

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 11^{ΗΣ} ΙΟΥΝΙΟΥ 1987

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΜΠΟΝΗ

ΧΗΜΕΙΑ. — Μελέτη τῆς δομῆς τῶν ἠλεκτρολυτικῶν ἀποθεμάτων νικελίου πού ἀποτίθενται ἀπό λουτρό θειικοῦ νικελίου, ὑπὸ Α. Ἀργυρίου, Ν. Σπυρέλλη, Π. Ο. Σακελλαρίδη* [Ἐργαστήριο Γενικῆς Χημείας, Ε. Μ. Πολυτεχνείου], διὰ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ Π. Ο. Σακελλαρίδη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατὰ τὴ διαδικασία τῆς ἠλεκτροκρυστάλλωσης τοῦ νικελίου παρεμβαίνουν ἔντονα φαινόμενα παρεμπόδισης τῆς διαρκῶς ἀναγεννώμενης μεταλλικῆς ἐπιφάνειας. Τὰ μέταλλα τῆς ομάδας τοῦ σιδήρου, στὰ ὁποῖα ἀνήκει καὶ τὸ νικέλιο, ἐμφανίζουν μεγάλη προσροφητικὴ ἰκανότητα διαφόρων χημικῶν εἰδῶν, ὅπως $\text{Ni}(\text{OH})_2$, μοριακοῦ ὕδρογόνου ἢ ἀτομικοῦ ὕδρογόνου, τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν ἢ σχηματίζονται στὴ διεπιφάνεια μετάλλου-ἠλεκτρολύτη ὅπου ἐξελίσσεται ἡ ἀναγωγὴ τῶν μεταλλικῶν κατιόντων κατὰ τὸ σχῆμα: $\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$. [1, 2, 3, 4, 5].

Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῆς δομῆς τῶν ἠλεκτρολυτικῶν ἀποθεμάτων τοῦ νικελίου μὲ τὴ βοήθεια τῶν διαγραμμάτων περίθλασης τῶν ἀκτίνων Χ καὶ τῆς ἠλεκτρονικῆς μικροσκοπίας σάρωσης καὶ διεΐσδυσης ἀπόδειξε ὅτι αὐτὰ εἶναι πολυκρυσταλλικὰ καὶ προσανατολισμένα. Οἱ κρυσταλλίτες δηλαδὴ τοῦ ἀποθέματος τείνουν νὰ διαταχθοῦν κατὰ τέτοιο τρόπο ὥστε νὰ διαθέτουν ἓνα κρυσταλλογραφικὸ ἄξονα [hk] κάθετο πρὸς τὸ ἐπίπεδο ἀπόθεσης. [6, 7, 8, 9].

* A. ARGYRIOU, N. SPYRELLIS, P.O. SAKELLARIDIS, **