντας το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) σε μηδενική πυκνότητα ρεύματος. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού οδηγεί στη δημιουργία μιας κορυφής που ξεκινά στα +0,1V και κλείνει στα +0,8V. Δεδομένου ότι το υδροξείδιο του κασσιτέρου είναι θερμοδυναμικά ασταθές ως προς το αντίστοιχο οξύδιο, η αύξηση του δυναμικού συνοδευόμενη από μείωση του παθητικού ρεύματος θα μπορούσε να οφείλεται στην αφυδάτωση των υδροξειδίων του κασσιτέρου σε SnO₂. Με αυτό τον τρόπο το παθητικό οξύδιο γίνεται πιο συμπαγές και προστατεύει καλύτερα την επιφάνεια [2]. Επιπλέον,

αύξηση του δυναμικού συνοδεύεται από αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, η οποία αντιστοιχεί στη διάρρηξη του προστατευτικού οξειδίου. Ωστόσο, για την σύνθετη επικάλυψη που έχει παραχθεί από λουτρό με 20g/L TiO₂, δεν εμφανίζεται καμία κορυφή παρά μόνο μια απότομη αύξηση στο ρεύμα μετά τα +0,1V μέχρι και τα +1V, που αντιστοιχεί στην έναρξη της ηλεκτροδιάλυσης των οξειδίων της επιφάνειας. Η μορφή της καμπύλης της κυκλικής βολταμετρίας είναι πολύ διαφορετική για τις δύο σύνθετες επικαλύψεις, με τη πυκνότητα ρεύματος να καταγράφει αρκετά μικρότερες τιμές για την σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 30g/L νανοσωματίδια τιτανίας (Εικόνα 8.7β).

Στην καθοδική περιοχή για τη σύνθετη επικάλυψη από λουτρό με 30 g/L, εμφανίζονται τρεις κορυφές. Η κορυφή στα +0,03V και στα -0,3V θα μπορούσε να αποδοθεί στην αναγωγή των οξειδίων Ni₃O₄ και NiO σε Ni. Η κορυφή στα -1V μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των οξειδίων του κασσιτέρου SnO₂ και SnO σε Sn.

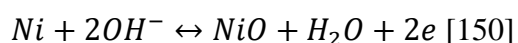
Διάλυμα CH₃COOH pH=2.8

Στην περίπτωση του διαλύματος **CH₃COOH pH=2.8** παρατηρήθηκαν τα εξής:

Για την απλή επικάλυψη κατά την ανοδική σάρωση από -1,7V μέχρι τα -0,7V παρατηρείται αύξηση της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος μέχρι το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Από -0,7V μέχρι -0,2V επιτυγχάνεται μηδενική πυκνότητα ρεύματος, ενδεχομένως λόγω της δημιουργίας παθητικού οξειδίου. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού μέχρι +0,1V οδηγεί σε απότομη αύξηση του ρεύματος, η οποία συνδέεται με τη διάρρηξη του παθητικού οξειδίου. Στην καθοδική σάρωση, μόνο μια κορυφή σχηματίζεται στα +0.4V, που αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδίου NiO σε νικέλιο. Σε αυτές τις τιμές pH οι παρακάτω αντιδράσεις μπορεί να λάβουν χώρα:



και/ή



Για τη σύνθετη επικάλυψη στην ανοδική καμπύλη μετά τα +0,2V μέχρι τα +1V, φαίνεται η ανάπτυξη προστατευτικού στρώματος οξειδίου, ενώ στην καθοδική σάρωση δεν παρατηρείται καμία κορυφή. Αυτή η συμπεριφορά καταδεικνύει ότι το στρώμα

οξειδίου που έχει σχηματιστεί είναι συμπαγές και θερμοδυναμικά σταθερό, καθώς ακόμα και σε αρκετά αρνητικές τιμές υπέρτασης δεν φαίνεται να διαλύεται. Στο συγκεκριμένο διάλυμα φαίνεται πως η ανάπτυξη του προστατευτικού οξειδίου λειτουργεί σαν μονωτής, προστατεύοντας έτσι την επιφάνεια σε μεγάλο εύρος δυναμικού.

Διάλυμα CH₃COONa pH 9

Στην περίπτωση του διαλύματος CH₃COONa pH 9, η ανοδική καμπύλη (πριν από την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου) δείχνει: για το απλό απόθεμα μια παθητική κατάσταση, για τη σύνθετη επικάλυψη από λουτρό με 20g/L μια κορυφή διάλυσης, και για τη σύνθετη επικάλυψη παρασκευασμένη από λουτρό με 30g/L μια οριστικά παθητική κατάσταση.

Όσον αφορά το απλό απόθεμα κατά την ανοδική σάρωση από -1,5V, για μεγάλο εύρος δυναμικού μέχρι το δυναμικό διάβρωσης ($E_{corr} = +0,1V$), παρατηρείται μηδενική πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στη δημιουργία παθητικού οξειδίου. Με περαιτέρω αύξηση της υπέρτασης μέχρι +0,2V, παρατηρείται αύξηση του ρεύματος, η οποία συνδέεται με τη διάρρηξη του παθητικού οξειδίου που έχει δημιουργηθεί ή με την ενεργή διάλυση του νικελίου προς σχηματισμό οξειδίων του νικελίου [45]. Ωστόσο, με αύξηση της υπέρτασης μέχρι +1V, το ρεύμα φαίνεται να σταθεροποιείται. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει τη δημιουργία μιας νέας οξειδωτικής κατάστασης είτε την επαναδημιουργία του παθητικού φιλμ.

Για τη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 20g/L, κατά την ανοδική σάρωση από -1,5V, για μεγάλο εύρος δυναμικού μέχρι το δυναμικό διάβρωσης ($E_{corr} = -0,1V$), παρατηρείται μηδενική πυκνότητα ρεύματος. Ωστόσο, αύξηση της υπέρτασης από +0,2V μέχρι +1V δείχνει τη σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος. Αυτή η συμπεριφορά συνδέεται με τη δημιουργία ή τον μετασχηματισμό των οξειδίων του νικελίου στην επιφάνεια της επικάλυψης. Η κορυφή διάλυσης θα μπορούσε να σχετίζεται με τον ηλεκτροσχηματισμό του ένυδρου στρώματος Ni(OH)₂, το οποίο μετασχηματίζεται χημικά και ηλεκτροχημικά για να παραχθεί το παθητικό στρώμα NiO₂[45]. Στην περίπτωση της σύνθετης επικάλυψης παρασκευασμένης από λουτρό με 30g/L νανοσωματίδια τιτανίας, στην ανοδική καμπύλη εμφανίζεται μια μικρή κορυφή στα -1V, που αντιστοιχεί στον σχηματισμό του υδροξειδίου του κασσιτέρου, ενώ δεν

καταγράφεται καμία άλλη μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, η οποία είναι μηδενική. Το στρώμα οξειδίου που έχει σχηματιστεί είναι συμπαγές, λειτουργεί σαν μονωτής, προστατεύοντας την επιφάνεια σε όλο το εύρος του επιβαλλόμενου δυναμικού.

Στην καθοδική καμπύλη εμφανίζονται διάφορες κορυφές:

- Στα +0V έως -0,2V, για τη σύνθετη επικάλυψη από λουτρό με 20g/L TiO₂, που αντιστοιχεί στην αναγωγή σε νικέλιο των οξειδίων του νικελίου.
- Στα -0,5V, για την απλή και τη σύνθετη επικάλυψη από λουτρό με 20g/L TiO₂, που αντιστοιχεί στην αναγωγή σε νικέλιο των οξειδίων του νικελίου. Το διάγραμμα pH-δυναμικού του νικελίου δείχνει ότι το Ni σε pH 9 και εύρος δυναμικού (0 έως 1000 mV) υπάρχει με τη μορφή NiO και Ni₃O₄. Σε δυναμικό μεγαλύτερο από 500 mV υπάρχει με τη μορφή NiO₂. Η αύξηση του pH ευνοεί την καθίζηση υδροξειδίου μετάλλου [45,150].
- Στο εύρος -1,25V έως -1,5V, για την απλή και τις σύνθετες επικαλύψεις οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στην αναγωγή των οξειδίων του κασσιτέρου σε κασσίτερο.
- Συνολικά, οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας έδειξαν πως στα διάφορα οξειδωτικά διαλύματα, τόσο οι απλές, όσο και οι σύνθετες επικαλύψεις, χαρακτηρίζονται από *παθητικοποίηση σε μεγάλο εύρος τιμών pH και δυναμικού*. Τα αποτελέσματα είναι σε συνάφεια με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει σε απλές επικαλύψεις Sn-Ni, ωστόσο είναι σημαντικό να επισημανθεί η μεγάλη διαφοροποίηση στη συμπεριφορά των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30g/L TiO₂, δηλαδή με αυξημένο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα. Φαίνεται πως ανεξάρτητα από την παθητικοποίηση της μήτρας, η ενσωμάτωση της τιτανίας σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην μεταλλική μήτρα επιδρά *διαφορετικά* στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στην πιο γρήγορη κάλυψη της επιφάνειας με προστατευτικό οξειδίου, δεδομένου ότι σημαντικό μέρος της επιφάνειας της σύνθετης επικάλυψης είναι ήδη κατειλημμένο από το οξείδιο του τιτανίου.

8.3.3. Γραμμική Πόλωση

Στόχος της μελέτης των απλών Sn-Ni και σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/Evonik- TiO₂ με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης, ήταν η διερεύνηση της εξέλιξης της ανάπτυξης των οξειδίων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των επικαλύψεων σε διάφορα διαβρωτικά μέσα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης φαίνονται στην Εικόνα 8.8, Εικόνα 8.9, Εικόνα 8.10, Εικόνα 8.11 και Εικόνα 8.12.

Στην περίπτωση του διαλύματος **3,5wt.% NaCl με pH=6.6** και στις τρεις περιπτώσεις επικαλύψεων οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης δείχνουν ότι όσο αυξάνεται το δυναμικό σε πιο θετικές τιμές (0mV-1000mV), το ρεύμα αυξάνεται, ενοείται έτσι η απώλεια ηλεκτρονίων και επομένως το σύστημα γίνεται πιο οξειδωτικό. Οι καμπύλες ρεύματος χρόνου δείχνουν ότι η απλή επικάλυψη έχει *υψηλότερους ρυθμούς οξείδωσης* σε σύγκριση με τις σύνθετες επικαλύψεις. Οι καμπύλες καθοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν για το απλό απόθεμα εμφανίζουν *δύο* κορυφές. Η κύρια κορυφή εμφανίζεται πρώτη στα $\sim -0,2V$, ενώ η δεύτερη στα $\sim -0,6V$ εμφανίζεται *μόνο όταν* η ανοδική πόλωση πραγματοποιείται για δυναμικό μεγαλύτερο από 600mV. Όσο η ανοδική πόλωση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερα δυναμικά, οι κορυφές γίνονται μεγαλύτερες και μετατοπίζονται σε πιο αρνητικές τιμές δυναμικού. Με την εφαρμογή υψηλότερων δυναμικών ανοδικής πόλωσης (πάνω από -800 mV), οι κορυφές που σχηματίζονται μπορούν να αποδοθούν στην *αναγωγή τυχόν υπολειμματικών οξειδίων* που δεν είχαν αναχθεί πλήρως στην προηγούμενη καθοδική σάρωση του δυναμικού. Για τη σύνθετη επικάλυψη παρασκευασμένη από λουτρό με 20 g L⁻¹ Evonik TiO₂, η καθοδική σάρωση αποκάλυψε τις ίδιες κορυφές με αυτές της απλής επικάλυψης Sn-Ni, ωστόσο οι κορυφές είναι μικρότερες *άλλα* έχουν μεγαλύτερο εύρος. Μια τρίτη κορυφή στα $\sim -1,26 V$ παρατηρείται για εφαρμογή υψηλότερων δυναμικών ανοδικής πόλωσης (πάνω από -600 mV). Στην τελευταία περίπτωση για τη σύνθετη επικάλυψη 30 g L⁻¹ Evonik TiO₂ η εμφάνιση της κορυφής στα $\sim -0,2V$, μόλις που σχηματίζεται, ενώ φαίνεται ότι οι κύριες κορυφές οξειδίων σχηματίζονται κάτω από τα -1V. Από τις καθοδικές καμπύλες σάρωσης, παρατηρείται ότι τα καθοδικά ρεύματα για τις σύνθετες επικαλύψεις είναι *μια τάξη μεγέθους μικρότερα* σε σύγκριση με τις απλές επικαλύψεις Sn-Ni. Ενδεχομένως, τα προϊόντα οξείδωσης στις σύνθετες επικαλύψεις σχηματίζονται πολύ πιο αργά. Επίσης, παρόλο που κατά τη διάρκεια της ανοδικής πόλωσης οι τιμές

στα ανοδικά ρεύματα των σύνθετων επικάλυψεων ήταν διαφορετικές, τα καθοδικά ρεύματα ήταν τα ίδια. Αυτό μπορεί να οφείλεται: α) είτε δεν ανήκαν όλα τα οξειδωμένα προϊόντα στη σύνθετη επικάλυψη (β) ή σχηματίζεται μια τέταρτη ενεργή κορυφή (αιχμή AIV), η οποία μπορεί να αντιστοιχεί σε μερικό μετασχηματισμό του οξειδίου NiO σε οξείδιο Ni₃O₄.

Η επίδραση του όξινου διαλύματος **CH₃COOH με χαμηλό pH=2,8** απουσία χλωριόντων έδειξε ότι και στις τρεις περιπτώσεις επικαλύψεων (απλά και σύνθετα αποθέματα), κατά τη διάρκεια της ανοδικής πόλωσης, τα ρεύματα κυμαίνονται από 0 έως 10⁻⁴ A. Στην απλή επικάλυψη, οι καμπύλες ρεύματος χρόνου δείχνουν ότι τα ανοδικά ρεύματα σταθεροποιούνται μετά από σχεδόν 20 δευτερόλεπτα. Ωστόσο, στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων και ειδικά για την περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30g/L TiO₂, το ρεύμα έχει μορφή κύματος και παίρνει την υψηλότερη τιμή για ανοδική πόλωση στα 200mV. Η καθοδική σάρωση δείχνει τον σχηματισμό μιας ημι-κορυφής στα -0,7V στην περίπτωση της ανοδικής πόλωσης από 0-200mV. Αυτό οφείλεται στην αναγωγή των οξειδωτικών φάσεων όπου ευνοείται ο σχηματισμός τους σε εύρος δυναμικών 0-200mV. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις καταγράφεται μια ταχεία πτώση ρεύματος σε δυναμικά μεγαλύτερα από -0,8 V, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή του υδρογόνου.

Στην περίπτωση του διαλύματος **0.5M Na₂SO₄ σε ουδέτερο pH=7**, οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για την απλή επικάλυψη δείχνουν μια ταχεία μείωση του ρεύματος, το οποίο σταθεροποιείται μετά από σχεδόν 60 δευτερόλεπτα. Τα ανοδικά ρεύματα έχουν πολύ μικρές τιμές κοντά στο μηδενικό ρεύμα. Για την απλή επικάλυψη, στην καθοδική σάρωση δεν σχηματίστηκαν κορυφές, το οποίο σημαίνει ότι κατά την ανοδική πόλωση στα 0 mV δεν έλαβε χώρα κάποια αντίδραση. Με ανοδική πόλωση σε υψηλότερα δυναμικά, η καθοδική σάρωση έδειξε ότι αρχίζουν να σχηματίζονται κορυφές. Για την απλή επικάλυψη, η κύρια κορυφή εμφανίζεται περίπου στα -1,1 V, όταν η ανοδική πόλωση έχει πραγματοποιηθεί σε δυναμικά έως 600mV, ενώ μια μεγάλη κύρια κορυφή εμφανίζεται περίπου στα -1,25 V, όταν η ανοδική πόλωση έχει πραγματοποιηθεί σε δυναμικά μεγαλύτερα από 800mV. Οι σύνθετες επιστρώσεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30g/L τιτανίας παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την απλή επικάλυψη. Ωστόσο, στην περίπτωση των σύνθετων

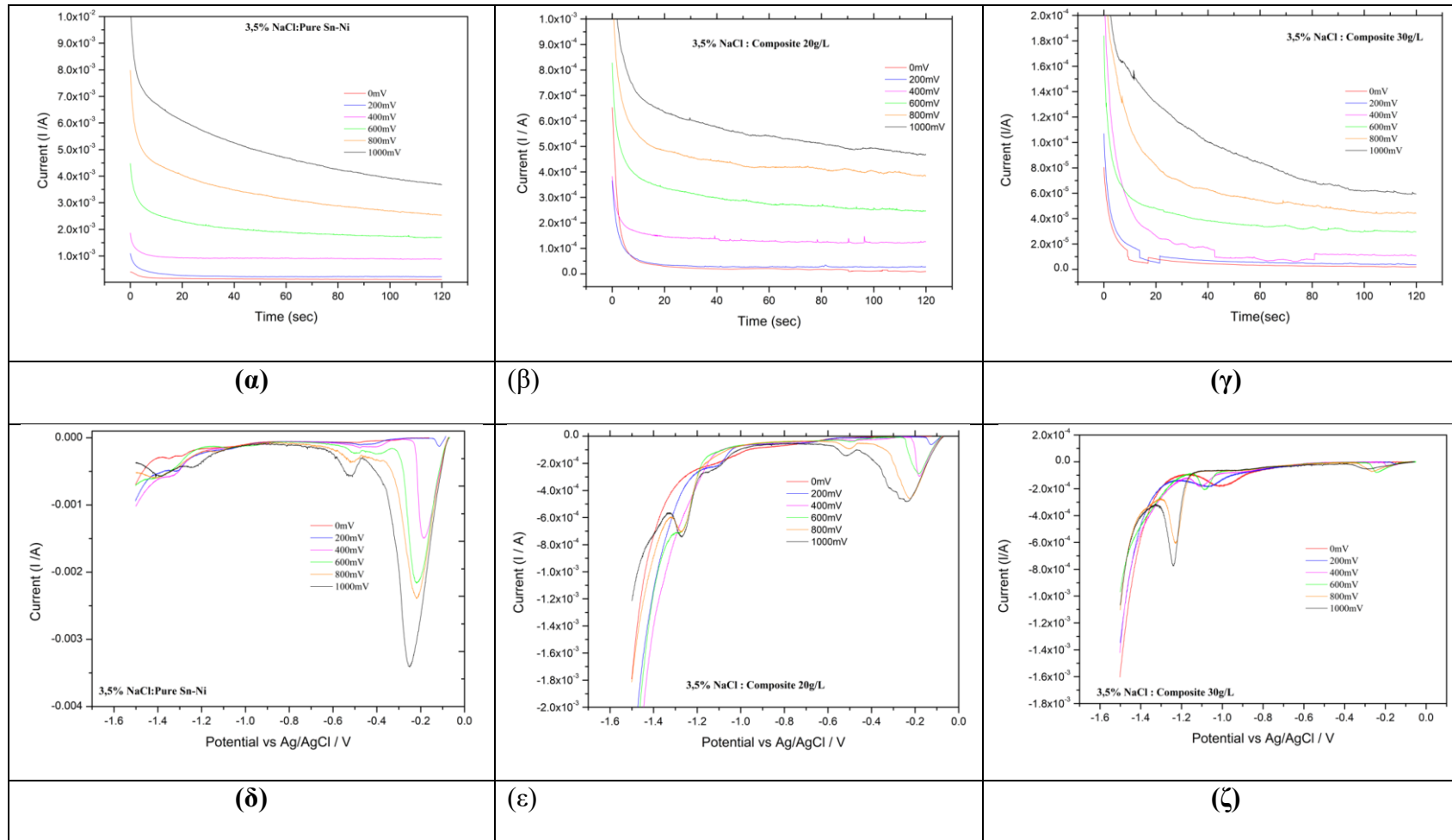
επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20g/L TiO₂, η ανοδική πόλωση από 400mV και πάνω, οδηγεί στη δημιουργία μιας πλατιάς κορυφής στα -0,2V.

Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση σε βασικό pH, δυο διαφορετικών διαλυμάτων. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του διαλύματος **1M CH₃COONa με pH=9** και του **1M NaOH με pH=14**.

Για το διάλυμα 1M CH₃COONa με pH=9, οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης καταγράφηκαν και τα αποτελέσματα δεν δείχνουν μεγάλες διαφορές σε σύγκριση με τα διαλύματα με χαμηλότερες τιμές pH. Τα ανοδικά ρεύματα κυμαίνονται από 0 έως 10⁻⁴ A και στις τρεις περιπτώσεις (απλά και σύνθετα αποθέματα), με τα σύνθετα αποθέματα να αργούν να σταθεροποιήσουν το ανοδικό ρεύμα. Τα αποτελέσματα της καθοδικής σάρωσης έδειξαν ότι για την απλή επικάλυψη σχηματίζεται μόνο μία κορυφή στα -1,2V περίπου, που μετατοπίζεται σε πιο αρνητικά δυναμικά με την εφαρμογή υψηλότερου δυναμικού ανοδικής πόλωσης (≤600mV). Από την άλλη πλευρά, για τη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 20g/L TiO₂, εμφανίζονται τρεις κορυφές. Οι κορυφές αυτές σχηματίζονται στα ~ -0,5V, ~ -1,1V και η τρίτη στα ~ -1,3V για υψηλότερες τιμές δυναμικού ανοδικής πόλωσης (≤800mV). Για ανοδική πόλωση στα -400mV οι κορυφές γίνονται μεγαλύτερες, οι οποίες δείχνουν ότι λαμβάνει χώρα κάποια δράση. Για τη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε από λουτρό με 30g/L TiO₂, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά όπως και για την απλή επικάλυψη.

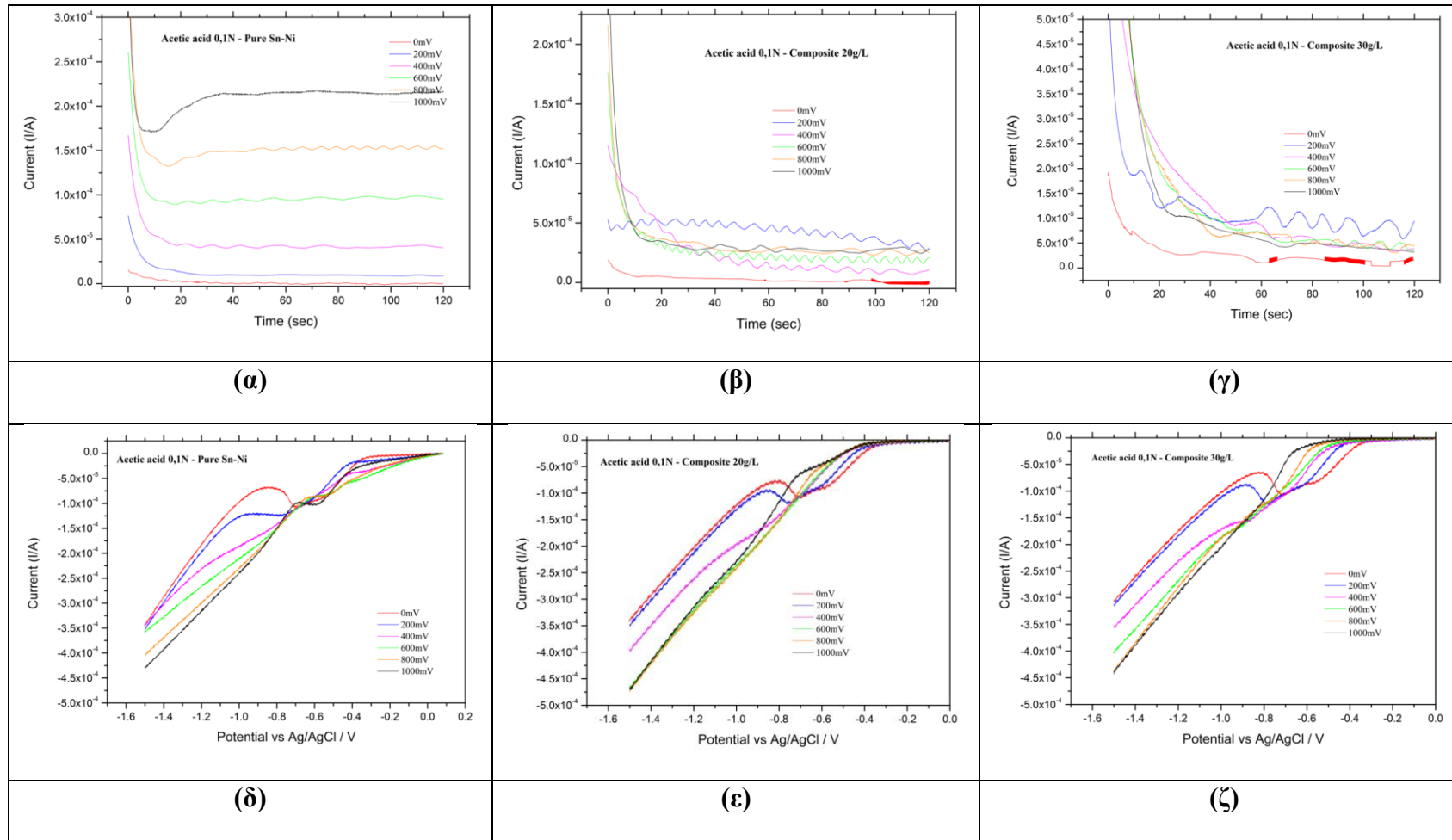
Για το διάλυμα **1M NaOH με pH=14**, οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν δείχνουν πολύ μεγάλες διαφορές σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα διαλύματα με χαμηλότερες τιμές pH. Τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα λαμβάνουν τις μεγαλύτερες τιμές, με τα ανοδικά ρεύματα να φτάνουν και μέχρι και τα 0,05 A για ανοδική πόλωση στα 1000mV. Ωστόσο και στις τρεις περιπτώσεις (απλά και σύνθετα αποθέματα), δεν παρατηρείται η δημιουργία καμίας κορυφής στην καθοδική σάρωση.

3,5% wt. NaCl



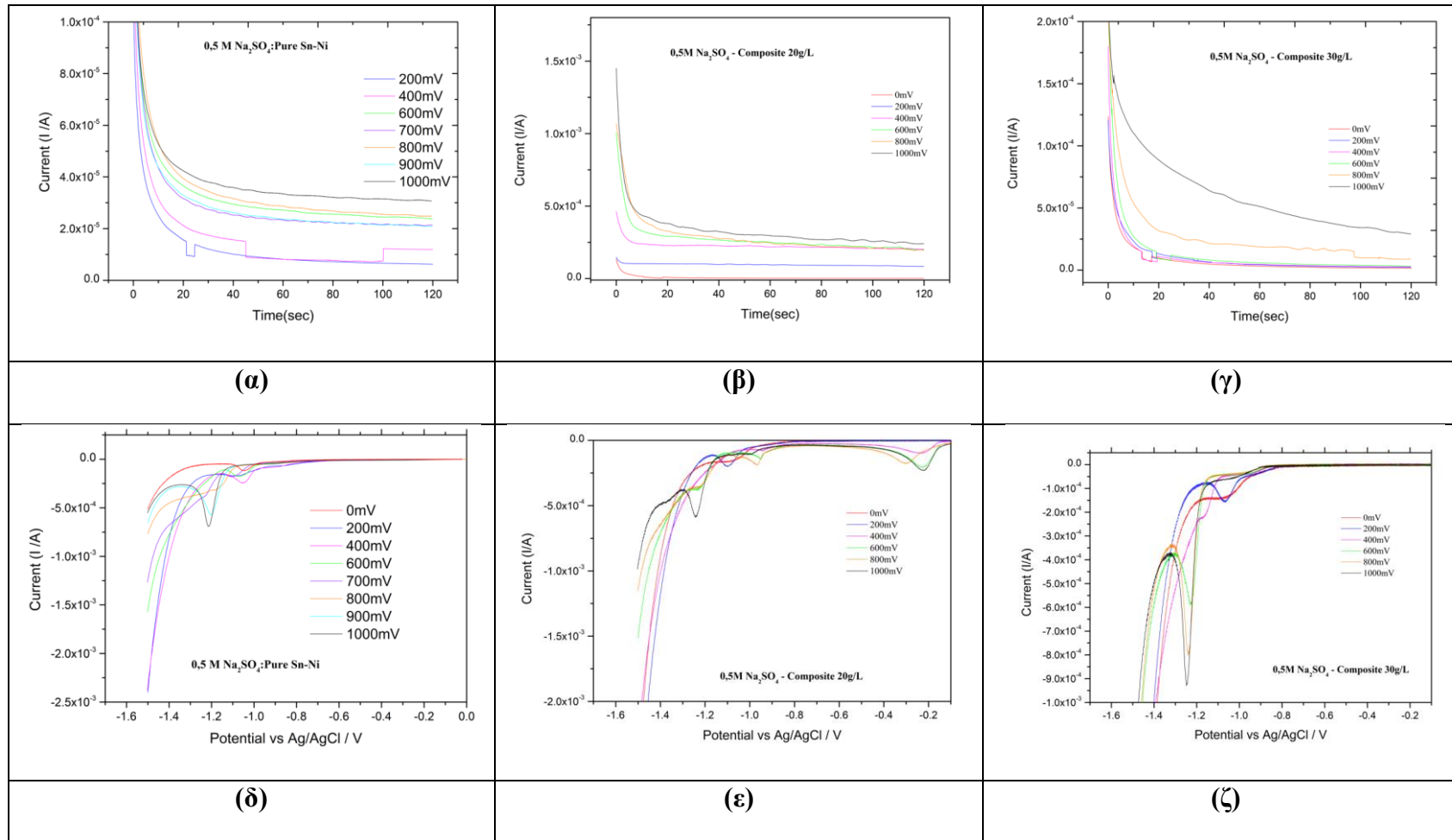
Εικόνα 8.13: Καμπύλες γραμμικής σάρωσης (ανοδικής και καθοδικής) σε διάλυμα 3,5% wt. NaCl :α,δ) απλής επικάλυψης Sn-Ni, β) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ και γ,ζ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂.

0,1M CH₃COOH



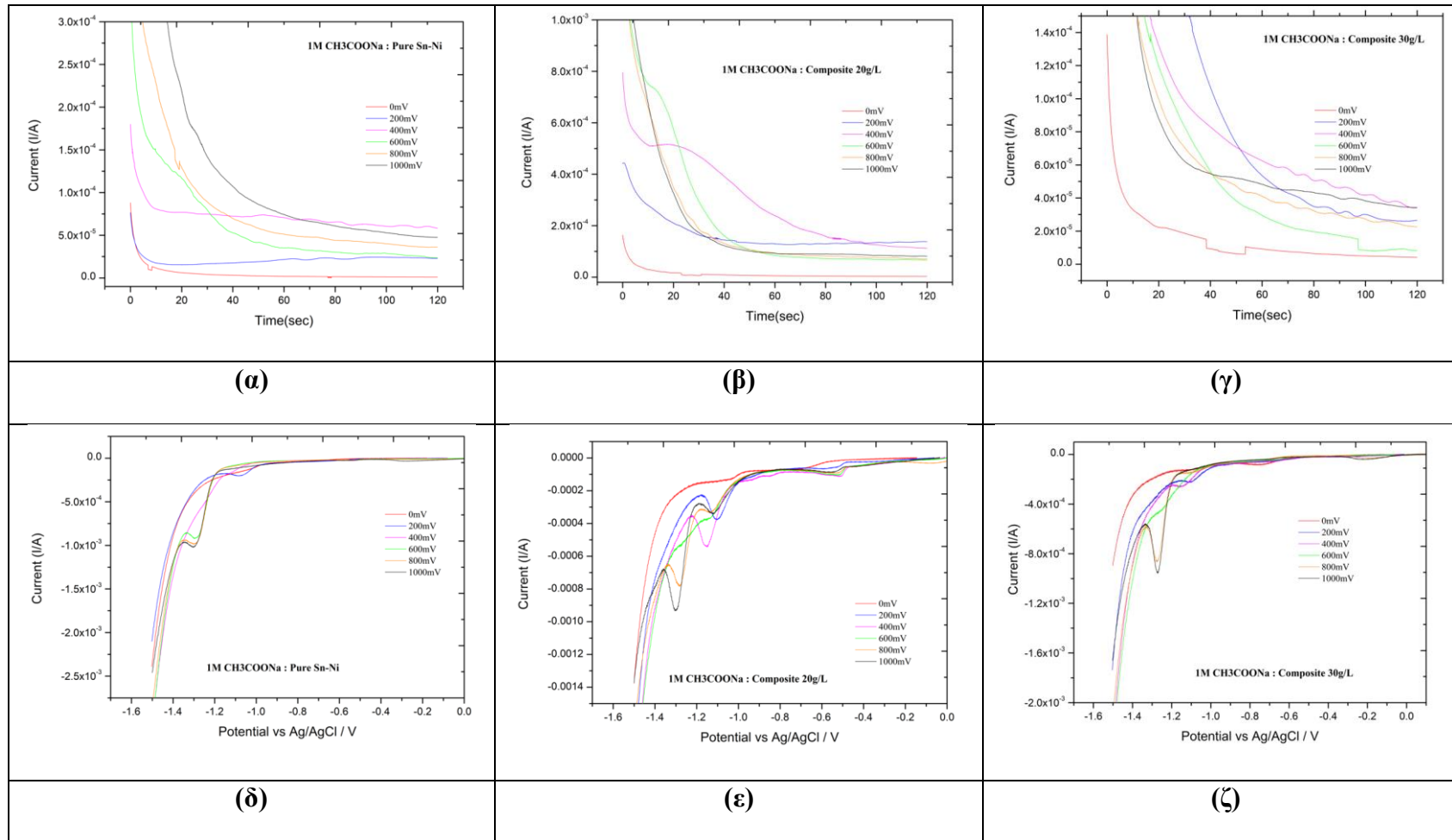
Εικόνα 8.14: Καμπύλες γραμμικής σάρωσης (ανοδικής και καθοδικής) σε διάλυμα 0,1M CH₃COOH : α,δ) απλής επικάλυψης Sn-Ni, β) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ και γ,ζ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂

0,5M Na₂SO₄



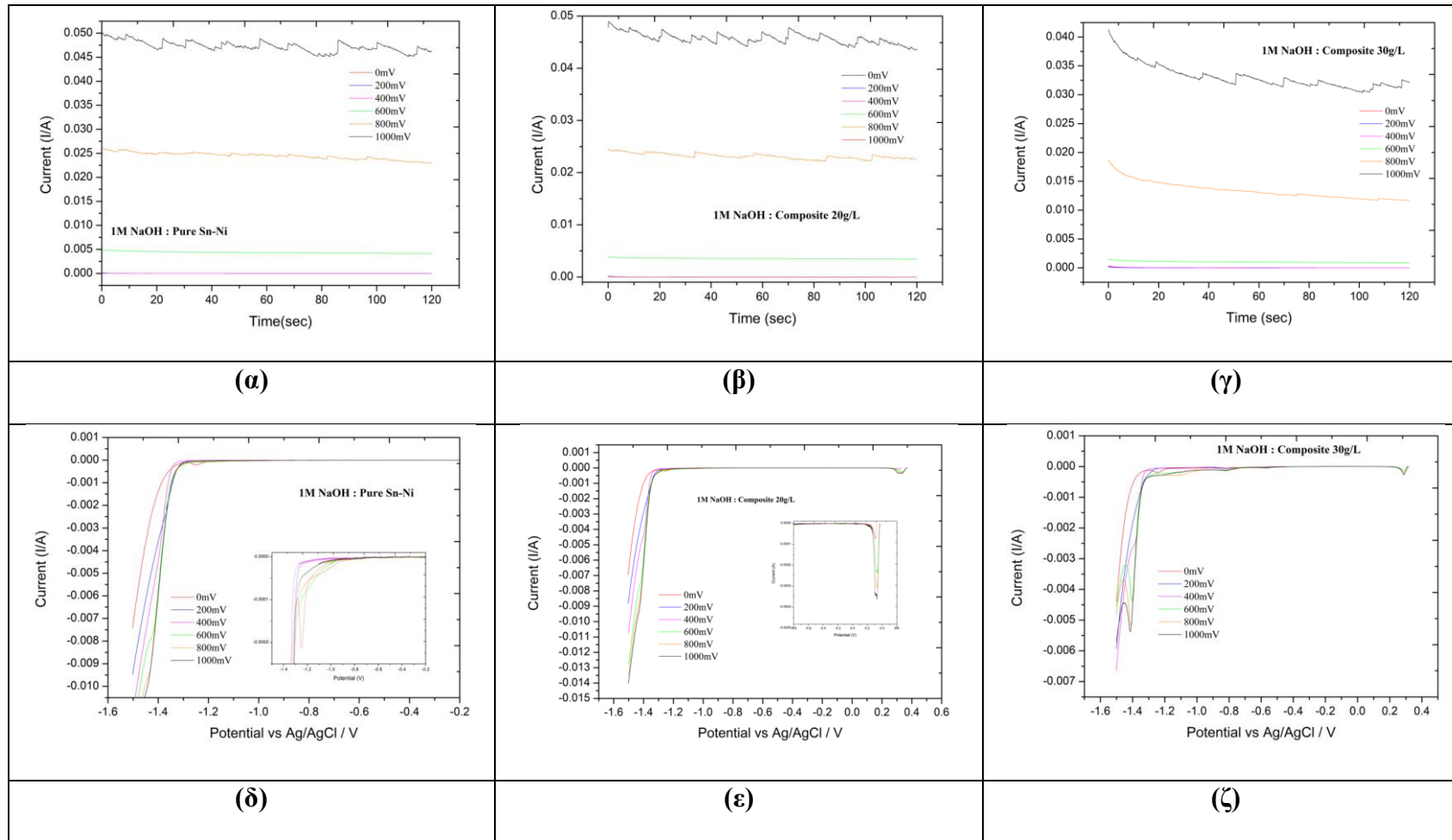
Εικόνα 8.15: Καμπύλες γραμμικής σάρωσης (ανοδικής και καθοδικής) σε διάλυμα 0.5M Na₂SO₄: α,δ) απλής επικάλυψης Sn-Ni, β) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ και γ,ζ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂.

1M CH₃COONa



Εικόνα 8.16: Καμπύλες γραμμικής σάρωσης (ανοδικής και καθοδικής) σε διάλυμα 1M CH₃COONa :α,δ) απλής επικάλυψης Sn-Ni, β) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ και γ,ζ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂.

1M NaOH



Εικόνα 8.17: Καμπύλες γραμμικής σάρωσης (ανοδικής και καθοδικής) σε διάλυμα 1M NaOH :α,δ) απλής επικάλυψης Sn-Ni, β) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 20g/L Evonik TiO₂ και γ,ζ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ από λουτρό με 30g/L Evonik TiO₂

9. Ηλεκτροαπόθεση νανο-συρμάτων Sn με τη χρήση μεμβρανών ΑΑΟ

Στο Κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της σύνθεσης νανο-συρμάτων κασσιτέρου σε πρότυπα/νανομοτίβια ανοδιωμένης αλούμινας. Στόχος της ενότητας αυτής είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση νανοςυρμάτων κασσιτέρου με τη χρήση μεμβρανών (προτύπων) ανοδιωμένης αλούμινας και η μελέτη των μορφολογικών και δοκιμών τους χαρακτηριστικών. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μελέτη της επίδρασης του μήκους των νανο-συρμάτων στην σταθερότητά τους. Επιπλέον, έγινε μελέτη της επίδρασης της θερμικής τους κατεργασίας πάνω στα δομικά χαρακτηριστικά των νανοςυρμάτων, καθώς και στη μηχανική τους σταθερότητα. Για τις παραγόμενες συστάδες νανοςυρμάτων πραγματοποιήθηκε μελέτη της σύστασης, της δομής και της μορφολογίας τους, καθώς και της χωρητικότητας της διεπιφάνειάς τους σε υδατικό διάλυμα με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας.

9.1. Νανοςύρματα – Εισαγωγή

Μέχρι σήμερα η μεγαλύτερη πρόοδος στον σχεδιασμό και την παρασκευή νανοδομημένων υλικών έχει επιτευχθεί χάρη στις ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν, οι οποίες διαφέρουν από αυτές των τρισδιάστατων συμπαγών υλικών, όσο και στις εφαρμογές που βρίσκουν στη νανο-τεχνολογία [2]. Ανάμεσα στα νανοϋλικά, οι συστοιχίες νανοςύρματων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, καθώς εξαιτίας της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών τους στιβάδων, εκδηλώνουν βελτιωμένες ιδιότητες (ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές κ.α) [151,152].

Στα νανοςύρματα παρατηρείται, *αυξημένη ενεργή επιφάνεια* (surface to volume ratio), πολύ υψηλή *πυκνότητα* στις ηλεκτρονιακές στιβάδες, που με τη σειρά της προσδίδει τιμές πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων κοντά στις τιμές *ιδιομορφίας* (*singularities*) *Van Hove*, *επαυξημένη ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου* (enhanced exciton binding), *ενεργειακό διάκενο* που εξαρτάται από τη διάμετρο και *αυξημένη επιφανειακή σκέδαση* για ηλεκτρόνια και φωτόνια [153].

Οι ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίου στα νανοςύρματα είναι πολύ σημαντικές για ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές, καθώς επίσης και για την κατανόηση του μεταφορικού μηχανισμού μέσω *μιας διάστασης* (1D) ενός φορέα. Έχει βρεθεί ότι η διάμετρος του σύρματος, η κατάσταση της επιφάνειάς του, η κρυσταλλική δομή του και η ποιότητά του, η χημική σύσταση, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του κατά μήκος του άξονά του κ.τ.λ., είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα νανοςύρματα [152,153].

Επιπλέον, τα νανοςύρματα εμφανίζουν ενδιαφέρουσες *χημικές ιδιότητες* κυρίως λόγω του επαυξημένου λόγου l/d (μήκος-επιφάνεια), της μεγάλης καμπυλότητας των άκρων τους και του τεράστιου αριθμού των επιφανειακών ατόμων. Η μεγάλη χημική δραστικότητα, οι ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των νανοςυρμάτων τα κάνουν πολύ ελκυστικά για εφαρμογές ως συσκευές αισθητήρων. Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες φτιαγμένοι από νανοςύρματα είναι μεγαλύτερης ευαισθησίας και γρηγορότερης απόκρισης από τους συμβατικούς, γιατί απαιτούν λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια για να λειτουργήσουν. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να εντοπίζονται στον χώρο και τον χρόνο παραγωγής τους κάποιες συγκεκριμένες ουσίες με μεγάλη ακρίβεια, Αυτοί οι τύποι αισθητήρων νανοςυρμάτων μπορούν να εκτιμήσουν γρήγορα την πραγματική συγκέντρωση μιας συγκεκριμένης ουσίας. Για

παράδειγμα ένα νανόσυρμα Au/Pt/Au με μονοστιβάδα βουτανο-ισονιτριλίου προσροφημένη στην επιφάνεια του σύρματος ανιχνεύει τη 2-μερκαπτοαιθυλαμίνη (MEA), γιατί ο χρυσός είναι πιο δραστικός από τον λευκόχρυσο, με αποτέλεσμα στα μέρη του Au να αντικαθίσταται το βουτανο-ισονιτρίλιο με MEA [152]. Η αρχή λειτουργίας αυτών των αισθητήρων βασίζεται στην αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νανοσυρμάτων εξαιτίας της προσρόφησης των μορίων της ουσίας προς ανίχνευση. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για νανοσύρματα αργύρου, χαλκού καθώς παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με άλλα μέταλλα. Τα νανοσύρματα χαλκού δύνανται να αντικαταστήσουν τα κοινά ηλεκτρικά αγωγιμα ηλεκτρόδια, δεδομένου ότι ο χαλκός παρουσιάζει μόνο 6% μικρότερη αγωγιμότητα από τον άργυρο, αλλά είναι 100 φορές πιο φθηνός και απαντάται 1000 φορές σε μεγαλύτερη περίσσεια σε σχέση με τον άργυρο [154,155]. Την τελευταία δεκαετία πολλές μελέτες αφορούν στη σύνθεση νανοσυρμάτων κασσιτέρου, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και επιτρέπουν την εφαρμογή τους σε ταχύτατα αναπτυσσόμενα τεχνολογικά πεδία, όπως στη μικρο/νανο ηλεκτρονική [23,156–159]. Επίσης, η ανάπτυξη νανοσυρμάτων κασσιτέρου Sn με τη χρήση τεχνικής CVD και η σύνθεση σε χαμηλές θερμοκρασίες της φάσης Cu(Sn) εμφανίζει μεγαλύτερη ενέργεια μετανάστευσης ηλεκτρονίων (δηλαδή καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα) και μεγαλύτερη αντίσταση στην δημιουργία ασυνεχειών και οπών (δηλαδή μικρότερες πιθανότητες διάδοσης αστοχίας λόγω μηχανικής καταπόνησης και οξειδωσης) σε σχέση με τον μεταλλικό χαλκό [160]. Επιπλέον, υπάρχουν αναφορές που αφορούν τα νανοσύρματα Au, Pt και Ag στην εφαρμογή νανο-αισθητήρων, εύκαμπτων ηλεκτρονικών συσκευών και αγωγίμων μεμβρανών που έχουν εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, υψηλή μηχανική σταθερότητα, καλή ευκαμψία και χημική σταθερότητα [152,161].

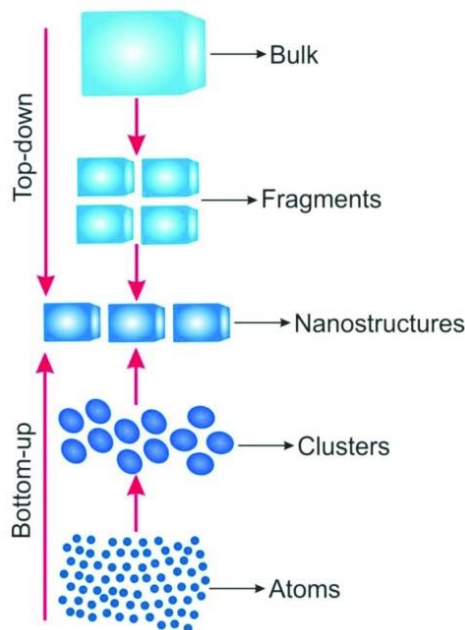
9.2. Σύνθεση νανο-συρμάτων

Για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσυρμάτων, έχουν αναπτυχθεί αρκετές πειραματικές μέθοδοι με τις πιο διαδεδομένες:

- Τη λιθογραφία,
- Τη χημική απόθεση ατμών (CVD),
- Την απόθεση με παλμικό λέιζερ - pulsed laser deposition (PLD),

- Την τεχνική ατμού-υγρού-στερεού - vapour-liquid-solid (VLS),
- Την ηλεκτροαπόθεση με χρήση προτύπων/μοτίβων (template based) [152,159,162].

Η λιθογραφία είναι μια ‘top down’ τεχνική (Εικόνα 9.1) που αναφέρεται στην παρασκευή των νανοϋλικών με επιθυμητό μέγεθος ή σχήμα, μέσω διαδικασιών και μηχανισμών σμίκρυνσης συμπαγών υλικών. Η σύνθεση βάσει μοτίβου και η ηλεκτροαπόθεση θεωρούνται ως ‘bottom up’ προσεγγίσεις. Στη μέθοδο «από κάτω προς τα πάνω» (Bottom-Up approach), οι νανοδομές δημιουργούνται με τη σύνταξη ατόμων, την λεγόμενη αυτοσύνταξη (self-assembly)[153]. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την αυθόρμητη διάταξη των διαφορετικών ατόμων, μορίων ή νανοϋλικών μετά από την ανάμειξή τους και τον σχηματισμό σταθερών, καθορισμένων δομών γεγονός που οφείλεται στις μοναδικές γεωμετρικές και ηλεκτρονικές δομές τους. Η σύνθεση με αυθόρμητη ανάπτυξη με τη χρήση μοτίβου παράγει κυρίως πολυκρυσταλλικά ή ακόμη και άμορφα προϊόντα.



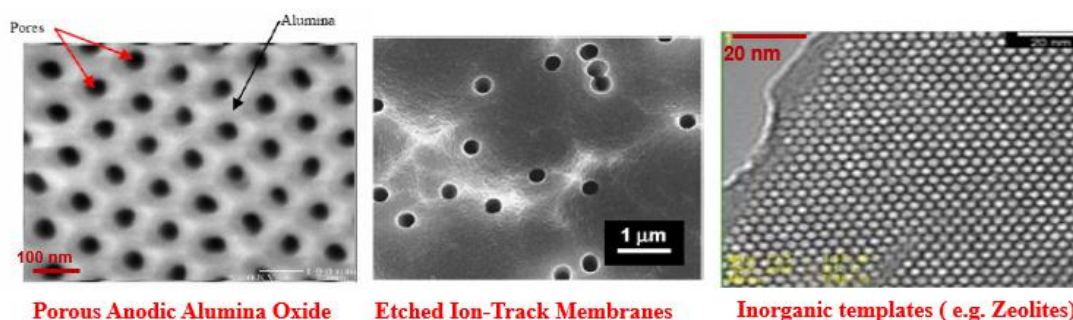
Εικόνα 9.2: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής νανοδομών με Bottom Up και Top-Down τεχνικές [163].

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής της ηλεκτροαπόθεσης με τη χρήση μοτίβου, για την παρασκευή μεταλλικών νανοσυρμάτων είναι ότι αποτελεί μια τεχνική χαμηλού κόστους σε εξοπλισμό και αναλώσιμα, αλλά είναι απλή στη χρήση γενικά και λόγω της

χρήσης των μεμβρανών αλούμινας, είναι δυνατή η σύνθεση νανοσυρμάτων με μεγάλες τιμές aspect ratio (λόγος μήκους/διαμέτρου νανοςύρματος), κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό με τις κλασικές τεχνικές όπως με τη λιθογραφία [19].

9.2.1. Σύνθεση νανο-συρμάτων με χρήση προτύπου (template-based)

Στη σύνθεση νανο-συρμάτων μέσω ηλεκτροαπόθεσης με τη χρήση προτύπου/μοτίβου, τα πρότυπα/μοτίβα είναι συνθετικά ή φυσικά υλικά που περιέχουν κυλινδρικούς πόρους ή κενά μικρής διαμέτρου (Εικόνα 9.3). Αυτοί οι άδειοι όγκοι γεμίζονται με ένα επιλεγμένο υλικό, το οποίο υιοθετεί τη μορφολογία των πόρων, για να σχηματίσει νανοςύρματα [152,159].

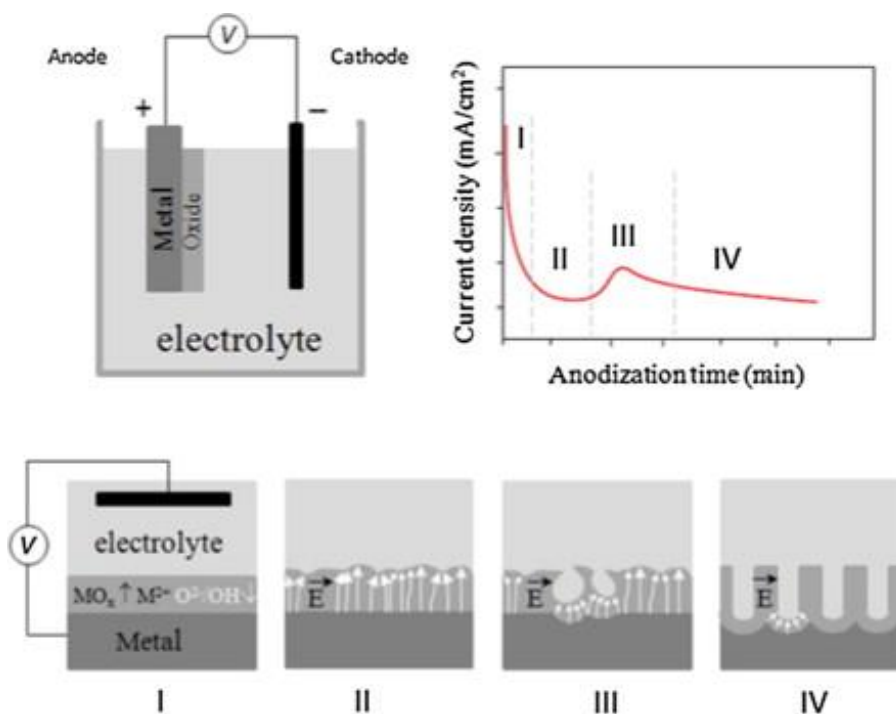


Εικόνα 9.4: Διαφορετικά είδη προτύπων (templates) για την ηλεκτροαπόθεση μονοδιάστατων νανοδομών.

Σε συνθέσεις νανοσυρμάτων που υποβοηθούνται από το πρότυπο, η χημική σταθερότητα και οι μηχανικές ιδιότητες του προτύπου, καθώς και η διάμετρος, η ομοιομορφία και η πυκνότητα των πόρων είναι σημαντικά χαρακτηριστικά που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται, μια και είναι εμπορικά διαθέσιμες, οι ανοδιωμένες μεμβράνες αλούμινας, καθώς και οι χαραγμένες με ακτινοβολία πολυμερικές μεμβράνες. Οι πολυμερικές μεμβράνες είναι οικονομικές, μπορούν να κατεργαστούν εύκολα και διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες. Άλλες μεμβράνες που έχουν χρησιμεύσει σαν υποστρώματα είναι το γυαλί, η μίκα, μεσοπορικά υλικά, η πορώδης σιλικόνη, οι ζεόλιθοι και οι νανοσωλήνες άνθρακα [19,152,161].

9.2.2. Σύνθεση με χρήση προτύπου ΑΑΟ

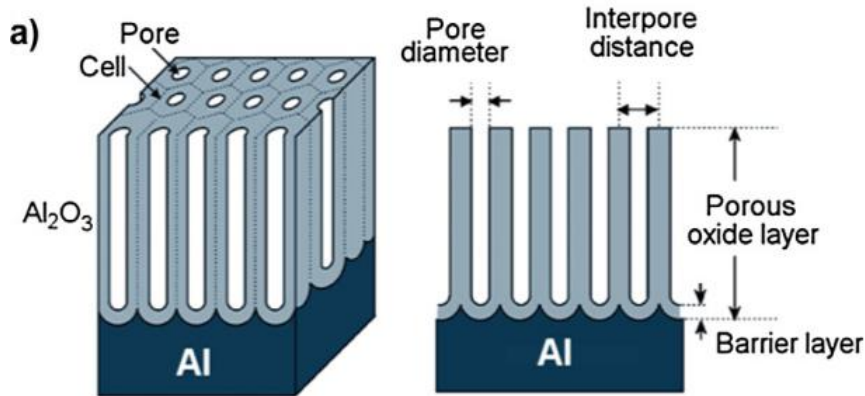
Τα πρότυπα *πορώδους ανοδιωμένης αλουμίνας* παράγονται με ανοδίωση υμενίων αλουμινίου με επιλεγμένα διαλύματα οξέων. Η ανοδιωμένη πορώδης αλούμινα, είναι ένα υλικό στο οποίο η αυτο-δημιουργούμενη νανοδομή του είναι χρήσιμη για την κατασκευή λειτουργικών νανομοτίβων. Κάτω από επιλεγμένες συνθήκες ανοδίωσης, το παραγόμενο υμένιο οξειδίου διαθέτει μια κανονική εξαγωνική συστοιχία παράλληλων και σχεδόν κυλινδρικών διαύλων[164]. Η αυτοοργάνωση της δομής πόρων σε ένα πρότυπο ανοδιωμένης αλουμίνας περιλαμβάνει δύο συζευγμένες διεργασίες: τον σχηματισμό πόρων με ομοιόμορφες διαμέτρους και την τάξη των πόρων (Εικόνα 9.5).



Εικόνα 9.6: Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας αυτό-διάταξης κατά τον σχηματισμό πόρων με ηλεκτροχημική ανοδίωση, συμπεριλαμβανομένης της διάταξης ηλεκτροχημικών στοιχείων και της τυπικής καμπύλης πυκνότητας ρεύματος. Στάδια ανάπτυξης πόρων: (I) σχηματισμός στρώματος οξειδίου. (II) σχηματισμός κοιλωμάτων από τοπικές ετερογένειες ηλεκτρικού πεδίου. (III) αρχικός σχηματισμός πόρων. (IV) ανάπτυξη πόρων σε σταθερές συνθήκες[165].

Οι πόροι των μεμβρανών- προτύπων σχηματίζονται με ομοιόμορφες διαμέτρους λόγω της ευαίσθητης ισορροπίας μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου- ενισχυμένης διάχυσης, η οποία καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης της αλουμίνας και τη διάλυσή της στον όξινο ηλεκτρολύτη. Οι πόροι αυτοδιατάσσονται λόγω της μηχανικής καταπόνησης στη

διεπαφάνεια αλουμινίου-αλούμινας λόγω της αύξησης του όγκου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανοδίσωσης. Αυτή η μηχανική καταπόνηση παράγει μια απωστική δύναμη μεταξύ των πόρων, με αποτέλεσμα την οργανωσή τους σε πλέγμα πυκνής διάταξης.



Εικόνα 9.7: Σχηματικό διάγραμμα της δομής ανοδιωμένης αλούμινας AAO μετά την ηλεκτροχημική ανοδίσωση αλουμινίου [165].

Ανάλογα με τις συνθήκες ανοδίσωσης, η διάμετρος των πόρων μπορεί να είναι ≤ 10 έως 200 nm με πυκνότητα πόρων της τάξης των 10^9 - 10^{11} πόρων ανα cm^2 . (Εικόνα 9.8)

Από διάφορες μελέτες έχουν προκύψει οι παρακάτω σχέσεις για τις διαστάσεις των κελιών σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση :

- Διάμετρος πόρου , $d = 1,29 \cdot V$ (9.1)
- Μεσοπορική απόσταση , $D = 2,5 \cdot V$ (9.2)
- Πάχος συμπαγούς στιβάδας , $D_b = D/2$ (9.3)

όπου V = τάση (σε V) και d, D, D_b σε nm [166].

Ενδεικτικά φαίνεται στον Πίνακα 9.1, η εξάρτηση των διαστάσεων των κελιών από τον ηλεκτρολύτη και την εφαρμοζόμενη τάση ανοδίσωσης.

Πίνακας 9.1: Εξάρτηση του μεγέθους των πόρων αλούμινας από τις συνθήκες [166]

ηλεκτρολύτης	διάμετρος πόρων, d (nm)	μεσοπορική απόσταση, D (nm)	τάση (V)
H_2SO_4	30-35	60-70	25-27
$(\text{COOH})_2$	40-100	80-20	30-80
H_3PO_4	130-250	250-500	100-195

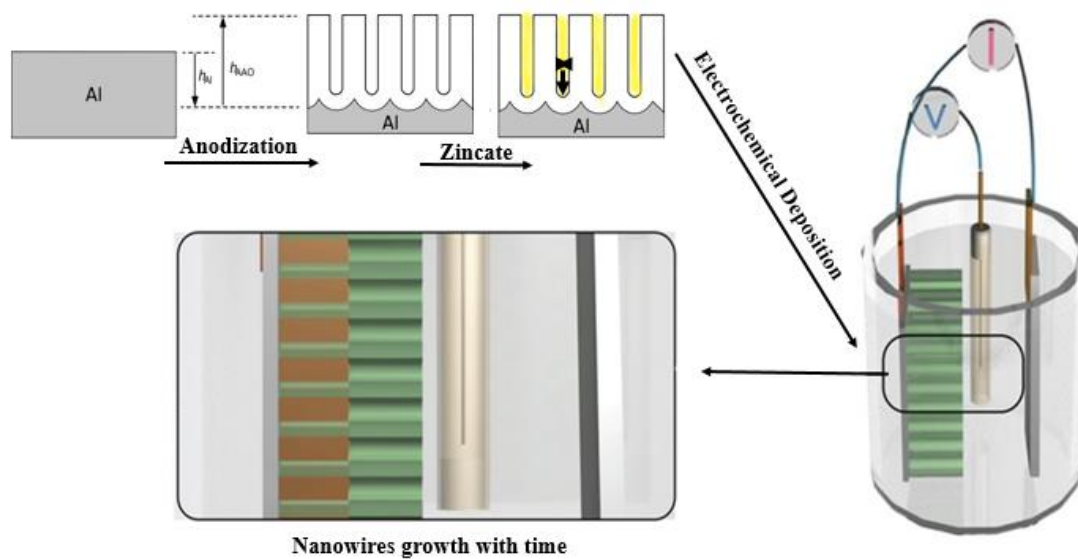
Η κατανομή μεγέθους πόρων και η διάταξή τους στα πρότυπα-μεμβράνες ανοδιωμένης αλουμίνας μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την τεχνική ανοδίωσης δύο σταδίων, όπου η στρώση του οξειδίου του αργιλίου διαλύεται μετά την πρώτη ανοδίωση σε όξινο διάλυμα και ακολουθεί μια δεύτερη ανοδίωση κάτω από την ίδιες συνθήκες. Εναλλακτικά, οι θέσεις των πόρων μπορούν να ελέγχονται με την προδιάταξη της επιφάνειας του αλουμινίου [2,19,151,164].

9.2.3. Ηλεκτροαπόθεση

Η τεχνική της ηλεκτροχημικής απόθεσης (ECD) έχει προσελκύσει όλο και μεγαλύτερη προσοχή ως μια ευέλικτη μέθοδος για χαμηλού κόστους και χαμηλής θερμοκρασίας διεργασίας για τη σύνθεση νανοσυρμάτων με χρήση προτύπων – μεμβρανών [10].

Στις ηλεκτροχημικές μεθόδους, μια λεπτή αγώγιμη μεταλλική μεμβράνη επικαλύπτει τη μία πλευρά της πορώδους μεμβράνης για να χρησιμεύσει ως κάθοδος για την ηλεκτρολυτική επικάλυψη. Το μήκος των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας απλά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Η μέθοδος ECD έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση ποικίλων νανοσυρμάτων, όπως νανοσυρμάτων μετάλλων, αγώγιμων πολυμερών, ενώσεων υπεραγωγών, ημιαγωγών ακόμα και νανοσυρμάτων υπερπλεγμάτων με συστατικά A / B [151,152,162,164].

Οι τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης που συναντώνται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσυρμάτων είναι η τεχνική του συνεχούς ρεύματος (DC), του εναλλασσόμενου συνεχούς ρεύματος (AC) και του παλμικού ρεύματος (PC), με την τελευταία να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ανάπτυξης των νανοσυρμάτων, διότι μειώνει το στρώμα παθητικοποίησης στον πυθμένα του νανοπόρου [167]. Επίσης, η χρήση παλμικών ρευμάτων θεωρείται επωφελής για την ανάπτυξη κρυσταλλικών συρμάτων, καθώς η συγκέντρωση ιόντων στον ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους μπορεί να ανακάμψει κατά την περίοδο μεταξύ των ηλεκτρικών παλμών, και επομένως μπορούν να παραχθούν ομοιόμορφες συνθήκες απόθεσης για κάθε παλμό. Επιπλέον είναι δυνατή η χρήση της μεθόδου ηλεκτροαπόθεσης με εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) σε πρότυπα πορώδους ανοδιωμένης αλούμινας.



Εικόνα 9.9: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού προτύπου AAO και της ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων.

Το υποστρώμα-πρότυπο προσδένεται σε μια κάθοδο, η οποία έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (Εικόνα 9.10). Η άνοδος τοποθετείται παράλληλα με την κάθοδο στο ίδιο διάλυμα. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, τα κατιόντα κινούνται προς την κάθοδο και ανάγονται, φτιάχνοντας έτσι νανοσύρματα με καλούπια τους πόρους του υποστρώματος. Για να κατασκευαστούν σύρματα και όχι σωλήνες, είναι απαραίτητο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης να γεμίζουν οι πόροι [153].

Το επιλεγμένο πρότυπο πρέπει να είναι χημικά σταθερό με την εμβάπτισή του στον ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Ρωγμές και ελαττώματα στα πρότυπα είναι επιζήμιες για την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, καθώς ο ρυθμός απόθεσης είναι υψηλότερος σε σημεία, όπως ρωγμές ή αστοχίες, αφήνοντας τους περισσότερους πόρους του προτύπου/μοτίβου άδειους.

9.3. Νανوسύρματα κασσιτέρου

Όσον αφορά τα νανوسύρματα Sn, είναι πολλά υποσχόμενα καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή αισθητήρων στη μικρο-νανο ηλεκτρονική, ως καταλύτες, ως νανο-αισθητήρες, νανο-συγκολλητές, ως άνοδοι για μπαταρίες λιθίου κ.α [159,161]. Ειδικά με την τάση σμίκρυνσης συσκευών στη νανοηλεκτρονική, η δυνατότητα χρήσης νανοσυρμάτων Sn ή νανοκολλήσεων για τη συγκόλληση διαφόρων

νανοσύνθετων ή ολοκληρωμένων επιφανειών (αποφεύγοντας τη χρήση μόλυβδου) αυξάνεται σημαντικά [159]. Ο κασσίτερος και νανο-υλικά με βάση τον κασσίτερο έχουν έχουν λάβει μεγάλη προσοχή, ως ένα από τα πιο υποσχόμενα εναλλακτικά υλικά ανόδου έναντι του γραφίτη για τις μπαταρίες λιθίου επόμενης γενιάς [23]. Επίσης, ο κασσίτερος ως καταλύτης έχει καλή ενεργότητα, επιλεκτικότητα και σταθερότητα, ενώ σε σχέση με άλλα μέταλλα που έχουν μελετηθεί ως καταλύτες για την αναγωγή του CO₂, αποτελεί μια από τις πιο οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις, που θα μπορούσαν να αναπτυχθούν και σε βιομηχανικό επίπεδο [157,168,169]. Μέχρι τώρα, διάφοροι καταλύτες με βάση το Sn συμπεριλαμβανομένων του απλού μετάλλου, κραμάτων, οξειδίων, σουφιδίων και υβριδικά υλικά με νανοϋλικά άνθρακα (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο) ή οξείδια του μετάλλου έχουν αναφερθεί για την ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ER (Electroreduction)[168].

Με βάση τα παραπάνω, στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η σύνθεση νανοσυρμάτων κασσιτέρου με αυξημένη μηχανική σταθερότητα για τη διατήρηση της αυξημένης ειδικής τους επιφάνειας, τα οποία τα καθιστά σημαντικό υποψήφιο ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες λιθίου νέας γενιάς, καθώς και σε εφαρμογές της μικρο/νανο-ηλεκτρονικής (νανο-αισθητήρες, νανο-συγκολλητές κ.α). Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ανάμεσα στους καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του CO₂, ο κασσίτερος και τα οξείδια του, έχουν μελετηθεί ευρέως για τις μεγάλες αποδόσεις τους. Καθώς είναι γνωστό ότι ο τύπος του καταλύτη, το μέγεθος, η μορφολογία, η επιφανειακή κατάσταση του παίζουν κρίσιμο ρόλο στην απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης, οι παραγόμενες συστάδες νανοσυρμάτων κασσιτέρου αποτελούν σημαντικούς υποψηφίους στη μελέτη τους για χρήση ως καταλύτες στην ηλεκτροαναγωγή του CO₂.

Στην παρούσα μελέτη έγινε χρήση της τεχνικής της ηλεκτροαπόθεσης με τη χρήση προτύπων ανοδιωμένης αλούμινας για την σύνθεση νανο-συρμάτων Sn, ενώ ακολούθησε θερμική κατεργασία σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 150 έως 210°C με στόχο την παραγωγή συστάδων νανοσυρμάτων με μεγάλη ειδική επιφάνεια (1/d), ομοιομορφία και μηχανική σταθερότητα. Η θερμική κατεργασία αυξάνει τη διάχυση των 'ακαθαρσιών' και των εσωτερικών δομικών ατελειών, έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να απωθηθούν στην κοντινότερη επιφάνεια. Η αυξημένη «τελειότητα» αναμένεται να έχει αξιοσημείωτες επιπτώσεις σε χημικές και φυσικές ιδιότητες [166]. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των

παραγόμενων νανοδομών, ενώ έγινε μια προσπάθεια συσχέτισης των δομικών και μορφολογικών τους χαρακτηριστικών με την χωρητικότητα της διεπιφάνειάς τους, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

9.4. Μεθοδολογία

Τα νανοσύρματα κασσίτερου παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά με την χρήση προτύπων ΑΑΟ, από έναν εμπορικό όξινο ηλεκτρολύτη, που περιείχε θειικό κασσίτερο, θειικό οξύ και χημικά πρόσθετα, σε θερμοκρασία δωματίου υπό ήπια ανάδευση. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από δύο ηλεκτρόδια που είχαν τοποθετηθεί με καθαρές διαλυτές ανόδους κασσίτερου, προκειμένου να διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων κασσιτέρου κατά την ηλεκτροαπόθεση. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε ποτενσιοστατικές συνθήκες. Οι συνθήκες περιγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.3. Πειραματικές συνθήκες για την ηλεκτροαπόθεση Sn NWs σε μοτίβα ΑΑΟ.

Σύσταση Ηλεκτρολύτη	
SnSO ₄	30 g/L
H ₂ SO ₄	180 g/L
Additives	+
Ηλεκτρολυτικές Συνθήκες	
pH	>1
Θερμοκρασία (°C)	25
Ηλεκτρόδιο Καθόδου (WE)	ΑΑΟ μεμβράνες (Ø100-120nm, ~8-16 μm)
Ηλεκτρόδιο Ανόδου (CE)	100% Sn (διαλυτές βέργες)
Υπέρταση	-0.4 – (-0.5) V
Ανάδευση Ηλεκτρολύτη (rpm)	Μαγνητική ανάδευση (0-100)

Οι μεμβράνες ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου (ΑΑΟ) παρασκευάστηκαν με ανοδίωση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για την ηλεκτροαπόθεση των

νανοσυρμάτων κασσίτερου. Η ανοδίωση αλουμινίου ενός σταδίου σε οξαλικό οξύ επιλέχθηκε ως ένας γρήγορος και αποτελεσματικός τρόπος για την παραγωγή των προτύπων ΑΑΟ[165]. Η προεπεξεργασία των επιφανειών αλουμινίου επηρεάζει τη μορφολογία και τη δομή του προκύπτοντος μοτίβου οξειδίου του αλουμινίου [170]. Υψηλής καθαρότητας αλουμίνιο (99,99%) απολιπάνθηκε σε ακετόνη και στη συνέχεια υπέστη ανόπτηση στους 450 °C για 3 ώρες. Με την ανόπτηση μειώνονται οι μηχανικές τάσεις του αλουμινίου, οι κόκκοι του αλουμινίου ανακρυσταλλώνονται και έτσι κατά τη διαδικασία της ανοδίωσης ευνοείται η αυτοοργάνωση των πόρων[171]. Στη συνέχεια, τα φύλλα αλουμινίου απολιπάνθηκαν σε ακετόνη και 10% v/v NaOH, ενώ ακολούθησε ηλεκτροστίλβωση (electropolishing) στα 20 V για μερικά λεπτά έως ότου η επιφάνεια αποκτήσει φινίρισμα σαν καθρέφτη. Στη συνέχεια τα δείγματα ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό. Η ηλεκτροστίλβωση στοχεύει στην απομάκρυνση των επιφανειακών ακαθαρσιών και βελτιώνει την τραχύτητα των φύλλων αλουμινίου ευνοώντας την καλύτερη κατανομή των πόρων μετά την ηλεκτροστίλβωση [170].

Για την παραγωγή προτύπων ΑΑΟ, εφαρμόστηκε ανοδίωση ενός σταδίου, σε διάλυμα 0,3M οξαλικού οξέος στα 70V στους 5°C. Παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι προτύπων με μεταβολή του χρόνου ανοδίωσης. Ο πρώτος τύπος προτύπου ΑΑΟ είχε διάμετρο πόρων 100 nm και μήκος πόρων 15 μm. Ο δεύτερος τύπος παρασκευάστηκε με μείωση του χρόνου ανοδίωσης στο μισό, και τα πρότυπα είχαν διάμετρο πόρων 100 nm και μήκος πόρων ~8μm. Ακολούθησε η διαδικασία της δημιουργίας ενός λεπτού φιλμ ψευδαργύρου (zincation) στον πυθμένα των πόρων. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα πρότυπα ΑΑΟ βυθίστηκαν σε διάλυμα ψευδαργύρου υπό την επίδραση υπερήχων, για να καταστούν οι πόροι αγωγίμοι για την επακόλουθη ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου. Η ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου με τη χρήση προτύπου ΑΑΟ πραγματοποιήθηκε από το ηλεκτρολυτικό λουτρό για χρόνο τέτοιο έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρωση των πόρων με νανοςύρματα και η επιφάνεια να καλυφθεί με ένα φιλμ κασσίτερου περίπου ~30μm. *Το φιλμ κασσίτερου λειτουργεί ως μηχανική υποστήριξη για τα νανοςύρματα μετά την αφαίρεση του προτύπου ΑΑΟ.*

Η διαδικασία παρασκευής των προτύπων ανοδιωμένης αλούμινας για την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων ακολούθησε τα βήματα της πατέντας του καθηγητή Mustafa Urgen και της ομάδας τους [172]. Η πατέντα βασίζεται στη λογική της δημιουργία ενός προτύπου κατάλληλου για την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων, χωρίς τα προβλήματα που δημιουργούνται στα πρότυπα ΑΑΟ κατά την αφαίρεση του

συμπαγούς στρώματος οξειδίου (barrier layer) και του αλουμινίου. Η πατέντα περιγράφει τα στάδια της ανοδίωσης, προκειμένου να σχηματιστεί το πορώδες στρώμα οξειδίου AAO, και της «χάραξης-προσβολής» (etching) των πυθμένων των πόρων με το διάλυμα ψευδαργύρου της εφεύρεσης, με στόχο να δημιουργηθεί μια λεπτή στρώση ψευδαργύρου στο εσωτερικό τοίχωμα και στο κάτω μέρος τους. Με αυτό τον τρόπο οι πορώδεις δομές καθίστανται αγωγίμες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτρόδιο-κάθοδος για την ηλεκτροχημική απόθεση μετάλλων, στην προκειμένη περίπτωση κασσιτέρου. Το διάλυμα ψευδαργύρου της παρούσας εφεύρεσης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων ή κραμάτων εντός της πορώδους δομής για τη λήψη νανοσυρμάτων ή λειτουργικών επιφανειών με νανομοτίβα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα *θερμικής κατεργασίας* σε εύρος από 120 έως 210 °C προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη χημική και μηχανική σταθερότητα των παραγόμενων νανοσυρμάτων, τα οποία ήταν ακινητοποιημένα στο υπόστρωμα κασσιτέρου. Μετά την ηλεκτροαπόθεση ή/και τη θερμική κατεργασία, τα πρότυπα AAO εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaOH 10% στους 50°C για να *διαλυθεί* η μεμβράνη AAO και το υποστρώμα αλουμινίου.

Εφαρμόστηκε μια σειρά αναλυτικών τεχνικών προκειμένου να καθοριστούν τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοσυρμάτων κασσιτέρου. Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιήθηκε για να εξεταστεί η κρυσταλλική δομή των νανοσυρμάτων κασσιτέρου. Τα νανσύματα - NWs χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο ακτίνων X με ακτινοβολία Cu-Kα. Καταγράφηκαν διαγράμματα με μέγεθος βήματος 0,05° για 2θ που κυμαίνεται από 20 έως 80° και χρόνο μέτρησης 1 δευτερόλεπτο ανά βήμα. Οι κρυσταλλικές φάσεις όλων των δειγμάτων ταυτοποιήθηκαν με σύγκριση με τη βάση δεδομένων ICDD (Διεθνές Κέντρο για Δεδομένα Περίθλασης). Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων δειγμάτων έγινε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Πεδίου (JEOL JSM -7401f) και το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEOL JSM -5410).

Για την αξιολόγηση της επιφάνειας των νανοσυρμάτων εφαρμόστηκαν μετρήσεις (ESCA-Electrochemically Active Surface Area) με τη χρήση της κυκλικής βολταμετρίας για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου. Με τη μέτρηση της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας, μπορεί να

αξιολογηθεί η ηλεκτροχημική επιφάνεια (ESCA) των νανοσυρμάτων Sn. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 1M KHCO_3 , στον οποίο γινόταν απαέρωση 20 λεπτά πριν από τα πειράματα και 20 δευτερόλεπτα μεταξύ κάθε πειράματος κατά την αλλαγή του ρυθμού σάρωσης. Ο ηλεκτρολύτης επιλέχθηκε έτσι ώστε να μην προκαλούνται φαραντεϊκές διεργασίες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας με διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης και εύρος 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160 και 200 mV/sec.

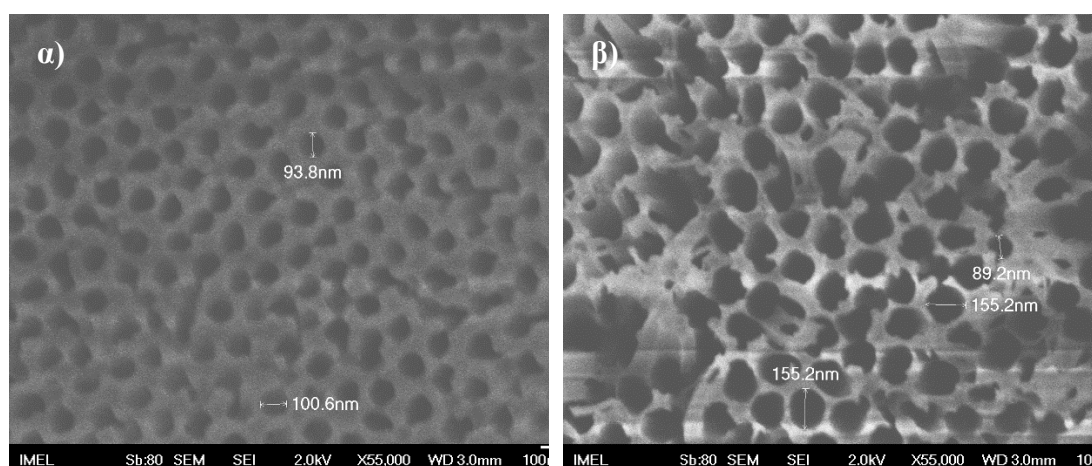
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια.

9.5. Αποτελέσματα

9.5.1. Σύνθεση προτύπων ΑΑΟ

Μεμβράνες-πρότυπα ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου (ΑΑΟ) με διάμετρο πόρων ~ 100 nm και μήκος πόρων ~ 15 μm και ~ 8 μm κατασκευάστηκαν με ανοδίωση αλουμινίου και χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου.

Η κατανομή πόρων και η διάμετρος πόρων των παραγόμενων προτύπων παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.11.



Εικόνα 9.11: Μικρογραφίες FESEM των ανοδιωμένων προτύπων ΑΑΟ μετά από ανοδίωση σε 0.3M οξάλικό οξύ στους 5°C και στα 70V, α) πριν και β) μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα ψευδαργύρου.

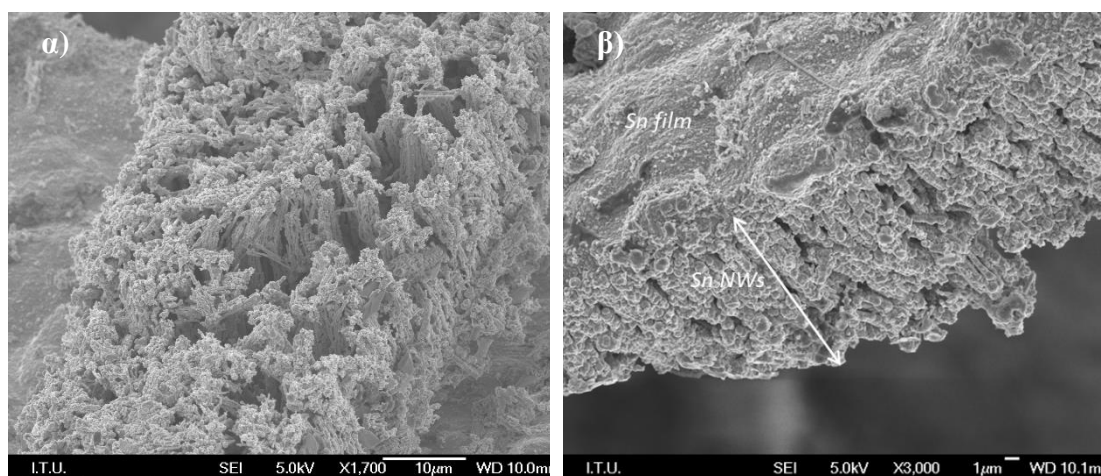
Η ηλεκτροχημική σύνθεση μεταλλικών NWs σε πόρους ανοδιωμένης αλουμίνιας μπορεί να πραγματοποιηθεί εφόσον σχηματιστεί μια αγωγίμη διαδρομή μέσω των πόρων, μεταξύ του ηλεκτρολύτη (που περιέχει μεταλλικά ιόντα) και του αγωγίμου υποστρώματος στο κάτω μέρος των πόρων. Για το λόγο αυτό, μετά την ανοδίωση του τα πρότυπα AAO βυθίστηκαν σε διάλυμα ψευδαργύρου προκειμένου να γίνουν οι πόροι αγωγίμοι για την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου [172]. Κατά την εμφάνιση σε διάλυμα ψευδαργύρου, παράγεται ένα στρώμα ψευδαργύρου με γαλβανική μετατόπιση αλουμινίου και την απόθεση ψευδαργύρου μέσα στον νανοπόρο [172]. Οι πόροι χαράσσονται (etched), ενώ ο παρατεταμένος χρόνος βύθισης της μεμβράνης AAO στο διάλυμα ψευδαργύρου μπορεί να καταστρέψει τους νανοπόρους. Ο χρόνος που απαιτείται για τη διάλυση του οριακού στρώματος οξειδίου του αλουμινίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος του φιλμ οξειδίου που αναπτύσσεται κατά την ανοδίωση [173]. Η επίδραση της εμφάνισης ψευδαργύρου έχει επίδραση στη διάμετρο των πόρων του προτύπου AAO (Εικόνα 9.11), καθώς η διάμετρος ορισμένων πόρων έφτασε και τα 150 nm, ενώ κάποιοι άλλοι πόροι διανοίχθηκαν τόσο που συνδέθηκαν με τους γειτονικούς τους. Ο έλεγχος του χρόνου επιψευδαργύρωσης είναι μια κρίσιμη παράμετρος, όχι μόνο επειδή πρέπει να αποθεθεί ένα επαρκώς αγωγίμο στρώμα στον πυθμένα των πόρων, αλλά και για να διατηρηθούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πόρων του προτύπου AAO.

9.5.2. Ηλεκτροαπόθεση Νανοσυρμάτων Sn

Αρχικά, παρασκευάστηκαν φιλμ κασσίτερου πάνω στο φύλλο αλουμινίου, μετά από επιψευδαργύρωση, προκειμένου να καθοριστεί το παράθυρο παραμέτρων εργασίας. Οι παράμετροι λειτουργίας του εμπορικού λουτρού επικασσιτέρωσης υποδεικνύουν ότι η βέλτιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος καθόδου είναι ίση με 2 A/dm^2 . Η επιλογή του εφαρμοζόμενου δυναμικού καθόδου έγινε έτσι ώστε να αποφευχθεί η υπέρβαση των μέσων τιμών πυκνότητας ρεύματος πάνω από 2 A/dm^2 κατά την ηλεκτροαπόθεση. Επίσης, η πυκνότητα του ανοδικού ρεύματος ήταν μικρότερη από 2 A/dm^2 , καθώς αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στην άνοδο προκαλεί τη δημιουργία ενός αδιάλυτου φιλμ υδροξειδίου του τετρασθενούς κασσίτερου, που καθιζάνει σε μορφή σκόνης στον ηλεκτρολύτη, προκαλώντας προβλήματα κατά την ηλεκτροαπόθεση. Επομένως, οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης για τη σύνθεση νανοσυρμάτων κασσίτερου

ορίστηκαν για μέση πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 , (σε ένα εύρος εφαρμοζόμενου δυναμικού μεταξύ $-0,4$ έως $-0,5 \text{ V}$), ανάλογα με την τρέχουσα απόδοση του ηλεκτρολυτικού λουτρού λόγω γήρανσης.

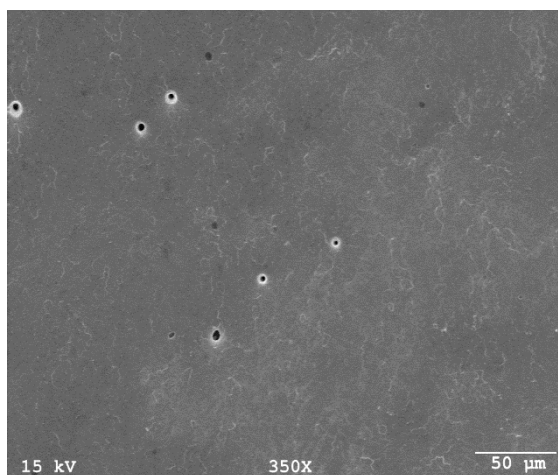
Η μορφολογία των αποτιθέμενων νανοσυρμάτων κασσίτερου για μέση πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.12, μετά τη διάλυση του προτύπου ανοδικής αλουμίνας σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.



Εικόνα 9.12. Μικρογραφίες FESEM α) κάτοψη, β) κάθετη τομή, των Sn NWs~16µm, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 (μετά από διάλυση της μεμβράνης AAO).

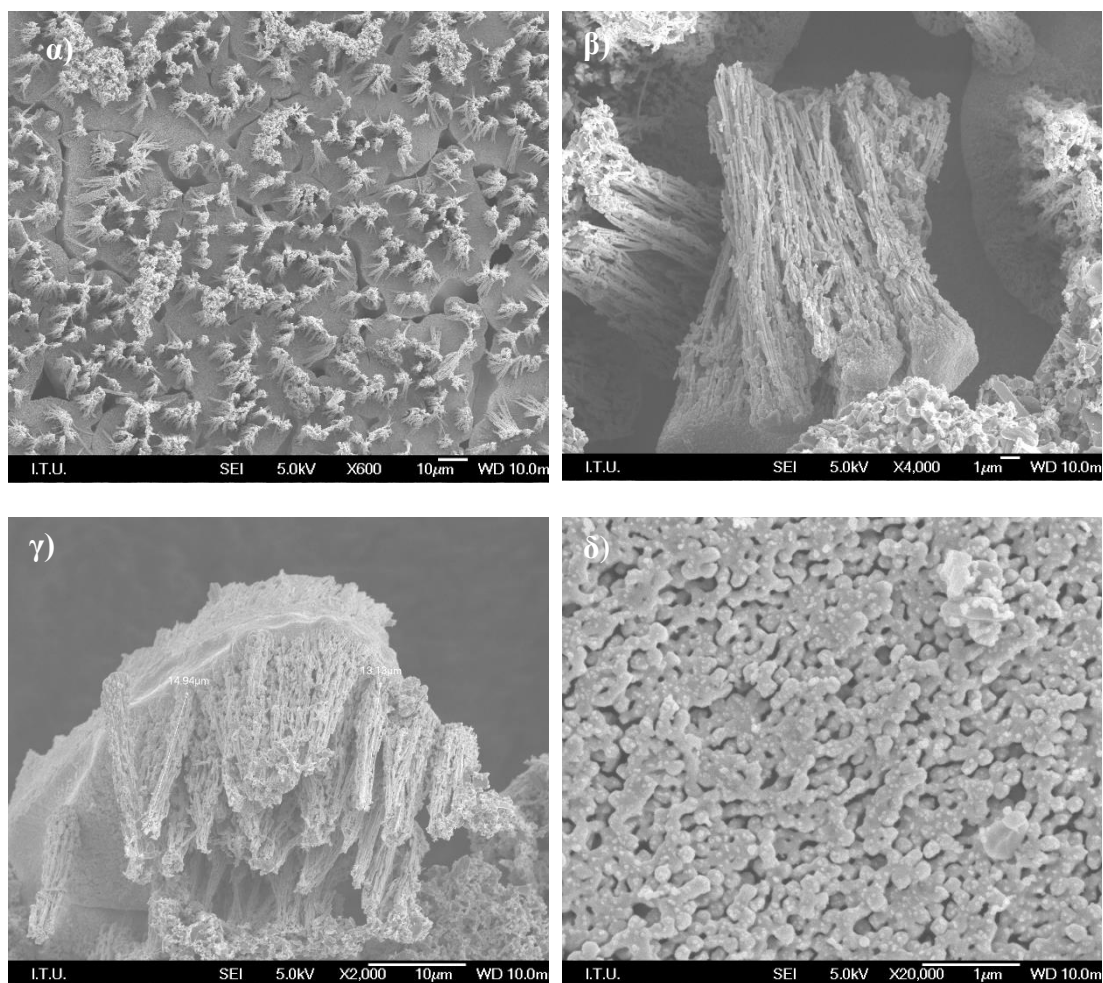
Στην Εικόνα 9.12, φαίνεται ότι τα νανοςύρματα κασσίτερου υποστηρίζονται από το φιλμ κασσίτερου που αναπτύσσεται μετά την πλήρωση των πόρων με νανοςύρματα κασσίτερου. Η κάτοψη (Εικόνα 9.12α) δείχνει ότι τα νανοςύρματα κάμπτονται και σχηματίζουν μικρές συστοιχίες, κάτι που παρατηρείται συνήθως όταν αφαιρείται το πρότυπο AAO [174]. Επιπλέον, από τη διατομή (Εικόνα 9.12β) είναι εμφανές ότι ορισμένα νανοςύρματα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους. Αυτό πιθανότατα σχετίζεται με τη συνένωση των πόρων κατά τη διαδικασία της επιψευδαργύρωσης. Η βύθιση της μεμβράνης AAO στο διάλυμα ψευδαργύρου για παρατεταμένο χρόνο, διευρύνει τους νανοπόρους της μεμβράνης AAO, οι οποίοι στη συνέχεια φαίνεται να οδηγούν είτε στη μερική διασύνδεσή τους είτε/και σε μεγαλύτερη διάμετρο πόρων $\sim 120 \text{ nm}$ (η αναμενόμενη διάμετρος πόρων ήταν $\sim 100 \text{ nm}$). Ωστόσο, η μερική διασύνδεση των νανοςυρμάτων κασσίτερου λόγω παρατεταμένης χάραξης των πόρων, μπορεί να λειτουργήσει ως «γέφυρα» στήριξης μεταξύ τους, λόγω μηχανικής αστάθειας μετά την αφαίρεση του προτύπου AAO.

Στην Εικόνα 9.13, οι μικρογραφίες SEM δείχνουν το φιλμ κασσίτερου που σχηματίστηκε μετά την πλήρωση των πόρων πάνω από το προτύπο AAO. Το φιλμ κασσίτερου λειτουργεί ως υποστηρικτικό υπόστρωμα για τα νανοσύρματα μετά την αφαίρεση του προτύπου AAO [172]. Επομένως, είναι σημαντικό να αναπτυχθεί ένα παχύ και ομοιόμορφο φιλμ κασσίτερου μετά την πλήρωση των νανο-πόρων AAO με νανοσύρματα. Οι τρύπες που φαίνονται στην επιφάνεια ενδεχομένως οφείλονται στην παράλληλη έκλυση υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση.



Εικόνα 9.13: Μικρογραφία SEM/SEI του φιλμ φιλμ Sn στην επιφάνεια των προτύπων AAO μετά την πλήρωση των πόρων.

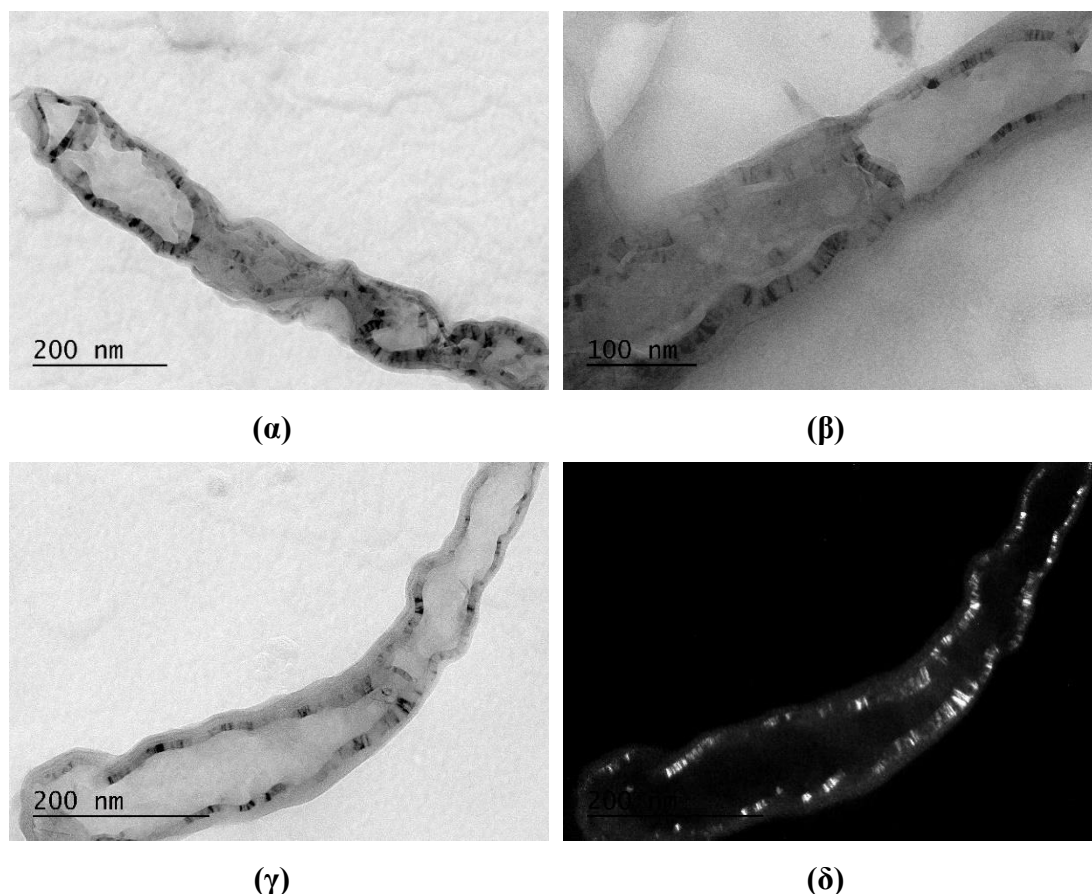
Ένα πολύ σημαντικό βήμα στη διαδικασία της ανάπτυξης των νανοσυρμάτων είναι η βελτιστοποίηση του χρόνου της επιψευδαργύρωσης, προκειμένου να καταστούν οι πόροι αγωγάμοι, αλλά χωρίς να εξαλειφθεί η υψηλή σχέση όγκου-επιφάνειά τους. Τα βέλτιστα αποτελέσματα από την πλήρωση των νανο-πόρων AAO με νανοσύρματα, και την ανάπτυξη του υποστηρικτικού φιλμ κασσίτερου (~30μm) παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.14.



Εικόνα 9.14: Μικρογραφίες FESEM των των Sn NWs ~16μm, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm² και βελτιστοποίηση του χρόνου επιψευδαργύρωσης α) κάτοψη, β,γ) κάθετη τομή, δ) κάτοψη του σημείου αποκόλλησης των νανοσυρμάτων από το υποστηρικτικό φιλμ κασσίτερου.

Η κάτοψη (Εικόνα 9.14α) δείχνει ότι τα νανοςύρματα κάμπτονται, ενώ σε υψηλότερη μεγέθυνση (Εικόνα 9.14β) φαίνεται ότι ορισμένες συστοιχίες νανοσυρμάτων έχουν σπάσει και έχουν «πέσει» στο φιλμ κασσίτερου. Η κάθετη τομή (Εικόνα 9.14 γ), αποδεικνύει ότι ο καλύτερος έλεγχος της επίψευδαργύρωσης ωφελεί τον σχηματισμό ομοιόμορφων νανοσυρμάτων, σε σύγκριση με αυτά που παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.12. Στην Εικόνα 9.14δ παρουσιάζεται το σημείο θραύσης μεταξύ του φιλμ κασσίτερου και των νανοσυρμάτων. Είναι προφανές ότι η πλειονότητα των πόρων είναι διασυνδεδεμένοι (λόγω της επιψευδαργύρωσης). Όπως έχει συζητηθεί προηγουμένως, η μερική διασύνδεση των νανοσυρμάτων θα μπορούσε να ωφελήσει τη μηχανική τους σταθερότητα [175]. Ωστόσο, τα νανοςύρματα κασσίτερου είναι εύθραυστα και σπάνε

εύκολα. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί πως η διάλυση των προτύπων AAO σε υδροξείδιο του νατρίου, συνοδεύεται από έντονη απελευθέρωση φυσαλίδων υδρογόνου επηρεάζοντας τη μηχανική σταθερότητα των νανοσυρμάτων κασσίτερου με αποτέλεσμα να μην παραμένουν προσκολλημένα στο φιλμ κασσίτερου.



Εικόνα 9.15: Μικρογραφίες TEM των Sn NWs, α,β,γ)φωτεινού πεδίου και δ)σκοτεινού πεδίου.

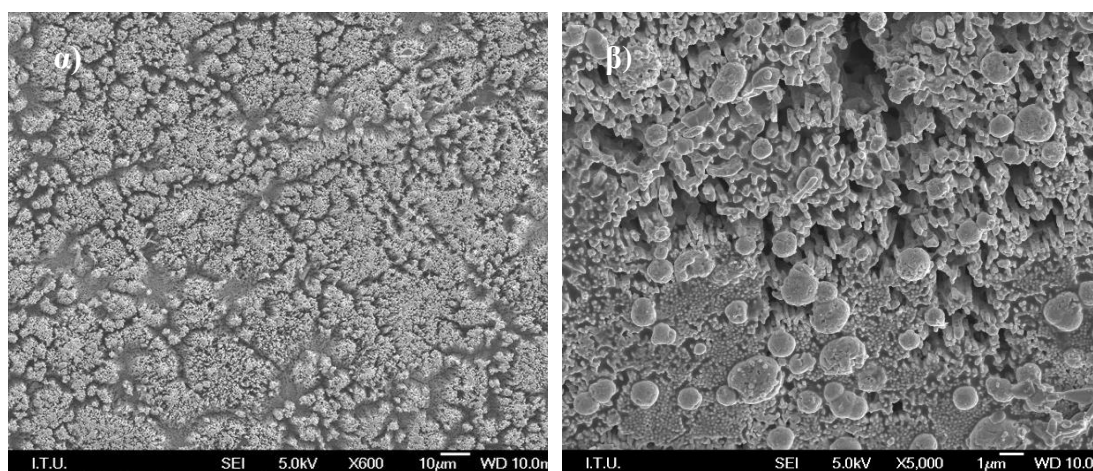
Στην Εικόνα 9.15, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη χρήση της τεχνικής TEM (transmission electron microscope) για νανοσύρματα κασσίτερου. Για την προετοιμασία μεμονομένων νανοσυρμάτων κασσίτερου, η διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης τερματίστηκε με το γέμισμα των πόρων του προτύπου AAO, χωρίς να συνεχιστεί η ανάπτυξη του υποστηρικτικού φιλμ κασσίτερου. Από τις μικρογραφίες φωτεινού πεδίου γίνεται μια εκτίμηση του μεγέθους των νανοσυρμάτων, όπου όπως φαίνεται η διάμετρός τους κυμαίνεται στην περιοχή $100\text{nm} < D < 150\text{nm}$., ενώ διακρίνονται και διαφορετικές φάσεις στο εσωτερικό και στην επιφάνεια των νανοσυρμάτων. Η μικρογραφία σκοτεινού πεδίου (Εικόνα 9.15) δείχνει πιο καθαρά τη

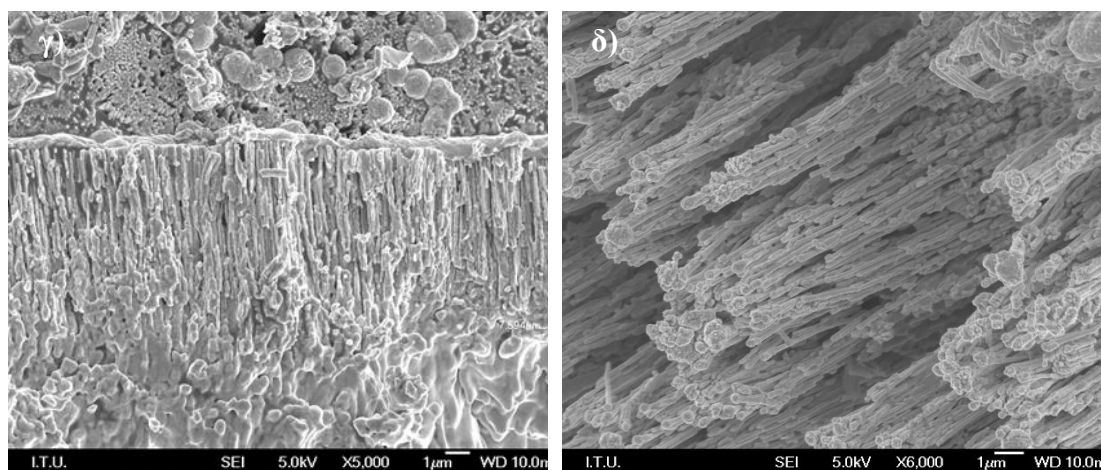
διαφορά φάσεων του υλικού, η οποία στην επιφάνεια μπορεί να οφείλεται στην δημιουργία οξειδίου, ενδεχομένως λόγω της χρήσης υδατικού διαλύματος NaOH κατά την απομάκρυνση του προτύπου AAO.

9.5.3. Θερμική κατεργασία νανο-συρμάτων Sn

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής κατεργασίας προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της ανόπτησης στη μηχανική σταθερότητα των νανοσυρμάτων κασσίτερου, τα οποία συνδέονται με το φιλμ κασσίτερου. Νανοςύρματα κασσίτερου με διαφορετικό μήκος (~15 και 8μm) σχηματίστηκαν στις βέλτιστες συνθήκες (όπως περιγράφηκαν παραπάνω) και υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία σε διάφορες συνθήκες.

Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας δοκιμάστηκε αρχικά με θέρμανση σε υπέρυθρη ακτινοβολία για σχεδόν ένα λεπτό, καθώς μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα η θερμοκρασία μπορεί να ξεπεράσει τους 500°C (πάνω από το σημείο τήξης του κασσίτερου). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.16.





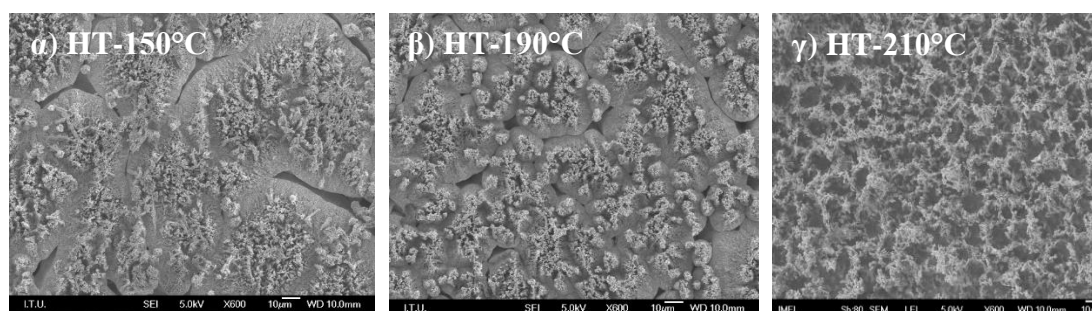
Εικόνα 9.16: Μικρογραφίες FESEM των τ Sn NWs $\sim 16\mu\text{m}$, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 και θέρμανση με υπέρυθρη ακτινοβολία α,β) κάτοψη,γ) κάθετη τομή του σημείου αποκόλλησης των νανοσυρμάτων από τα υποστηρικτικό φιλμ κασσίτερου, δ) κάθετη τομή συστοιχιών νανοσυρμάτων.

Η Εικόνα 9.16 α δείχνει αρκετά μεγαλύτερη ποσότητα και καλύτερη κατανομή των νανοσυρμάτων κασσίτερου που συνδέονται με το φιλμ κασσίτερου σε σύγκριση με τα νανოსύρματα (Εικόνα 9.14α). Ωστόσο, η υψηλότερη μεγέθυνση (Εικόνα 9.16β) αποκαλύπτει ότι οι κορυφές ορισμένων νανοσυρμάτων άρχισαν να λιώνουν, με αποτέλεσμα τα νανοςύρματα να συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας «καπάκια» (caps). Η κάθετη τομή (Εικόνα 9.16γ) επιβεβαιώνει ότι όχι μόνο οι κορυφές, αλλά και τα νανοςύρματα σε όλο τους το μήκος, έλιωσαν μερικώς. Επιπλέον, το υποστηρικτικό στρώμα κασσίτερου και τα νανοςύρματα φαίνεται να έχουν συνδεθεί (συγκολληθεί) μεταξύ τους, καταστρέφοντας τον σχηματισμό νανοσυρμάτων. Παρόλα αυτά, η Εικόνα 9.16δ δείχνει μερικά νανοςύρματα που είναι μερικώς συνδεδεμένα μεταξύ τους, παρουσιάζοντας μεγάλη σχέση επιφάνειας-όγκου και είναι μηχανικά σταθερά, καθώς συνδέονται καλύτερα με το φιλμ κασσίτερου.

Είναι γεγονός πως μια ελεγχόμενη θερμική διαδικασία θα μπορούσε να οδηγήσει σε νανοςύρματα κασσίτερου, τα οποία θα είναι μηχανικά σταθερά και θα παρουσιάζουν μεγάλη σχέση επιφάνειας-όγκου, η οποία είναι πολλά υποσχόμενη για την πιθανή εφαρμογή τους ως σε διάφορες εφαρμογές π.χ. άνοδοι σε μπαταρίες Li-ion, ως αισθητήρες αερίου κ.λπ. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, διεξήχθη μια σειρά πειραμάτων θερμικής επεξεργασίας σε ελεγχόμενη σταθερή θερμοκρασία κάτω από το

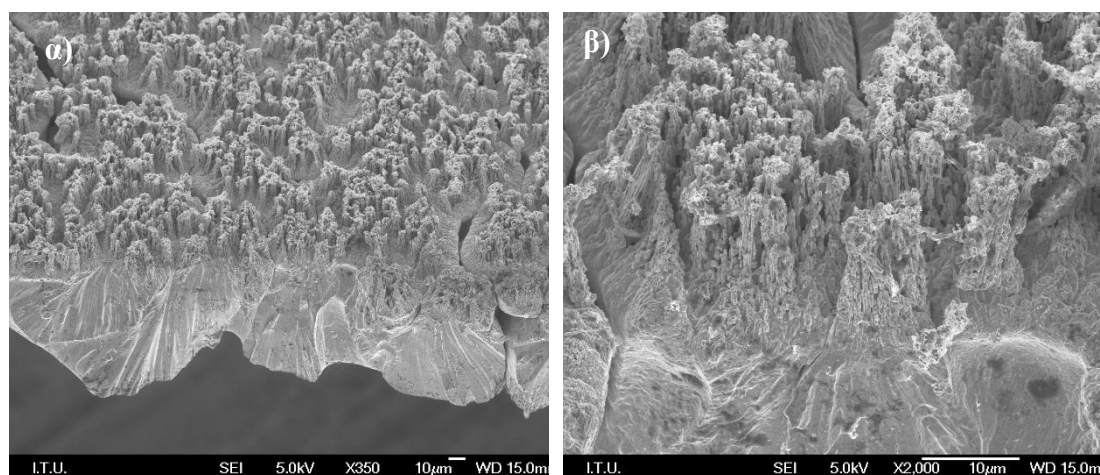
σημείο τήξης του κασσίτερου στους 150 °C, 190 °C και 210 °C για τουλάχιστον 12 ώρες σε κάθε δείγμα.

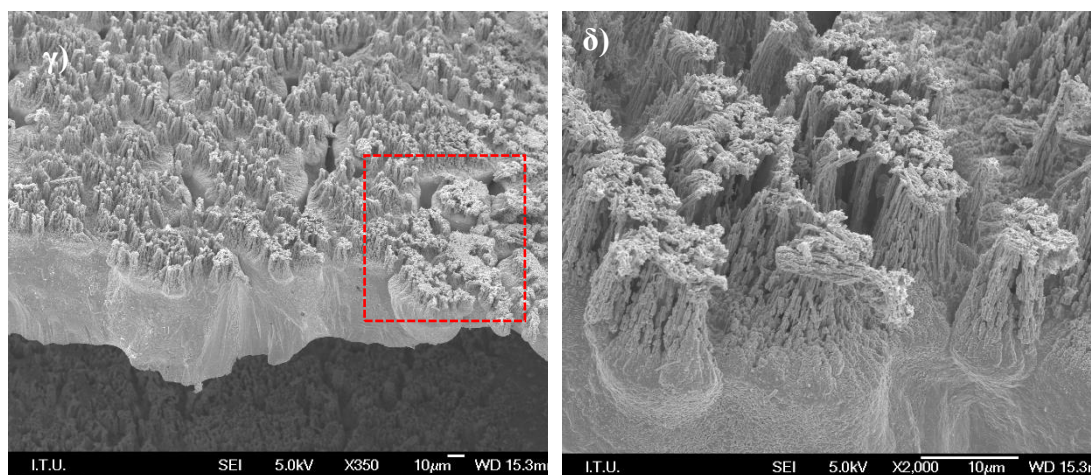
Στην Εικόνα 9.17 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες FESEM χαμηλής μεγέθυνσης, που αποκαλύπτουν ότι όλα τα δείγματα μετά τη θερμική κατεργασία φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη ποσότητα νανοσυρμάτων συνδεδεμένων στο φιλμ κασσίτερου, σε σύγκριση με τα νανოსύρματα που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία (Εικόνα 9.14α).



Εικόνα 9.17: Μικρογραφίες FESEM (κάτοψη) των Sn NWs~16μm, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm² και θέρμανση στους:α) 150°C, β) 190°C, γ) 210°C

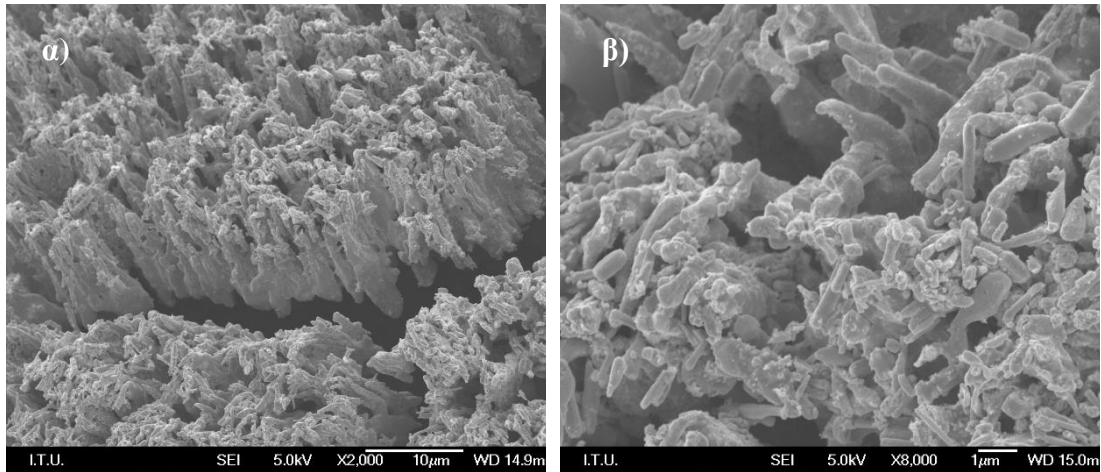
Στην Εικόνα 9.18 παρουσιάζεται η κάθετη τομή των δειγμάτων που υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 150°C και στους 190°C.





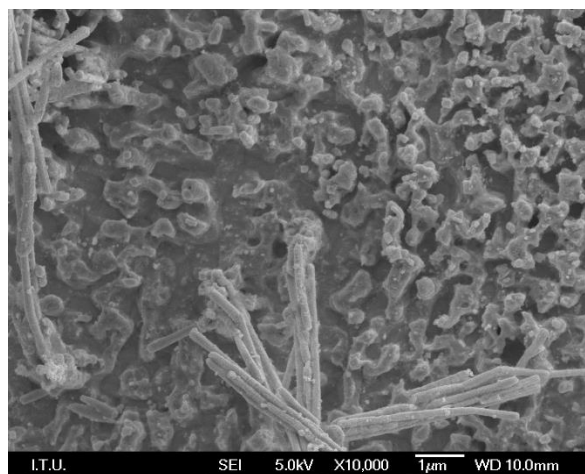
Εικόνα 9.18. Μικρογραφίες FESEM (κάθετη τομή) των Sn NWs $\sim 16\mu\text{m}$, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 και θέρμανση στους α,β) 150°C και γ,δ) 190°C .

Και στις δύο περιπτώσεις τα νανοσύρματα συμπύσσονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μικρές ομάδες συστοιχιών, ενώ μεγαλύτερη ποσότητα νανοσυρμάτων παραμένει προσκολλημένη στο υπόστρωμα κασσίτερου (Εικόνα 9.18α,γ). Στην Εικόνα 9.18γ φαίνονται καλά ευθυγραμμισμένα νανοσύρματα που δεν λυγίζουν, ενώ παραμένουν προσκολλημένα στο φιλμ κασσίτερου. Είναι προφανές (Εικόνα 9.18δ) ότι παρά τη μηχανική καταπόνηση που έχουν υποστεί σε κάποια σημεία λόγω της προετοιμασίας για μορφολογική παρατήρηση (κόκκινο διακεκομμένο τετράγωνο Εικόνα 9.18γ), μεγάλη ποσότητα νανοσυρμάτων παραμένει συνδεδεμένη με το φιλμ κασσιτέρου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε βελτίωση της μηχανικής τους σταθερότητας μετά από τη θερμική κατεργασία. Επιπλέον, δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δύο δειγμάτων υπό την επίδραση της θερμοκρασίας στο εύρος μεταξύ 150°C και 190°C . Τα νανοσύρματα παρουσιάζουν παρόμοια ενισχυμένη μηχανική σταθερότητα και μεγάλη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με το δείγμα που έχει δεν έχει υποστεί κάποια θερμική κατεργασία (Εικόνα 9.14 α).



Εικόνα 9.19: α,β) Μικρογραφίες FESEM (κάτοψη) των Sn NWs ~16μm, μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm² και θέρμανση στους 210°C.

Παρόλο που φαίνεται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα νανοσυρμάτων παρατηρείται για το δείγμα που έχει θερμανθεί στην υψηλότερη θερμοκρασία 210°C (Εικόνα 9.17γ), οι μικρογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης (Εικόνα 9.19) αποκαλύπτουν ότι η πλειονότητα των νανοσυρμάτων άρχισε να λιώνει, μερικά από αυτά φαίνεται να λυγίζουν, ενώ κάποια νανوسύρματα έσπασαν στην κορυφή τους. Τα νανوسύρματα επιδεικνύουν καλύτερη σύνδεση με το υπόστρωμα στήριξης κασσίτερου, αλλά η μορφολογία τους μόλις και μετά βίας μοιάζει με εκείνη των νανοσυρμάτων. Αυτό έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση της υπέρυθρης θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Η κάθετη τομή του σημείου θραύσης των νανοσυρμάτων παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.20.

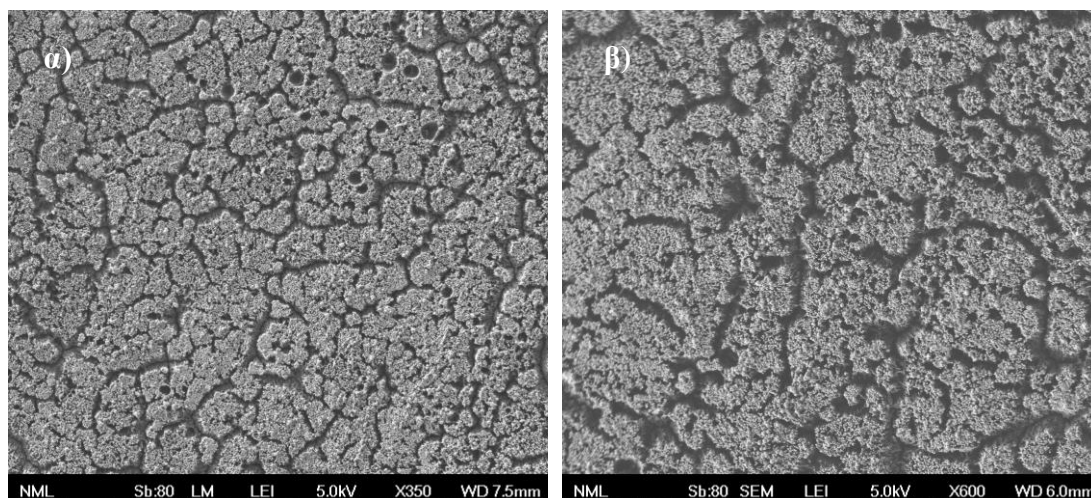


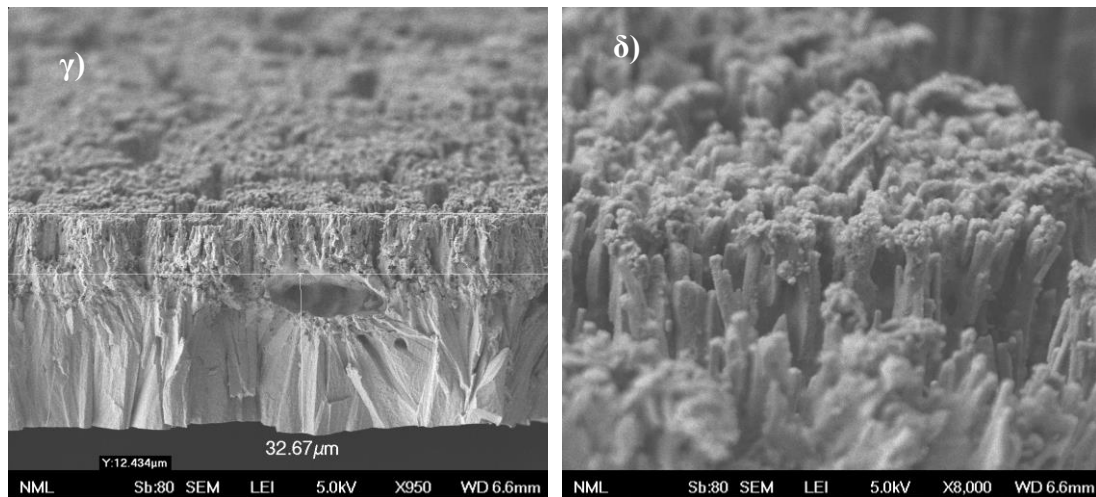
Εικόνα 9.20: Μικρογραφία FESEM (κάτοψη) του σημείου θραύσης των Sn NWs μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm² και θέρμανση στους 180°C.

Φαίνεται ότι τα νανοσύρματα κάμπτονται, και στη συνέχεια σπάνε με αποτέλεσμα να αποσυνδέονται από το φιλμ κασσίτερου. Είναι γεγονός ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος των νανοσυρμάτων, τόσο πιο εύκολο είναι να λυγίσουν και να σπάσουν. Επίσης, από τα ίχνη των σπασμένων νανοσυρμάτων κασσίτερου είναι προφανές ότι τα νανοσύρματα συνδέονται μεταξύ τους, είτε κατά την επιψευδαργύρωση ή/και λόγω της θέρμανσης.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, πραγματοποιήθηκε μείωση του χρόνου ανοδίωσης με στόχο να παρασκευαστούν νανοσύρματα με μικρότερο μήκος $\sim 8\mu\text{m}$ και να γίνει έλεγχος της σταθερότητάς τους μετά την απομάκρυνση του προτύπου ΑΑΟ. Τα νανοσύρματα υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θέρμανσης στη μηχανική σταθερότητα των νανοσυρμάτων κατά τη μείωση του μήκους τους. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα, η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία ορίστηκε στους 150°C και 190°C αντίστοιχα, καθώς αυτά τα δείγματα παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα.

Στην Εικόνα 9.22, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μορφολογίας των νανοσυρμάτων κασσίτερου μήκους $\sim 8\mu\text{m}$.

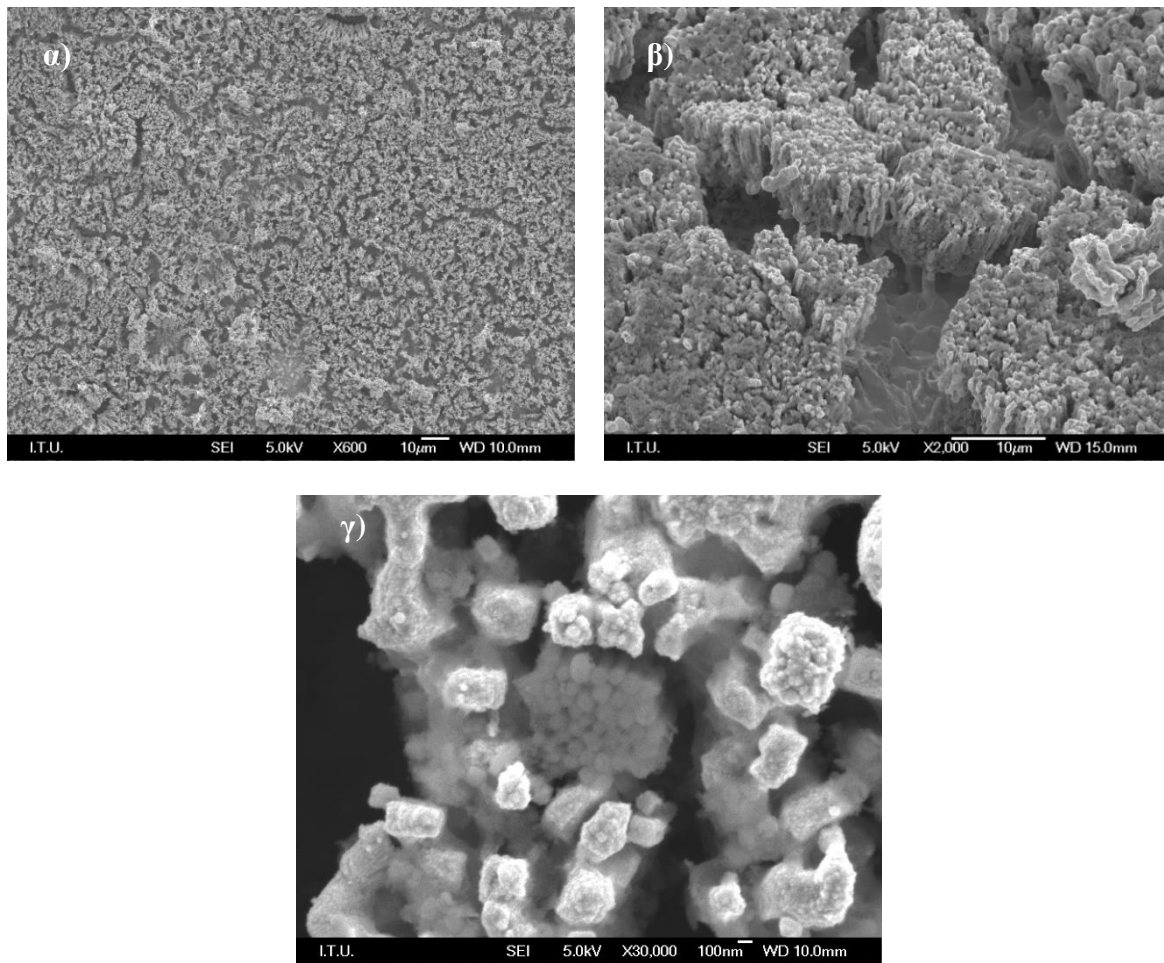




Εικόνα 9.21: Μικρογραφίες FESEM (κάτοψη) Sn NWs~8μm μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm², α,β) κάτοψη,γ) κάθετη τομή και δ) κάτοψη σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

Η κάτοψη (Εικόνα 9.21α,β) δείχνει αρκετά μεγαλύτερη ποσότητα και καλύτερη κατανομή των νανοσυρμάτων κασσίτερου που συνδέονται με το φιλμ κασσίτερου, σε σύγκριση με τα νανοςύρματα με μήκος 16μm (Εικόνα 9.14α). Η κάθετη τομή (Εικόνα 9.21γ), δείχνει και το αναπτυσσόμενο φιλμ κασσίτερου μετά την πλήρωση των πόρων με νανοςύρματα, ενώ στην Εικόνα 9.21δ, φαίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση οι συστοιχίες των νανοσυρμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα παραγόμενα νανοςύρματα φαίνεται να είναι πιο συμπαγή και προσκολλημένα το ένα με το άλλο, σε σχέση με τα νανοςύρματα 16μm στα οποία φαινόταν ξεκάθαρα οι δομές μεμονωμένων νανοσυρμάτων (Εικόνα 9.14δ).

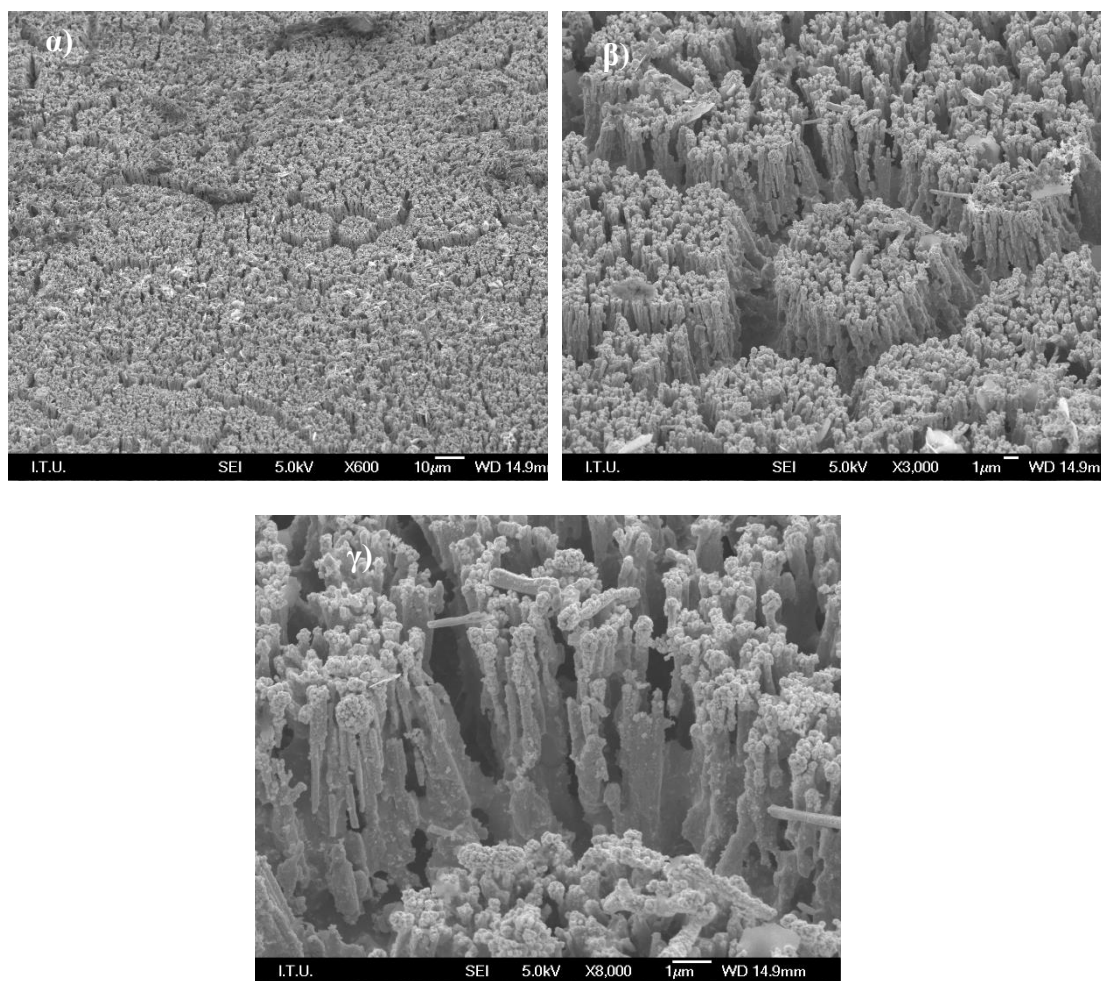
Στην Εικόνα 9.22, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μορφολογίας των νανοσυρμάτων κασσίτερου μήκους ~8μm μετά από θερμική κατεργασία στους 150°C.



Εικόνα 9.22: Μικρογραφίες FESEM (κάτοψη) Sn NWs~8 μm μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm² και θέρμανση στους 150°C, α) κάτοψη,β) κάθετη τομή και γ) κάτοψη σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

Η κάτοψη των νανοσυρμάτων κασσίτερου μήκους~8 μm μετά τη θέρμανση στους 150°C (Εικόνα 9.22α), δείχνει μεγάλη ποσότητα νανοσυρμάτων συνδεδεμένων στο φιλμ κασσίτερου, ενώ η κάθετη τομή (Εικόνα 9.22β) δείχνει τα νανοςύρματα να είναι καλά ευθυγραμμισμένα χωρίς κάμψη. Η υψηλότερη μεγέθυνση υποδεικνύει ότι ορισμένα νανοςύρματα συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας «καπάκια» στην κορυφή τους (Εικόνα 9.22γ). Από τη σύγκριση νανοσυρμάτων μετά από θέρμανση στην ίδια θερμοκρασία, αλλά με μεγαλύτερο μήκος ~16 μm (Εικόνα 9.18β), είναι προφανές ότι με τη μείωση του μήκους, η ποσότητα των νανοσυρμάτων, μετά την αφαίρεση του προτύπου AAO, είναι σημαντικά μεγαλύτερη.

Στην Εικόνα 9.23, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά από θερμική επεξεργασία νανοσυρμάτων κασσίτερου μήκους ~8 μm στους 190°C.

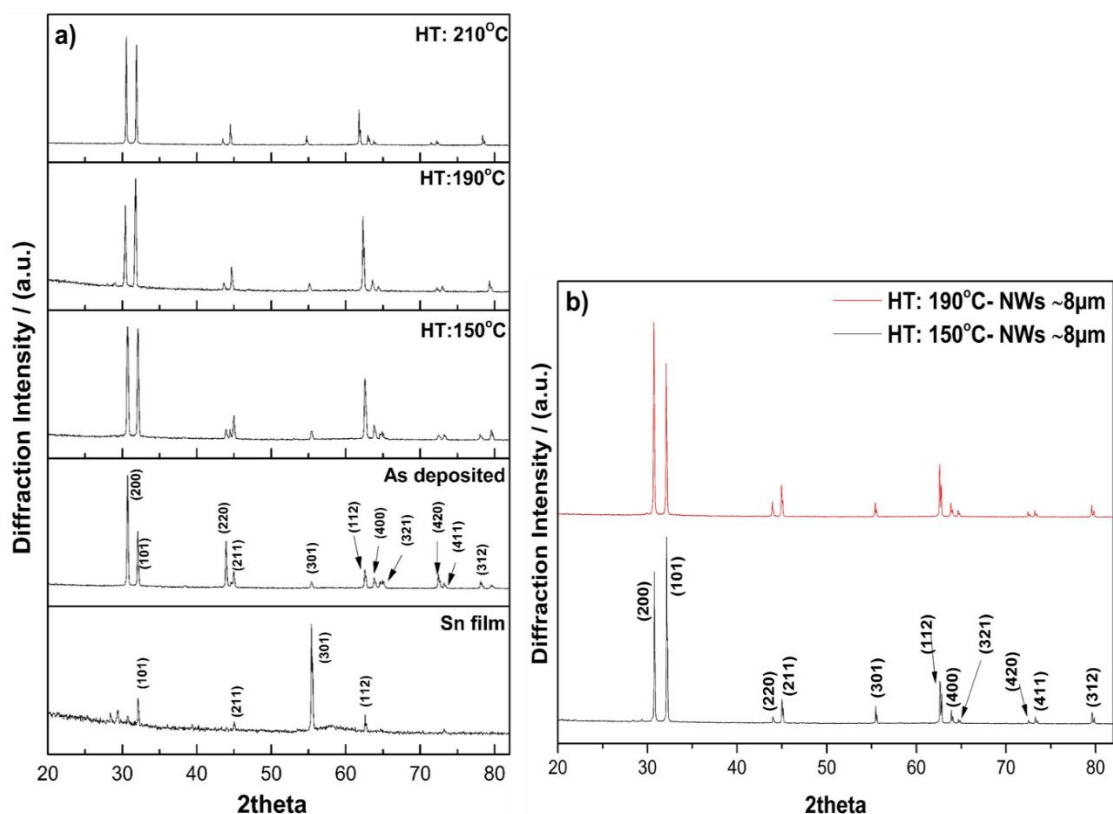


Εικόνα 9.23. Μικρογραφίες FESEM Sn NWs μήκους $\sim 8\mu\text{m}$ μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 και θέρμανση στους 190°C , α) κάτοψη, β,γ) κάθετη τομή.

Στην Εικόνα 9.23α, τα αποτελέσματα δείχνουν μεγαλύτερη ποσότητα νανοσυρμάτων συνδεδεμένων στο φιλμ κασσίτερου σε σύγκριση με τα δείγματα με μεγαλύτερο μήκος νανοσυρμάτων $\sim 16\mu\text{m}$ μετά από θέρμανση στους 190°C (Εικόνα 9.18δ).

Η κάθετη τομή (Εικόνα 9.23β, γ) υποδεικνύει ότι τα νανοςύρματα έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας-όγκου, παρόλο που οι κορυφές ορισμένων από αυτά είναι συνδεδεμένες λόγω της θέρμανσης. Τα νανοςύρματα δεν κάμπτονται, και διατηρούν καλή σύνδεση με το φιλμ κασσίτερου (Εικόνα 9.23γ).

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των νανοσυρμάτων Sn, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική XRD. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (Εικόνα 9.24) αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας τον αριθμό κάρτας δεδομένων pdf 01-089-4898.



Εικόνα 9.24. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων XRD : α) του φιλμ Sn, των Sn NWs μήκους ~16μm πριν και μετά τη θερμική κατεργασία β) των Sn NWs μήκους ~8μm μετά τη θερμική κατεργασία.

Για λόγους σύγκρισης, στο διάγραμμα της Εικόνα 9.24, παρουσιάζεται και το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μια απλής επικάλυψης Sn μετά από ηλεκτροαπόθεση σε πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 . Η κύρια κορυφή εμφανίζεται σε γωνία περίθλασης $2\theta = 55,47^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο (301) του τετραγωνικού πλέγματος (b-Sn). Δύο άλλες μικρές κορυφές b-Sn παρατηρούνται επίσης για $2\theta = 32,1^\circ$ και $62,5^\circ$, οι οποίες ταυτίζονται με τα επίπεδα (101) και (112) του πλέγματος b-Sn αντίστοιχα. Όσον αφορά τα νανοσύρματα κασσίτερου χαρακτηρίζονται από τις κορυφές β-κασσίτερου, αλλά με σημαντικές διαφορές στα δομικά τους χαρακτηριστικά, σε σύγκριση με το απλό φιλμ κασσίτερου, ανεξαρτήτως θερμικής κατεργασίας. Πιο συγκεκριμένα τα νανοσύρματα κασσίτερου, εμφανίζουν την κύρια κορυφή σε γωνία περίθλασης $2\theta = 30,64^\circ$, που αντιστοιχεί στο (200) επίπεδο του τετραγωνικού (b-Sn) πλέγματος, ενώ οι υπόλοιπες κορυφές αποδίδονται επίσης στον β-κασσίτερο.

Η θερμική κατεργασία των νανοσυρμάτων κασσίτερου μήκους ~16μm, που εξακολουθούν να είναι «παγιδευμένα» μέσα στους πόρους του προτύπου AAO κατά

τη θέρμανση, εισήγαγε αλλαγές στην κρυσταλλική τους δομή. Η θερμική κατεργασία νανοσυρμάτων κασσίτερου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 150 °C, ευνοεί τον (101) προσανατολισμό του κρυσταλλίτη, συνοδευόμενο επίσης από την αύξηση της έντασης του επιπέδου (112). Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις, οι μετρήσεις XRD επιβεβαιώνουν ότι τα νανοσύρματα που σχηματίζονται είναι μόνο τετραγωνικής δομής (b-Sn), ενώ δεν εντοπίζεται η φάση κάποιου οξειδίου.

Ο δομικός χαρακτηρισμός με ανάλυση ακτίνων X, νανοσυρμάτων κασσίτερου ~8μm που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 150°C και στους 190°C παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.24β. Τα νανοσύρματα είναι τετραγωνικής δομής (b-Sn) και σε σύγκριση με τα νανοσύρματα κασσίτερου μήκους~16μm, παρουσιάζουν μόνο μερικές μικρές αλλαγές στην ένταση των κορυφών (200) και (101).

Έχει αναφερθεί ότι κατά την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων Sn, έχει παρατηρηθεί μια εξαρτώμενη από το μέγεθος διαμήκη διαστολή πλέγματος, λόγω της θλιπτικής τάσης ανάπτυξης που ασκείται στην ακτινική κατεύθυνση του νανοσύρματος [176]. Σε αυτή τη μελέτη, όλα τα δείγματα που υπέστησαν θερμική κατεργασία, τόσο με μήκος ~16μm όσο και με μήκος~8μm, δείχνουν αύξηση της έντασης του επιπέδου (101). Φαίνεται ότι η θερμική κατεργασία ευνοεί την (101) όψη, καθώς η όψη (101) και τα ισοδύναμά της είναι οι πιο κοντινές, θερμοδυναμικά σταθερές όψεις [177].

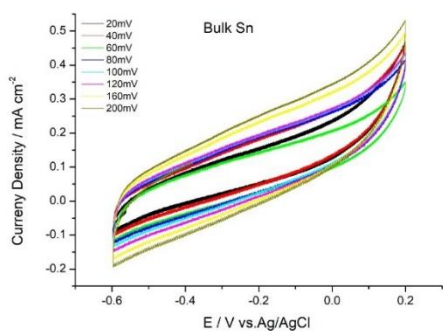
Συνολικά, μετά τη θερμική κατεργασία, τα δείγματα με νανοσύρματα μήκους ~8μm, παρουσιάζουν την καλύτερη μηχανική σταθερότητα και έχουν μεγαλύτερη ποσότητα νανο-συρμάτων συνδεδεμένων με το φιλμ κασσιτέρου, σε σύγκριση με τα νανοσύρματα μεγαλύτερου μήκους ~16μm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι νανοσυρμάτα με μήκος ~8μm μετά από θέρμανση στους 190°C φαίνεται να διατηρούν τη μεγαλύτερη ποσότητα νανοσυρμάτων κασσίτερου συνδεδεμένα με το υποστηρικτικό φιλμ Sn.

9.5.4. Μελέτη χωρητικότητας

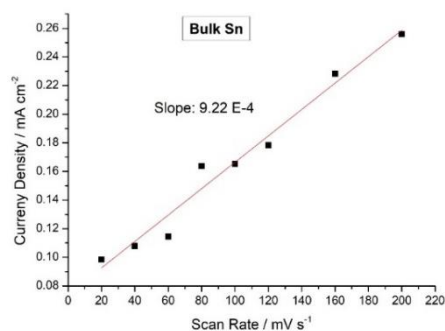
Πέραν από τις οπτικές μεθόδους για την αξιολόγηση της επιφάνειας των νανοσυρμάτων, πραγματοποιήθηκε και η αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής επιφάνειας των νανοσυρμάτων με μετρήσεις ESCA (Electrochemically Active Surface Area) με τη χρήση της κυκλικής βολταμετρίας. Με τη μέτρηση της χωρητικότητας της

διεπιφάνειας, μπορεί να αξιολογηθεί η ηλεκτροχημική επιφάνεια (ESCA) των νανοσυρμάτων Sn.

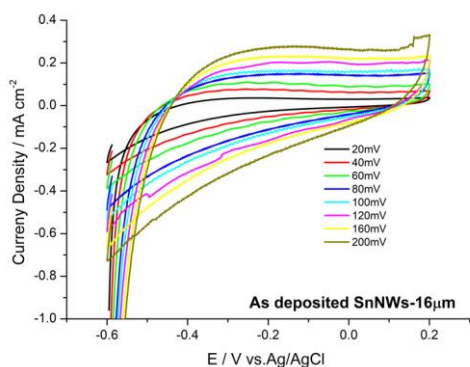
Στην Εικόνα 9.25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις καμπύλες φόρτισης και ο προσδιορισμός της χωρητικότητας για: i) το φιλμ Sn, ii) τα Sn NWs μήκους~16μm πριν τη θερμική κατεργασία iii) τα Sn NWs μήκους~8μm μετά τη θερμική κατεργασία στους 150°C, και iv) τα Sn NWs μήκους~8μm μετά τη θερμική κατεργασία στους 190°C.



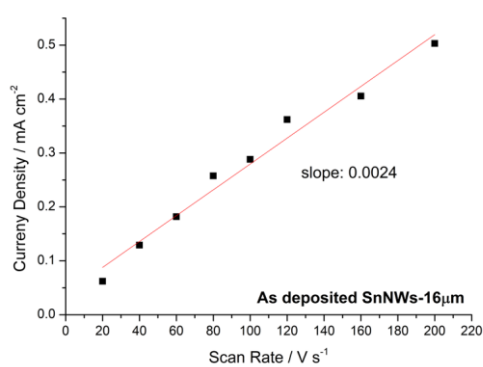
(α)



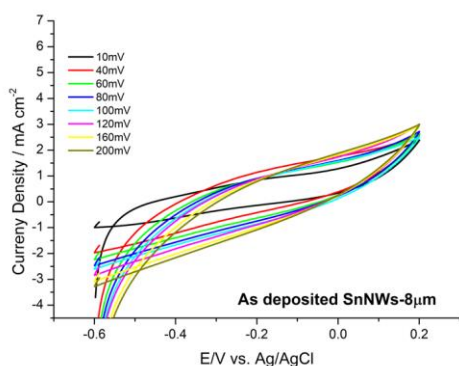
(β)



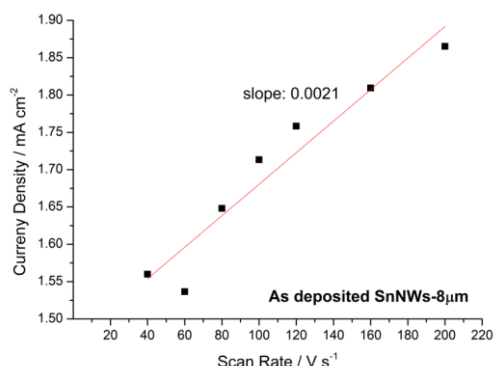
(γ)



(δ)

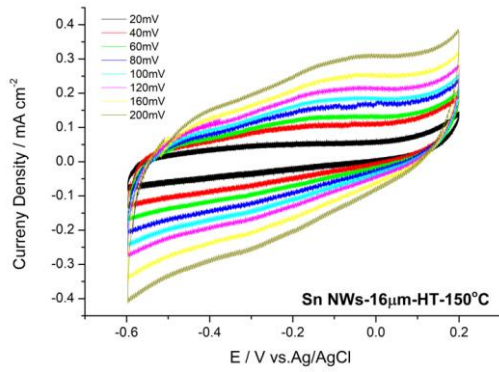


(ε)

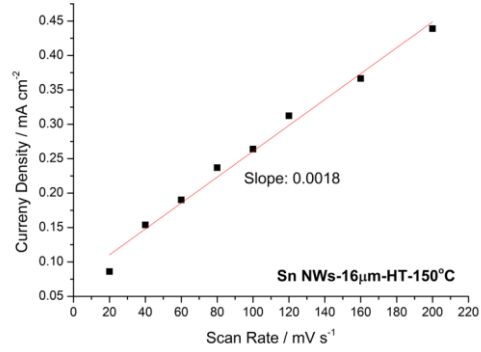


(ζ)

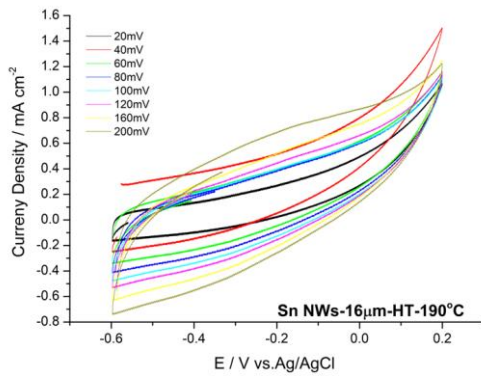
Εικόνα 9.25: Καμπύλες κυκλικής φόρτισης και υπολογισμός χωρητικότητας της ηλεκτρικής διεπιφάνειας: α,β) του φιλμ Sn, γ,δ) των Sn NWs μήκους~16μm και ε,ζ) των Sn NWs μήκους~8μm



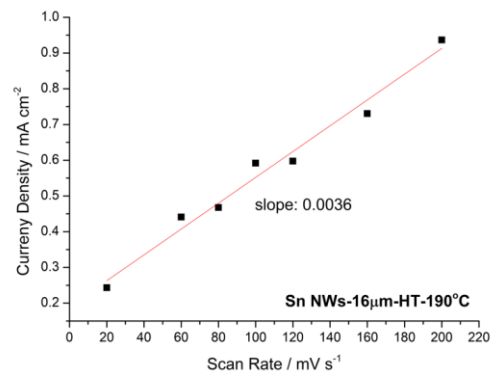
(α)



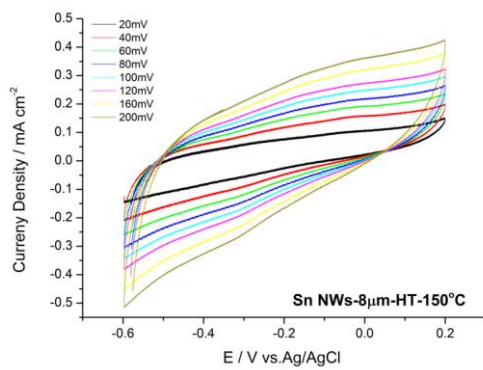
(β)



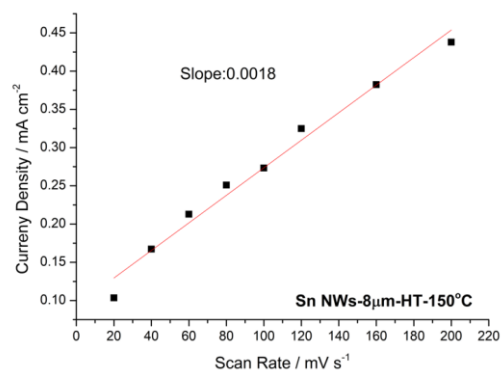
(γ)



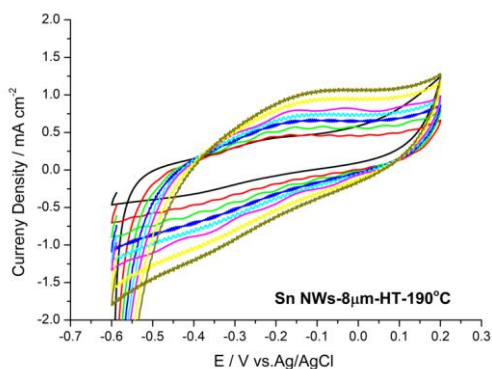
(δ)



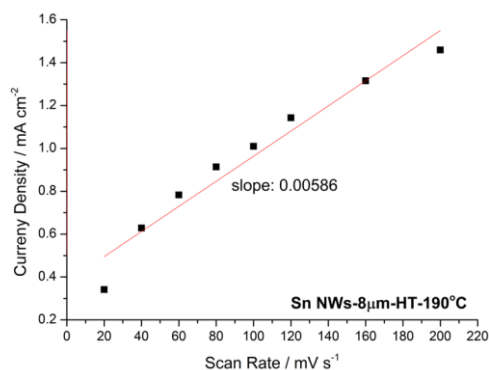
(ε)



(ζ)



(η)



(θ)

Εικόνα 9.26: Καμπύλες κυκλικής φόρτισης και υπολογισμός χωρητικότητας της ηλεκτρικής διεπιφάνειας των Sn NWs μετά τη θερμική κατεργασία: α,β) HT-150°C, 1~16μm, γ,δ) HT-190°C, 1~16μm ε,ζ) HT-150°C, 1~8μm και η,θ) HT-190°C, 1~8μm.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα πειράματα για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας βασίζονται στην *κυκλική φόρτιση της διεπιφάνειας*. Η ποιοτική ανάλυση των καμπύλων της κυκλικής βολταμετρίας για τον υπολογισμό της χωρητικότητας -και κατ'επέκταση της εκτίμησης της ειδικής επιφάνειας των νανοσυρμάτων- δείχνει πως μόνο σε *μικρούς χρόνους* σάρωσης η μορφή της καμπύλης έχει το ορθογώνιο σχήμα (όπως σε ενά πυκνωτή) για την ακριβή μέτρηση της χωρητικότητας της διεπιφάνειας. Όσο αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης φαίνεται ότι το σχήμα της καμπύλης γίνεται τριγωνικό, ενώ δεν υπάρχει συμμετρία μεταξύ των καθοδικών και ανοδικών περιοχών με τη μεταβολή του ρυθμού σάρωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει ακριβής μέτρηση των τιμών χωρητικότητας. Ωστόσο, οι μετρήσεις αυτές, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, μπορούν να δώσουν μια *εκτίμηση* των χαρακτηριστικών της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας των παραγόμενων νανοδομών.

Ας θεωρήσουμε την κυκλική φόρτιση μια ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας με ειδική χωρητικότητα C_H . Η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι επαρκώς μεγάλη ώστε να αγνοηθεί η διάχυτη στοιβάδα. Επομένως, η χωρητικότητα της διεπιφάνειας θα είναι $C=C_H \cdot A$, όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου [178]. Η γεωμετρική πυκνότητα ρεύματος σχεδιάστηκε σε συνάρτηση με τον ρυθμό σάρωσης της κυκλικής βολταμετρίας και από την κλίση της γραμμικής παλινδρόμησης υπολογίζεται η τιμή της χωρητικότητας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.4.

Πίνακας 9.4: Τιμές της ηλεκτροχημικής χωρητικότητας: του φιλμ Sn, των Sn NWS μήκους ~16μm και ~8μm πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Δείγμα	Ηλεκτροχημική χωρητικότητα (mF/cm ²)	
Sn film	0,92	
	Sn NWS-1~16μm	Sn NWS -1~8μm
Sn NWS as deposited	2,4	2,11
Sn NWS after HT 150°C	1,8	1,8
Sn NWS after HT 190°C	3,6	5,86

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η ηλεκτροχημική χωρητικότητα των νανοσυρμάτων σε σχέση με το φιλμ κασσιτέρου είναι τουλάχιστον η διπλάσια, αποδεικνύοντας ότι η ειδική επιφάνεια στην περίπτωση των νανοσυρμάτων σε σχέση με ένα συμπαγές υλικό αυξάνεται. Δεδομένου ότι μια δομή 1D διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια και περισσότερα σημεία άκρων (edge sites), μπορεί επίσης να διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου [179]. Ωστόσο, συγκρίνοντας την ηλεκτροχημική χωρητικότητα των νανοσυρμάτων με διαφορετικό μήκος, αναδεικνύεται ότι η μείωση στο μισό του μήκους των νανοσυρμάτων από 16μm σε 8 μm, δεν προκαλεί βελτίωση στη χωρητικότητα με τιμές να κυμαίνονται στην περιοχή 2,11-2,4 mF/cm². Έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ότι νανოსύρματα Ag, με μεγαλύτερο μήκος είναι πιο αγώγιμα από μικρότερα νανοςύρματα στην ίδια περιοχή κάλυψης [180], ενώ η ειδική χωρητικότητα νανοσυρμάτων Co₃O₄ βελτιώνεται σημαντικά με την αύξηση του μήκους των νανοσυρμάτων [181], ενδεχομένως λόγω της διευκόλυνσης μεταφοράς φορτίου, εξαιτίας του μεγαλύτερου μήκους των νανοσυρμάτων.

Όσον αφορά στην επίδραση της θερμικής κατεργασίας στους 150°C, φαίνεται ότι προκαλεί μείωση στην ηλεκτρική χωρητικότητα των νανοσυρμάτων, τόσο για μήκος νανοσυρμάτων 16μm, όσο και για 8μm. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι τιμές χωρητικότητας είναι ίδιες και για τα δυο είδη νανοσυρμάτων, παρόλο που οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειχναν πολύ πιο πυκνές δομές στα νανοσυρμάτων με μήκος 8μm. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 190°C, προκαλεί σημαντική αύξηση στην ηλεκτρική χωρητικότητα των νανοσυρμάτων με μέγιστη τιμή ίση με 5,86 mF/cm² για μήκος νανοσυρμάτων 8μm.

Επομένως, η ποιοτική ανάλυση μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, μπορεί να δώσει μόνο μια εικόνα όσον αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ειδικής επιφάνειας των παραγόμενων μονοδιάστατων νανοδομών, ενώ οι μετρήσεις μέσω της κυκλικής βολταμετρίας μπορούν να δώσουν μια εκτίμηση της κατάστασης της διεπιφάνειας των παραγόμενων νανο-δομών. Επιπλέον μετρήσεις με ανάλυση BET για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των δομών αυτών, καθώς και ο άμεσος προσδιορισμός της ηλεκτροχημικής χωρητικότητας της διεπιφάνειας μέσω της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, θα ενίσχυαν τη γνώση γύρω από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των μονοδιάστατων νανοδομών Sn.

10. Συμπεράσματα

A. Σύνθεση σύνθετων νανοδομημένων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂

Συνθήκες Συνεχούς ρεύματος

Κατά τη μελέτη των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων σε *συνθήκες συνεχούς ρεύματος* (DC) έμφαση δόθηκε στη διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας των νανοσωματιδίων TiO₂ στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα, για μεταβολή συγκεκριμένων παραμέτρων ηλεκτρόλυσης: της πυκνότητας ρεύματος J και της συγκέντρωσης σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη και το είδος των σωματιδίων (χημικά τροποποιημένων και μη) στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων TiO₂ στον ηλεκτρολύτη επηρεάζει το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα Sn-Ni. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης TiO₂ στο λουτρό αυξάνεται το ποσοστό των νανοσωματιδίων που ενσωματώνονται στο απόθεμα. Επιπλέον, η αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό προκαλεί σημαντική μεταβολή στη στοιχειακή αναλογία Ni- Sn στην κραματική μήτρα ανεξάρτητα από την τιμή επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος. Επιπλέον και η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε αύξηση στο ποσοστό Sn, η οποία οφείλεται στον διαφορετικό ρυθμό αναγωγής μεταξύ του νικελίου και του κασσιτέρου.

Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος παίζει σημαντικότερο ρόλο στη μεταβολή της σύστασης της μήτρας συγκριτικά με την επίδραση στο ποσοστό εγκλεισμού σωματιδίων στην επικάλυψη. Επίσης, οι μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος που συνδέονται με μικρό ρυθμό ανάπτυξης των κρυσταλλιτών, ευνοούν την ενσωμάτωση των σωματιδίων εντός της μήτρας. Το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων στην κραματική μήτρα επιτυγχάνεται από λουτρό με 30 g/L TiO₂ με την εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $J= 2 \text{ A dm}^{-2}$ και είναι ίσο με $3,21 \pm 1,03 \text{ wt\%}$. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων N,S TiO₂ το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων από λουτρό με 30 g/L TiO₂ με την εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $J= 1 \text{ A dm}^{-2}$ και είναι ίσο με $3,25 \pm 0,22 \text{ wt\%}$. Φαίνεται ότι η χημική τροποποίηση των σωματιδίων TiO₂ δεν επηρεάζει το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης στην κραματική μήτρα.

Κατά στην ηλεκτροαπόθεση με την εφαρμογή *συνεχούς ρεύματος*, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 (Evonik και N,S TiO_2) στη μήτρα Sn-Ni επηρεάζει την *κρυσταλλική δομή* των σύνθετων επικαλύψεων και προκαλεί *αύξηση* στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, σε σχέση με τα απλά αποθέματα Sn-Ni με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (~22 nm). Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί *μικρή αύξηση* στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Στο σύνολό τους τα αποθέματα που μελετήθηκαν, μπορούν να χαρακτηριστούν ως *νανοκρυσταλλικά* με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των μερικών δεκάδων νανομέτρων (~35-50 nm).

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni ενσωματωμένων με νανοσωματίδια TiO_2 μελετήθηκε με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η μορφολογία των επικαλύψεων διαφοροποιείται σημαντικά και εξαρτάται τόσο από την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος, όσο και από το ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς σχηματισμούς προσδίδοντας στην επιφάνεια δομή γνωστή και ως «cauliflower».

Οι σύνθετες επικαλύψεις SnNi/ TiO_2 παρουσιάζουν αυξημένες τιμές *επιφανειακής τραχύτητας* σε σχέση με τις επικαλύψεις Sn-Ni. Όπως διαπιστώθηκε και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φαίνεται πως ανεξαρτήτως των συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης και ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, τα σωματίδια TiO_2 δημιουργούν συσσωματώματα που οδηγούν σε μεγάλες τιμές επιφανειακής τραχύτητας στις σύνθετες επιφάνειες.

Συνθήκες παλμικού ρεύματος

Η παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2 με *εφαρμογή παλμικού ρεύματος (PC)*, έδειξε ότι επηρεάζει σημαντικά τόσο το ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TiO_2 στην κραματική μήτρα, αλλά και τη σύσταση των σύνθετων επικαλύψεων, σε σχέση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό 20g/L Evonik TiO_2 , κατά την εφαρμογή χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$ και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, προκαλείται αύξηση στο ποσοστό εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα με μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης ίσο με $2,52 \pm 0,1 \text{ wt.} \% \text{ TiO}_2$. Κατά την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO_2 με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Evonik P25, το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης

επιτυγχάνεται από λουτρό με 30g/L TiO₂ με εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας παλμών $\nu = 100\text{Hz}$ και $J_p = 5 \text{ A dm}^2$ και ποσοστό **3,64 ± 0,49 wt.% TiO₂**. Ωστόσο, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς προκαλεί μικρή ενίσχυση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των **σωματιδίων Evonik** στη μεταλλική μήτρα των σύνθετων επικαλύψεων και σε πολλές περιπτώσεις έχει αρνητική επίδραση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην μήτρα Sn-Ni.

Κατά την **εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής** φοράς σε ηλεκτρολυτικό λουτρό με 20g/L N,S-TiO₂, συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος προκαλεί **βελτίωση** στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων N,S-TiO₂ στην κραματική μήτρα. Η εφαρμογή *χαμηλής τιμής πυκνότητας* ρεύματος $J_p = 1 \text{ A dm}^2$ και είτε *χαμηλής συχνότητας παλμών* ίση με $\nu = 0,1\text{Hz}$, είτε *υψηλής συχνότητας παλμών* $\nu = 100 \text{ Hz}$ οδηγεί στα μέγιστα ποσοστά εγκλεισμού των σωματιδίων στην κραματική μήτρα με ποσοστό ενσωμάτωσης που φτάνει το **3,91 ± 0,28 wt.% TiO₂**.

Συνολικά από τα αποτελέσματα του ποσοστού ενσωμάτωσης των χημικά τροποποιημένων και μη, νανοσωματιδίων TiO₂ στην κραματική μήτρα, αναδεικνύεται ότι υψηλότερα ποσοστά επιτυγχάνονται με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος και την χρήση χημικά τροποποιημένων νανο-σωματιδίων (N,S TiO₂). Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να συνδεθεί με το γεγονός ότι πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ενισχυτικού μέσου στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, όπως η ενισχυμένη ειδική επιφάνεια των σωματιδίων και η ικανότητα προσρόφησης χημικών ειδών κατά την παρουσία τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Evonik P25, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος προκαλεί μεταβολές στην κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Επιπλέον, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος για τις σύνθετες επικαλύψεις με ενσωμάτωση σωματιδίων N,S TiO₂, προκαλεί **σημαντική μείωση** στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων επικαλύψεων. Συνολικά, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για τις σύνθετες αποθέσεις κυμαίνεται μεταξύ **30-48 nm**.

Υπάρχει σημαντική **μείωση** της επιφανειακής **τραχύτητας** των επικαλύψεων σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε σχέση με αυτές που παρασκευάστηκαν με συνεχές ρεύμα. Όπως διαπιστώθηκε και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φαίνεται πως η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, βοηθά στην πιο ομοιόμορφη κατανομή και

ενσωμάτωση σωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα, οδηγώντας σε μειωμένες τιμές επιφανειακής τραχύτητας στις σύνθετες επιφάνειες.

Όσον αφορά στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων, διαπιστώθηκε ότι οι σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/νανο- TiO_2 παρουσιάζουν **υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας** σε σύγκριση με τα αντίστοιχα καθαρά αποθέματα, μόνο κατά την εφαρμογή συγκεκριμένων παραμέτρων ηλεκτρόλυσης (συγκέντρωση σωματιδίων στο λουτρό, πυκνότητας ρεύματος). Η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας ($8.3 \pm 0.76 \text{ GPa}$) σημειώθηκε για το δείγμα που παρασκευάστηκε από λουτρό με 20 g/L Evonik TiO_2 , με επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J_p = 1 \text{ A/dm}^2$ για $\nu = 10 \text{ Hz}$. *Ο μηχανισμός σκλήρυνσης επηρεάζεται περισσότερο από τα δομικά χαρακτηριστικά της μήτρας παρά από την ποσότητα των ενσωματωμένων σωματιδίων τιτανίας και/ή την αντίστοιχη ομοιόμορφη διασπορά τους εντός της μήτρας.*

Για συνθήκες *συνεχούς ρεύματος* η προσθήκη 20 g/L σωματιδίων N,S TiO_2 στο λουτρό και κατ'έπекταση στη μήτρα των επικαλύψεων, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας σε σχέση με τα απλά αποθέματα για όλες τις επιβαλλόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Ωστόσο, η αύξηση σε 30 g/L N,S TiO_2 στο λουτρό- και στην κραματική μήτρα-οδηγεί σε μείωση της μικροσκληρότητας. Για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L N,S- TiO_2 , η επιβολή παλμικού ρεύματος δεν προκαλεί βελτίωση στην μικροσκληρότητα των επικαλύψεων σε σχέση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας επιτυγχάνεται για $J = 2 \text{ A/dm}^2$ από λουτρό με 20 g/L N,S- TiO_2 και είναι ίση με $6,03 \pm 0,88 \text{ GPa}$.

Τα δεδομένα δείχνουν ότι: τα σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/N,S- TiO_2 στο σύνολό τους παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας σε σύγκριση τόσο με τα απλά αποθέματα Sn-Ni, αλλά και με τα σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/Evonik- TiO_2 που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ανεξάρτητα από το ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στη μήτρα. Από την σύγκριση της μικροσκληρότητας των σύνθετων επιφανειών προκύπτει ότι κυρίως το είδος των σωματιδίων και σε μικρότερο βαθμό το ποσοστό και η διασπορά των σωματιδίων στη μήτρα καθορίζουν τις τιμές της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα από τη συνδυασμένη χρήση διαφόρων τεχνικών υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός φθοράς των απλών Sn-Ni και σύνθετων επικαλύψεων

Sn-Ni/ TiO₂ με σφαίρα 100Cr6 (Ø 6mm) συνδυάζει τους *μηχανισμούς φθοράς λόγω πρόσφυσης και εκτριβής καθώς και της οξείδωσης*. Η συμπεριφορά σε τριβή λόγω ολίσθησης των επικαλύψεων συνδέεται με την παρουσία των νανοσωματιδίων του TiO₂ στη μήτρα. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην κραματική μήτρα μειώνει τον όγκο φθοράς των σύνθετων επικαλύψεων έναντι των απλών επικαλύψεων Sn-Ni. Ωστόσο, στην περίπτωση των νανοσωματιδίων Evonik φαίνεται πως υπάρχει μια βέλτιστη τιμή ενσωμάτωσης σωματιδίων, όπου περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης TiO₂ στη μεταλλική μήτρα μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού φθοράς. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων N,S TiO₂, το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων στην κραματική μήτρα, συνδέεται με μεγαλύτερη αντοχή σε φθορά λόγω τριβής ολίσθησης.

Από τη μελέτη των φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/ TiO₂ προέκυψε ότι *η καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά υπό ορατή ακτινοβολία επιτεύχθηκε για τις σύνθετες επικαλύψεις με το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης χημικά τροποποιημένης σκόνης N,S-TiO₂*. Τα δείγματα που εξετάστηκαν υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας έδειξαν πως η σύνθετη επικάλυψη με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ (DC σε $J = 1 \text{ A/dm}^2$ (1,86 wt.% TiO₂) είχε την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως *η κατανομή των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα παίζει καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική τους απόδοση*. Είναι πιθανό η υψηλότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ να οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων TiO₂, τα οποία μπορεί να εμποδίσουν τα ενεργά κέντρα να δέχονται την ακτινοβολία, παρεμποδίζοντας κατά συνέπεια τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων Evonik TiO₂.

Η μελέτη της *διάβρωσης* έδειξε ότι τόσο οι απλές όσο και οι σύνθετες επικαλύψεις χαρακτηρίζονται από *παθητικοποίηση* σε διαφορετικά οξειδωτικά διαλύματα σε μεγάλο εύρος τιμών pH και δυναμικού. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει σε απλές επικαλύψεις Sn-Ni.

B. Ανάπτυξη νανοσυρμάτων Sn με ηλεκτροαπόθεση

Όσον αφορά στην ηλεκτροχημική *ανάπτυξη συστάδων νανοσυρμάτων* κασσιτέρου με τη χρήση μοτίβων AAO, η μελέτη μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έδειξε ότι νανοσυρμάτα με μήκος ~8μm μετά από θερμική κατεργασία στους 190°C διατηρούν

μεγαλύτερη ποσότητα νανοσυρμάτων κασσίτερου συνδεδεμένα με το υποστηρικτικό φιλμ Sn. Επιπλέον, οι μετρήσεις κυκλικής ESCA έδειξαν σημαντική αύξηση στην ηλεκτρική χωρητικότητα των νανοσυρμάτων με μέγιστη τιμή ίση με 5,86 mF/cm² για μήκος νανοσυρμάτων 8μm, επιβεβαιώνοντας την αυξημένη ειδική επιφάνεια των νανοδομών αυτών και καθιστώντας τα ως πολλά υποσχόμενα νανοϋλικά με ευρείες εφαρμογές στον κλάδο της ενέργειας και της κατάλυσης.

Γενικό συμπέρασμα

Τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής συνεισφέρουν στους ακόλουθους τομείς:

- Στη βασική έρευνα, όσον αφορά στη μελέτη της επίδρασης της παρουσίας των νανοσωματιδίων TiO₂ με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες κάτω από διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης στην ηλεκτροκρυστάλλωση του κράματος Sn-Ni, στις μηχανικές, φωτοεπαγόμενες και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.
- Στην εφαρμοσμένη έρευνα, δεδομένου ότι οδήγησε σε καινοτόμα υλικά με φωτοεπαγόμενες ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιμικροβιακές επιφάνειες βελτιώνοντας την ποιότητα ζωής σε χώρους διαβίωσης του ανθρώπου με σημαντικό κοινωνικό και οικονομικό αντίκτυπο. Παράλληλα η τεχνολογία αυτή είναι απόλυτα συμβατή με το περιβάλλον και με μικρό σχετικά κόστος παρασκευής των υλικών.
- Στη βασική έρευνα, όσον αφορά στη μελέτη της ανάπτυξης νανοσυρμάτων Sn με ηλεκτροαπόθεση με τη χρήση μοτίβων AAO και την επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη μηχανική τους σταθερότητα για τη διατήρηση της αυξημένης ειδικής τους επιφάνειας.

Προτάσεις-Προοπτικές

Η παρούσα έρευνα θα μπορούσε να συνεχισθεί στο μέλλον σε διάφορα επίπεδα. Καταρχήν προτείνεται η μελέτη του αυτοαποστειρούμενου και αντιμικροβιακού χαρακτήρα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂, έτσι ώστε οι επικαλύψεις αυτές να μπορούν να βρουν εφαρμογή σε επιφάνειες σε νοσοκομεία, σχολεία, σε δημόσιες συγκοινωνίες, δηλαδή σε δημόσιες δομές για την παρεμπόδιση μετάδοσης ιογενών ασθενειών μέσω της επαφής μολυσμένων επιφανειών.

Επίσης, στις σύνθετες αυτές επικαλύψεις εξαιρετικό ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους απόδοσης μετά από τη δημιουργία παθητικού οξειδίου, το οποίο έχει χαρακτηριστικά n-p στοιχείου. Επιπλέον, η ίδια μελέτη έχει ενδιαφέρον σε επίπεδο βασικής έρευνας και όσον αφορά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των σύνθετων επιφανειών μετά την έκθεσή τους σε διαφορετικά οξειδωτικά περιβάλλοντα. Η μελέτη αυτή θα δείξει αν η φύση των διαφορετικών οξειδίων που δημιουργούνται στην επιφάνεια μπορεί να επηρεάσει θετικά ή μη τη φωτοκαταλυτική απόδοση των επιφανειών.

Επιπλέον, θα μπορούσε να μελετηθεί η συμπεριφορά των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂ μετά από θερμική κατεργασία. Η μελέτη των επικαλύψεων Sn-Ni έχει δείξει ότι η κατακρήμνιση ενδομεταλλικών φάσεων έχει θετική επίδραση στην αύξηση της μηχανικής αντοχής των επικαλύψεων. Θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί η αντίστοιχη μελέτη στις μηχανικές, χημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.

Όσον αφορά τις συστάδες νανοσυρμάτων Sn, μετρήσεις με ανάλυση BET για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των δομών αυτών καθώς και ο άμεσος προσδιορισμός της ηλεκτροχημικής χωρητικότητας της διεπιφάνειας μέσω της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, θα ενίσχυαν τη γνώση γύρω από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των μονοδιάστατων νανοδομών Sn.

Από την προοπτική των καταλυτών, στους καταλύτες με βάση τον Sn, υπάρχουν ακόμη αρκετά εμπόδια να ξεπεραστούν πριν χρησιμοποιηθούν ευρέως σε πρακτικές και εμπορικές εφαρμογές του CO₂ER που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτροαναγωγή του CO₂. Ο μεταλλικός Sn είναι μια ενεργή μορφή και η πιο σταθερή μορφή μεταξύ των διαφόρων ειδών καταλυτών με βάση τον Sn, ενώ τα οξείδια του Sn, έχουν δώσει

τα καλύτερα αποτελέσματα για την αναγωγή του CO₂. Είναι γνωστό πως ο τύπος, το μέγεθος, η μορφολογία, η επιφανειακή κατάσταση του καταλύτη παίζουν κρίσιμο ρόλο στην απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι η δομή 1D διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια και περισσότερα σημεία άκρων (edge sites), μπορεί επίσης να ενισχύσει την καταλυτική συμπεροφορά των υλικών αυτών. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, υπάρχουν διάφορες προκλήσεις που πρέπει να ξεπεραστούν, όπως ο συστηματικός έλεγχος της επιφανειακής δομής και ελαττωμάτων του καταλύτη. Η βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των νανοϋλικών είναι μια αποτελεσματική στρατηγική για την ανάπτυξη υψηλής απόδοσης και σταθερών ηλεκτροκαταλυτών. Τα ελαττώματα και οι ατέλειες δομής υπάρχουν ευρέως στα περισσότερα υλικά, τα οποία μπορεί να προσδώσουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες στις επιφανειακές ιδιότητες των καταλυτών μέσω της διαμόρφωσης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του καταλύτη. Τα τελευταία χρόνια, παρά την αξιοσημείωτη πρόοδο στους καταλύτες με βάση το Sn, οι μελέτες για ελαττώματα είναι ακόμη σπάνιες. Η διερεύνηση των επιπτώσεων που έχει ο τύπος και η συγκέντρωση του ελαττώματος δομής στις ηλεκτροκαταλυτικές επιδόσεις θα μπορούσαν να παρέχουν την ευκαιρία να βελτιωθεί περαιτέρω η σύνθεση και η απόδοση των καταλυτών με βάση το Sn.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Aliofkhazraei, N. Ali, Two-Dimensional Nanostructures, CRC Press, 2012. <https://doi.org/10.1201/b12045>.
- [2] M. F. Ashby, P. J. S. G. Ferreira, D. L. Schodek., Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2009.
- [3] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Materials Reviews 40 (1995) 41–64. <https://doi.org/10.1179/imr.1995.40.2.41>.
- [4] M. DAO, L. LU, R. ASARO, J. DEHOSSON, E. MA, Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals, Acta Mater 55 (2007) 4041–4065. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.038>.
- [5] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, P. Wang, Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel, Acta Mater 51 (2003) 387–405. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00421-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00421-4).
- [6] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys11The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh, Acta Mater 51 (2003) 5743–5774. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.032>.
- [7] D.K. Rajak, D.D. Pagar, R. Kumar, C.I. Pruncu, Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials, Journal of Materials Research and Technology 8 (2019) 6354–6374. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.09.068>.
- [8] Boreddy Reddy, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, InTech, 2011.
- [9] Σ. Σπανού, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO_2 επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, Ε.Μ.Π., 2009.
- [10] [ed.] G. Schmid, Nanoparticles: From Theory to Applications., Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
- [11] S. Spanou, A.I. Kontos, A. Siokou, A.G. Kontos, N. Vaenas, P. Falaras, E.A. Pavlatou, Self cleaning behaviour of Ni/nano- TiO_2 metal matrix composites, Electrochim Acta 105 (2013) 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.174>.
- [12] E. Katoueizadeh, S.M. Zebarjad, K. Janghorban, Investigation of mechanical characteristics of functionalized cotton textiles by N-doped TiO_2 nanoparticles, Mater Chem Phys 218 (2018) 239–245. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.07.005>.

- [13] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) 2139–2177. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2014.09.023>.
- [14] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, New insights into the mechanism of visible light photocatalysis, *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014) 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>.
- [15] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl Catal B* 125 (2012) 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [16] N.R. De Tacconi, C.A. Boyles, K. Rajeshwar, Surface morphology/composition and photoelectrochemical behavior of metal - semiconductor composite films, *Langmuir* 16 (2000) 5665–5672. <https://doi.org/10.1021/la000037x>.
- [17] D. Thiemig, A. Bund, Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, *Surf Coat Technol* 202 (2008) 2976–2984. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.035>.
- [18] S. Spanou, E.A. Pavlatou, Ni/nano-TiO₂ composite electrocoatings: Correlation between structural characteristics microhardness and wear resistance, in: *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH, 2011: pp. 313–324. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0052>.
- [19] G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials*, WORLD SCIENTIFIC, 2011. <https://doi.org/10.1142/7885>.
- [20] Y. D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, New York, 2011.
- [21] H. Zorn, *Killing copper*, European-Hospital (2011).
- [22] E. Rosolymou, S. Spanou, C. Zanella, D.S. Tsoukleris, S. Köhler, P. Leisner, E.A. Pavlatou, Electrodeposition of photocatalytic Sn-Ni matrix composite coatings embedded with doped TiO₂ particles, *Coatings* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/COATINGS10080775>.
- [23] H. Liu, S. Wang, J. Zhao, B. Zhang, L. Liu, R. Bao, Z. Jing, Sn-based anode materials for lithium-ion batteries: From mechanism to modification, *J Energy Storage* 80 (2024) 109862. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109862>.
- [24] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, INC, NY, 2001.
- [25] Watanabe T, *Nano-Plating*, in: 1st ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2004: pp. 630–640.
- [26] I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, *Acta Metall.* 34 (1986) 353.

- [27] An overview of the Zeta Potential, Particle Sciences (n.d.).
- [28] A. Faulkner, J. Bard and L.R, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed., A John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [29] A. W. Taylor, P. Licence, A. P. Abbott, , *Phys. Chem. Chem. Phys* (2011) 10147–10154.
- [30] N. Ibl, Some theoretical aspects of pulse electrolysis, *Surface Technology* 10 (1980) 81–104. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(80\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(80)90056-4).
- [31] B. V. Kuznetsov, T.N. Vorobyova, V.P. Glibin, A comparative study of tin-nickel alloys obtained by electroplating and casting, *Metal Finishing* 111 (2013). [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(13\)70233-2](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(13)70233-2).
- [32] T.L. Nguyen, D.S. Kim, J. Hur, M.S. Park, I.T. Kim, Ni-Sn-based hybrid composite anodes for high-performance lithium-ion batteries, *Electrochim Acta* 278 (2018) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.022>.
- [33] X. Dong, W. Liu, X. Chen, J. Yan, N. Li, S. Shi, S. Zhang, X. Yang, Novel three dimensional hierarchical porous Sn-Ni alloys as anode for lithium ion batteries with long cycle life by pulse electrodeposition, *Chemical Engineering Journal* 350 (2018) 791–798. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.031>.
- [34] M. Uysal, H. Gul, A. Alp, H. Akbulut, Sn-Ni/MWCNT nanocomposite negative electrodes for Li-ion batteries: The effect of Sn:Ni molar ratio, *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 21391–21398. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.099>.
- [35] K. Zhuo, M.-G. Jeong, M.S. Shin, W.W. Chun, J.W. Bae, P.J. Yoo, C.-H. Chung, Morphological variation of highly porous Ni–Sn foams fabricated by electrodeposition in hydrogen-bubble templates and their performance as pseudocapacitors, *Appl Surf Sci* 322 (2014) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.007>.
- [36] B.M. Jović, U.Č. Lačnjevac, N.V. Krstajić, V.D. Jović, Ni–Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions, *Electrochim Acta* 114 (2013) 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.024>.
- [37] E. Beltowska-Lehman, John Subiah, KINETICS OF ELECTRODEPOSITION OF Ni-Sn ALLOY DEPOSITS FROM AN ACID CHLORIDE BATH, *Surface Technology* 15 (1982) 191–198.
- [38] P.L. Cavallotti, L. Nobili, A. Vincenzo, Phase structure of electrodeposited alloys, *Electrochim Acta* 50 (2005) 4557–4565. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.060>.
- [39] Cuthbertson J W, Parkinson N, Rooksby H P, Electrodeposition of Tin-Nickel Alloy Plate from Chloride-Fluoride Electrolytes, *Journal of the Electrochemistry Society* 100 (1953) 107–119.

- [40] C. Wan, X. Liu, J. Ye, Tailorable deposition of Sn[Ni] alloy from a pyrophosphate bath with an adjustable Sn:Ni molar ratio, *Surf Coat Technol* 369 (2019) 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.070>.
- [41] H.P. Rooksby, An X-Ray Study of Tin-Nickel Electrodeposits, *Transactions of the IMF* 27 (1950) 153–169. <https://doi.org/10.1080/00202967.1950.11869558>.
- [42] K. Ignatova, I. Popov, Structure and electrocatalytic ability of Sn–Ni alloy powders prepared by direct and pulse electrodeposition, *Mater Chem Phys* 263 (2021) 124410. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124410>.
- [43] M. Clarke, P.K. Dutta, The heat of formation of the single-phase NiSn electrodeposit, *J. Phys. D: Appl. Phys* 4 (1971).
- [44] H. Jiménez, L. Gil, M.H. Staia, E.S. Puchi-Cabrera, Effect of deposition parameters on adhesion, hardness and wear resistance of Sn-Ni electrolytic coatings, *Surf Coat Technol* 202 (2008) 2072–2079. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.071>.
- [45] S.A.M. Refaey, F. Taha, T.H.A. Hasanin, Electrochemical behavior of Sn–Ni nanostructured compound in alkaline media and the effect of halide ions, *Appl Surf Sci* 227 (2004) 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.074>.
- [46] U. Lačnjevac, B.M. Jović, V.D. Jović, Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath, *J Electrochem Soc* 159 (2012) D310–D318. <https://doi.org/10.1149/2.042205jes>.
- [47] E. Rudnik, Electrochemical Codeposition of Nickel and Tin from Gluconate Solutions, *Key Eng Mater* 641 (2015) 149–156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.641.149>.
- [48] L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, P. Prioteasa, T. Visan, Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior, *Electrochim Acta* 114 (2013) 868–877. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.043>.
- [49] S.P. Rosoiu, A.G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L. Anicai, M. Enachescu, Comparative study of Ni-Sn alloys electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids in direct and pulsed current, *Coatings* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9120801>.
- [50] S.K. Jalota, TIN-NICKEL ALLOY PLATING PROPERTIES AND APPLICATIONS Color and Tarnish Resistance Replacement Coating for Chromium, *Metal Finishing.*, 1999.
- [51] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surf Coat Technol* 201 (2006) 371–383. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>.

- [52] F.C. Walsh, S. Wang, N. Zhou, The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges, *Curr Opin Electrochem* 20 (2020) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.011>.
- [53] F.C. Walsh, C. Ponce De Leon, A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: An established and diversifying technology, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 92 (2014) 83–98. <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000161>.
- [54] R. V. Williams, P.W. Martin, Electrodeposited Composite Coatings, *Transactions of the IMF* 42 (1964) 182–188. <https://doi.org/10.1080/00202967.1964.11869925>.
- [55] V. Terzieva, J. Fransaer, J.-P. Celis, Codeposition of Hydrophilic and Hydrophobic Silica with Copper from Acid Copper Sulfate Baths, *J Electrochem Soc* 147 (2000) 198. <https://doi.org/10.1149/1.1393174>.
- [56] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals, n.d.
- [57] M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings, *Surf Coat Technol* 195 (2005) 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.034>.
- [58] A. Bund, D. Thiemig, Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel, *Surf Coat Technol* 201 (2007) 7092–7099. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.010>.
- [59] D. Ning, A. Zhang, M. Murtaza, H. Wu, Effect of surfactants on the electrodeposition of Cu-TiO₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition, *J Alloys Compd* 777 (2019) 1245–1250. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.077>.
- [60] D. Ahmadkhaniha, C. Zanella, The Effects of Additives, Particles Load and Current Density on Codeposition of SiC Particles in NiP Nanocomposite Coatings, *Coatings* 9 (2019) 554. <https://doi.org/10.3390/coatings9090554>.
- [61] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications, *Electrochim Acta* 54 (2009) 2547–2555. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.068>.
- [62] M.V.E.G.R. M. Ghose, , *Metal Finish* (1980) 31.
- [63] S. Spanou, E.A. Pavlatou, Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: Effect of pulse frequency on deposits properties, *J Appl Electrochem* 40 (2010) 1325–1336. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0080-3>.
- [64] N.P. Wasekar, S.M. Latha, M. Ramakrishna, D.S. Rao, G. Sundararajan, Pulsed electrodeposition and mechanical properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings, *Mater Des* 112 (2016) 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.070>.

- [65] F. Xia, C. Li, C. Ma, Q. Li, H. Xing, Effect of pulse current density on microstructure and wear property of Ni-TiN nanocoatings deposited via pulse electrodeposition, *Appl Surf Sci* 538 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148139>.
- [66] K. Arunsunai Kumar, G. Paruthimal Kalaignan, V.S. Muralidharan, Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings, *Ceram Int* 39 (2013) 2827–2834. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.09.054>.
- [67] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites, *Electrochim Acta* 52 (2007) 7362–7371. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.009>.
- [68] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 5910–5916. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.151>.
- [69] M.H. Fawzy, M.M. Ashour, A.M.A. El-Halim, Effect of Some Operating Variables on the Characteristics of Electrodeposited Ni- α -Al²O³ and Ni-TiO² Composites, *Transactions of the IMF* 74 (1996) 72–77. <https://doi.org/10.1080/00202967.1996.11871099>.
- [70] E.A. Lukashev, , *Rus. J. Electrochem* (1994) 83–87.
- [71] E. Rosolymou, A. Karantonis, E.A. Pavlatou, Effects of Direct and Pulse Plating on the Co-Deposition of Sn-Ni/TiO₂ Composite Coatings, *Materials* 17 (2024) 392. <https://doi.org/10.3390/ma17020392>.
- [72] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A.R.S. Rouhaghdam, V. Torabinejad, Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure, *J Alloys Compd* 666 (2016) 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.031>.
- [73] A. V. Pyanko, I. V. Makarova, D.S. Kharitonov, I.S. Makeeva, D.S. Sergievich, A.A. Chernik, Physicochemical and Biocidal Properties of Nickel-Tin and Nickel-Tin-Titania Coatings, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 57 (2021) 88–95. <https://doi.org/10.1134/S2070205121010160>.
- [74] A. V. Pyanko, I. V. Makarova, D.S. Kharitonov, I.S. Makeeva, O.A. Alisienok, A.A. Chernik, Tin-Nickel-Titania Composite Coatings, *Inorganic Materials* 55 (2019) 568–575. <https://doi.org/10.1134/S002016851906013X>.
- [75] M. Janczarek, A. Zielińska-Jurek, I. Markowska, J. Hupka, Transparent thin films of Cu-TiO₂ with visible light photocatalytic activity, *Photochemical & Photobiological Sciences* 14 (2015) 591–596. <https://doi.org/10.1039/c4pp00271g>.
- [76] D.S. Kharitonov, A.A. Kasach, D.S. Sergievich, A. Wrzesińska, I. Bobowska, K. Darowicki, A. Zielinski, J. Ryl, I.I. Kurilo, Ultrasonic-assisted electrodeposition of Cu-Sn-TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced

- antibacterial activity, *Ultrason Sonochem* 75 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105593>.
- [77] W. Gao, D. Cao, Y. Jin, X. Zhou, G. Cheng, Y. Wang, Microstructure and properties of Cu-Sn-Zn-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel, *Surf Coat Technol* 350 (2018) 801–806. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.046>.
- [78] S. Mohajeri, A. Dolati, M. Ghorbani, The Photoinduced Activity of Ni-TiO₂/TiO₂ Multilayer Nanocomposites Synthesized by Pulse Electrodeposition Technique, *Int J Electrochem Sci* 12 (2017) 5121–5141. <https://doi.org/10.20964/2017.06.50>.
- [79] L. Magagnin, R. Bernasconi, S. Ieffa, M.V. Diamanti, D. Pezzoli, G. Candiani, M.P. Pedferri, Photocatalytic and Antimicrobial Coatings by Electrodeposition of Silver/TiO₂ Nano-Composites, *ECS Trans* 45 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1149/04508.0001ecst>.
- [80] F. Rahmawati, S. Wahyuningsih, D. Irianti, The Photocatalytic Activity of SiO₂-TiO₂/Graphite and Its Composite with Silver and Silver oxide, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 9 (2014) 45–52. <https://doi.org/10.9767/bcrec.9.1.5374.45-52>.
- [81] J.-C. Puipe, Guidelines for setting the useful range of pulse plating parameters, *Transactions of the IMF* 96 (2018) 244–252. <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1501907>.
- [82] D.S. Tsoukleris, M.-A. Gatou, N. Lagopati, L. Sygellou, D.C. Christodouleas, P. Falaras, E.A. Pavlatou, Chemically Modified TiO₂ Photocatalysts as an Alternative Disinfection Approach for Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents, *Water (Basel)* 15 (2023) 2052. <https://doi.org/10.3390/w15112052>.
- [83] Γ.Δ., Π.Δ.Ι. Χρυσουλάκης, *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Παπασωτηρίου, ΑΘΗΝΑ*, 1996.
- [84] L.M. Bessa, *Master Advanced Spectroscopy in Chemistry*, 2014.
- [85] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [86] Σ. Δεληγιάννης, *Διδακτορική Διατριβή*, ΕΜΠ (2021).
- [87] I. M. Hutchings, *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*, 1στ, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [88] T. Xing, Y. Chen, Incorporation of TiO₂ nanoparticles in CoWP coating for improved wear and corrosion resistance via electrodeposition, *Int J Electrochem Sci* 18 (2023) 100224. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100224>.
- [89] C. Wan, M. Ren, X. Liu, Preparation of Sn-Ni alloy/Fluorographene Composite Coatings on Copper and Their Corrosion Behavior in NaCl Solution, *Int J Electrochem Sci* 17 (2022) 221228. <https://doi.org/10.20964/2022.12.38>.

- [90] B.A. Spiridonov, N.N. Berezina, *Electroplating and Structure of Tin–Nickel Coatings*, *Protection of Metals* 40 (2004) 85–88. <https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000013118.11144.97>.
- [91] S. Stichleutner, G.B. Lak, E. Kuzmann, C.U. Chisholm, M. El-Sharif, Z. Homonnay, L. Sziráki, Mössbauer and XRD study of pulse plated Sn-Fe, Sn-Ni and Sn-Ni-Fe electrodeposited alloys, *Hyperfine Interact* 226 (2014) 15–25. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0919-1>.
- [92] H. Mukaibo, T. Momma, T. Osaka, Changes of electro-deposited Sn–Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling, *J Power Sources* 146 (2005) 457–463. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.043>.
- [93] E.P. Georgiou, T. Van der Donck, J.P. Celis, Electrodeposition and structural characteristics of intermetallic nickel-tin based coatings, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 95 (2017) 301–307. <https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1352125>.
- [94] L. Stappers, J. Fransaer -, J. Lee, J.B. Talbot -, D. Thiemig, A. Bund, Investigation of Electrocodeposition Using a Rotating Cylinder Electrode The Effect of Turbulence on the Electrodeposition of Composite Coatings A Model of Electrocodeposition on a Rotating Cylinder Electrode Electrocodeposition of Nickel Nanocomposites Using an Impinging Jet Electrode, 1999.
- [95] S.W Banovic, Characterization of single and discretely-stepped electro-coatings on nickel-alumina, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3203–3211.
- [96] Z. NIU, F. CAO, W. WANG, Z. ZHANG, J. ZHANG, C. CAO, Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite film, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007) 9–15. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60040-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60040-5).
- [97] N. Guglielmi, Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, *J Electrochem Soc* 119 (1972) 1009. <https://doi.org/10.1149/1.2404383>.
- [98] M. Alizadeh, A. Cheshmpish, Electrodeposition of Ni-Mo/Al₂O₃ nanocomposite coatings at various deposition current densities, *Appl Surf Sci* 466 (2019) 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.073>.
- [99] E.S. Chen, G.R. Lakshminarayanan, F.K. Sautter, The codeposition of alumina and titania with copper, *Metallurgical Transactions* 2 (1971) 937–942. <https://doi.org/10.1007/BF02664222>.
- [100] M.J. Gómez, V. Benavente Llorente, G.I. Lacconi, E.A. Franceschini, Facile electrodeposition of NiCo-TiO₂ composite coatings for enhanced hydrogen evolution reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 895 (2021) 115453. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115453>.
- [101] L. Benea, E. Danaila, J.P. Celis, Influence of electro-co-deposition parameters on nano-TiO₂ inclusion into nickel matrix and properties characterization of

- nanocomposite coatings obtained, *Materials Science and Engineering A* 610 (2014) 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.05.028>.
- [102] E. YOUSEFI, S. SHARAFI, A. IRANNEJAD, Microstructure, tribological behavior and magnetic properties of Fe–Ni–TiO₂ composite coatings synthesized via pulse frequency variation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 31 (2021) 3800–3813. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65765-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65765-5).
- [103] E. YOUSEFI, S. SHARAFI, A. IRANNEJAD, Microstructure, tribological behavior and magnetic properties of Fe–Ni–TiO₂ composite coatings synthesized via pulse frequency variation, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 31 (2021) 3800–3813. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65765-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65765-5).
- [104] N. Ibl, Some theoretical aspects of pulse electrolysis, *Surface Technology* 10 (1980) 81–104. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(80\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(80)90056-4).
- [105] E. Yousefi, S. Sharafi, A. Irannejad, The structural, magnetic, and tribological properties of nanocrystalline Fe-Ni permalloy and Fe-Ni-TiO₂ composite coatings produced by pulse electro co-deposition, *J Alloys Compd* 753 (2018) 308–319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.232>.
- [106] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, *Appl Surf Sci* 256 (2010) 6775–6781. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.088>.
- [107] H. Goldasteh, S. Rastegari, The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings, *Surf Coat Technol* 259 (2014) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.064>.
- [108] Landolt D, Marlot A, Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys, *Surf Coat Technol* (2003) 8–13.
- [109] Chen C J, Wan C C, A Study of the Current Efficiency Decrease Accompanying Short Pulse Time for Pulse Plating, *J Electrochem Soc* 136 (1989) 2850–2855.
- [110] S. Stichleutner, G.B. Lak, E. Kuzmann, C.U. Chisholm, M. El-Sharif, Z. Homonnay, L. Sziráki, Mössbauer and XRD study of pulse plated Sn-Fe, Sn-Ni and Sn-Ni-Fe electrodeposited alloys, *Hyperfine Interact* 226 (2014) 15–25. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0919-1>.
- [111] Y.D. Gamburg, G. Zangari, Influence of Diffusion on the Rate of Electrochemical Process, in: *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer New York, 2011: pp. 77–96. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5_4.
- [112] M.H. Allahyarzadeh, A. Ashrafi, A. Golgoon, B. Roozbehani, Effect of pulse plating parameters on the structure and properties of electrodeposited Ni-Mo

- films, *Mater Chem Phys* 175 (2016) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.023>.
- [113] C.C. Koch, *Nanostructured Materials Processing, Properties, and Applications*, 2nd ed., William Andrew Inc., 2007.
- [114] Jack W. Dini, *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Elsevier, 1993.
- [115] C. Wan, L. Zhang, X. Liu, Corrosion assessment of Sn-Ni alloy coatings using neutral salt spray tests and electrochemical methods, *Int J Electrochem Sci* 15 (2020) 26–38. <https://doi.org/10.20964/2020.01.20>.
- [116] H. Goldasteh, S. Rastegari, The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni–W–TiO₂ nanocomposite coatings, *Surf Coat Technol* 259 (2014) 393–400. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.10.064>.
- [117] Z. He, Y. Zhou, Y. Wang, P. Guo, W. Jiang, C. Yao, X. Shu, Preparation and properties of Ni-W-P-TiO₂ nanocomposite coatings developed by a sol-enhanced electroplating method, *Chin J Chem Eng* 44 (2022) 369–376. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2021.03.046>.
- [118] D. Zhang, M. Qaim, W. Gao, W. Zhang, A.B. Owusu, Z. He, Y. Wang, Microstructure and properties of tin-cobalt nanocomposite coatings reinforced by titanium dioxide nanoparticles, *Mater Res Express* 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab58f7>.
- [119] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings, *Surf Coat Technol* 201 (2006) 599–605. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.008>.
- [120] Π. Γύφτου, *Διδακτορική Διατριβή*, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002, n.d.
- [121] E. Rouya, G.R. Stafford, C. Beauchamp, J.A. Floro, R.G. Kelly, M.L. Reed, G. Zangari, In Situ Stress Measurements during Electrodeposition of Au–Ni Alloys, *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) D87. <https://doi.org/10.1149/1.3477933>.
- [122] S.M. Lari Baghal, A. Amadeh, M. Heydarzadeh Sohi, Investigation of mechanical properties and operative deformation mechanism in nano-crystalline Ni–Co/SiC electrodeposits, *Materials Science and Engineering: A* 542 (2012) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.039>.
- [123] S.M.L. Baghal, A. Amadeh, M.H. Sohi, Effect of Nano-SiC Incorporation on Mechanical Properties of Micro and Nano-Structured Ni–Co Electrodeposits, *J Nanosci Nanotechnol* 13 (2013) 1590–1593. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.6054>.

- [124] K. Sang, Z. Jin, Unlubricated friction of reaction-sintered silicon carbide and its composite with nickel, *Wear* 246 (2000) 34–39. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00352-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00352-5).
- [125] M. Sajjadnejad, S.M.S. Haghshenas, P. Badr, N. Setoudeh, S. Hosseinpour, Wear and tribological characterization of nickel matrix electrodeposited composites: A review, *Wear* 486–487 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204098>.
- [126] E.P. Georgiou, T. Van der Donck, M. Peeters, D. Drees, J.P. Celis, Proposed method to examine the effect of cycling temperatures on friction illustrated with intermetallic Ni-Sn coatings sliding against corundum, *Wear* 368–369 (2016) 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.10.019>.
- [127] Antler M, Drozdowicz M H, The corrosion resistance of worn tin-nickel and gold-coated tin-nickel alloy electrodeposit, *J. Electrochem. Soc* 124 (1977) 1069–1075.
- [128] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J Clean Prod* 268 (2020) 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.
- [129] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl Catal B* 49 (2004) 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2003.11.010>.
- [130] E. Galata, E.A. Georgakopoulou, M.E. Kassalia, N. Papadopoulou-Fermeli, E.A. Pavlatou, Development of smart composites based on doped-TiO₂ nanoparticles with visible light anticancer properties, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12162589>.
- [131] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Vlachos, P. Falaras, Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7370–7375. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.02.082>.
- [132] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J Solid State Chem* 92 (1991) 178–190. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90255-G](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90255-G).
- [133] V. Vadivelan, K. Vasanth Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J Colloid Interface Sci* 286 (2005) 90–100. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.01.007>.
- [134] S. Mallakpour, E. Nikkhoo, Surface modification of nano-TiO₂ with trimellitylimido-amino acid-based diacids for preventing aggregation of nanoparticles, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 348–353. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.05.017>.

- [135] P. Cervantes-Avilés, N. Camarillo Piñas, J. Ida, G. Cuevas-Rodríguez, Influence of wastewater type on the impact generated by TiO₂ nanoparticles on the oxygen uptake rate in activated sludge process, *J Environ Manage* 190 (2017) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.054>.
- [136] K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2765–2782. <https://doi.org/10.1021/cm010254z>.
- [137] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem Rev* 95 (1995) 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- [138] S.A.M. Refaey, F. Taha, T.H.A. Hasanin, Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn–Ni alloy in NaCl solutions, *Electrochim Acta* 51 (2006) 2942–2948. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.033>.
- [139] B. Subramanian, S. Mohan, S. Jayakrishnan, Selective area deposition of Tin–Nickel alloy coating – an alternative for decorative chromium plating, *J Appl Electrochem* 37 (2007) 219–224. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9236-6>.
- [140] Per Møller, J.B. Rasmussen, S. Kohler, Lars Pleth Nielsen, Electroplated tin–nickel coatings as a replacement for nickel to eliminate nickel dermatitis, in: *National Association for Surface Finishing Annual Conference and Trade Show*, National Association for Surface Finishing, 2013: pp. 15–24.
- [141] D. Ngendabanyikwa, Z. Xu, G. Meng, Y. Wang, J. Wang, Y. Shao, The semiconductor properties and tin segregation mechanism in the passive film formed on the electrodeposited Ni–Sn coatings, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 943 (2023) 117588. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117588>.
- [142] J.H. Thomas, S.P. Sharma, ESCA STUDY OF THE PASSIVE LAYER ON Sn–Ni ALLOY., *J Vac Sci Technol* 14 (1977) 1168–1172. <https://doi.org/10.1116/1.569352>.
- [143] C. Wan, L. Zhang, X. Liu, Corrosion Assessment of Sn–Ni Alloy Coatings using Neutral Salt Spray Tests and Electrochemical Methods, *Int J Electrochem Sci* 15 (2020) 26–38. <https://doi.org/10.20964/2020.01.20>.
- [144] M. Clarke, R.G. Elbourne, THE PECULIARLY LOW PASSIVATION POTENTIALS OF SOME INTERMETALLIC TIN COMPOUNDS, *Electrochim Acta* 16 (1971) 1949–1954.
- [145] M. Clarke, R.G.P. Elbourne, THE PASSIVATION POTENTIAL OF “65/35” ELECTRODEPOSITED Sn–Ni ALLOY, *Corros Sci* 8 (1968) 39.
- [146] Y. Tang, Y. Zuo, J. Wang, X. Zhao, B. Niu, B. Lin, The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions, *Corrosion Science* 80 (2014) 111–119.

- [147] W. Tian, N. Du, S. Li, S. Chen, Q. Wu, Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution, *Corros Sci* 85 (2014) 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.033>.
- [148] D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Second, 1996.
- [149] A. Katamipour, M. Farzam, I. Danaee, Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni-Zn-TiO₂ nanocomposite coatings, *Surf Coat Technol* 254 (2014) 358–363. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.043>.
- [150] M. POURBAIX, *Arias of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [151] J. Zhang, C.S. Day, D.L. Carroll, Controlled growth of novel hyper-branched nanostructures in nanoporous alumina membrane, *Chemical Communications* (2009) 6937. <https://doi.org/10.1039/b913917f>.
- [152] Jaya Sarkar, Gobinda Gopal, A Basumallick, Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template, *Bull. Mater. Sci* 30 (2007) 271–290.
- [153] Bhushan, *Handbook of Nanotechnology* , 3rd edition, Springer, 2007.
- [154] T. Gao, P.W. Leu, Copper nanowire arrays for transparent electrodes, *J Appl Phys* 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4818498>.
- [155] S.M. Bergin, Y.-H. Chen, A.R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, B.J. Wiley, The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films, *Nanoscale* 4 (2012) 1996. <https://doi.org/10.1039/c2nr30126a>.
- [156] J. Yan, Z. Song, Metal-decorated 3D tin oxide nanotubes in a monolithic sensor array chip for room-temperature gas identification, *J Alloys Compd* 976 (2024) 173075. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173075>.
- [157] J.M. Baik, M. Zielke, M.H. Kim, K.L. Turner, A.M. Wodtke, M. Moskovits, Tin-Oxide-Nanowire-Based Electronic Nose Using Heterogeneous Catalysis as a Functionalization Strategy, *ACS Nano* 4 (2010) 3117–3122. <https://doi.org/10.1021/nn100394a>.
- [158] S. Djoumi, F. Kail, P.R. i Cabarrocas, L. Chahed, Tin versus indium catalyst in the growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition on different substrates, *Thin Solid Films* 758 (2022) 139447. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139447>.
- [159] Z.-C. Meng, L.-Y. Gao, Z.-Q. Liu, Synthesis of Sn nanowire by template electrodeposition and its conversion into Sn nanosolder, *Mater Charact* 163 (2020) 110278. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110278>.

- [160] C.-Y. Lin, C.-Y. Wang, M.-H. Hung, T.-L. Liu, T.-R. Yew, Low Resistivity Tin-Doped Copper Nanowires, *IEEE Electron Device Letters* 34 (2013) 529–531. <https://doi.org/10.1109/LED.2013.2246133>.
- [161] E.C. Walter, K. Ng, M.P. Zach, R.M. Penner, F. Favier, Electronic devices from electrodeposited metal nanowires, *Microelectron Eng* 61–62 (2002) 555–561. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00582-8](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00582-8).
- [162] A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Prog Mater Sci* 58 (2013) 636–704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.
- [163] V. Galstyan, M. Bhandari, V. Sberveglieri, G. Sberveglieri, E. Comini, Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging, *Chemosensors* 6 (2018) 16. <https://doi.org/10.3390/chemosensors6020016>.
- [164] C.T. Sousa, D.C. Leitão, M.P. Proença, A. Apolinário, J.G. Correia, J. Ventura, J.P. Araújo, Tuning pore filling of anodic alumina templates by accurate control of the bottom barrier layer thickness, *Nanotechnology* 22 (2011) 315602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315602>.
- [165] A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Prog Mater Sci* 58 (2013) 636–704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.
- [166] E. A. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ & ΝΑΝΟ-ΥΛΙΚΩΝ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΑΘΗΝΑ, 2020.
- [167] J. Xu, X. Huang, Pulsed electrodeposition of monocrystalline Ni nanowire array by intermittent symmetric square wave, *Mater Lett* 62 (2008) 1491–1494. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.009>.
- [168] S. Zhao, S. Li, T. Guo, S. Zhang, J. Wang, Y. Wu, Y. Chen, Advances in Sn-Based Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction, *Nanomicro Lett* 11 (2019) 62. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0293-x>.
- [169] T. Wasiak, D. Janas, Nanowires as a versatile catalytic platform for facilitating chemical transformations, *J Alloys Compd* 892 (2022) 162158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162158>.
- [170] A.L. Vázquez, R. Carrera, E. Arce, N. Castillo, S. Castillo, M. Morán-Pineda, Preparation of mesoporous alumina films by anodization: Effect of pretreatments on the aluminum surface and MTBE catalytic oxidation, *J Alloys Compd* 483 (2009) 418–421. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.153>.
- [171] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina, *J Electrochem Soc* 145 (1998) 3735–3740. <https://doi.org/10.1149/1.1838867>.

- [172] Mustafa Urgan, Yasin Yesil, Method for the preparation of nanostructures and nanowires, US20090229989A1, 2008.
- [173] G.D. Sulka, Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in: Nanostructured Materials in Electrochemistry, Wiley, 2008: pp. 1–116. <https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>.
- [174] A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, Fabrication of Sn nanostructures by template assisted pulse electrodeposition, *Surface Engineering* 32 (2016) 378–384. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000091>.
- [175] A. Cui, W. Li, T.H. Shen, Y. Yao, J.C. Fenton, Y. Peng, Z. Liu, J. Zhang, C. Gu, Thermally Induced Shape Modification of Free-standing Nanostructures for Advanced Functionalities, *Sci Rep* 3 (2013) 2429. <https://doi.org/10.1038/srep02429>.
- [176] H.S. Shin, J. Yu, J.Y. Song, H.M. Park, Size dependence of lattice deformation induced by growth stress in Sn nanowires, *Appl Phys Lett* 94 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3064167>.
- [177] X. Peng, G. Wu, P. Holt-Hindle, A. Chen, Growth and characterization of free-standing single crystalline tin and tin oxide nanobelts, *Mater Lett* 62 (2008) 1969–1972. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.054>.
- [178] Αντώνης Καραντώνης, Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- [179] L. Fan, Z. Xia, M. Xu, Y. Lu, Z. Li, 1D SnO₂ with Wire-in-Tube Architectures for Highly Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to C₁ Products, *Adv Funct Mater* 28 (2018). <https://doi.org/10.1002/adfm.201706289>.
- [180] S.M. Bergin, Y.-H. Chen, A.R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, B.J. Wiley, The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films, *Nanoscale* 4 (2012) 1996. <https://doi.org/10.1039/c2nr30126a>.
- [181] Y. Xu, X. Wang, C. An, Y. Wang, L. Jiao, H. Yuan, Effect of the length and surface area on electrochemical performance of cobalt oxide nanowires for alkaline secondary battery application, *J Power Sources* 272 (2014) 703–710. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.041>.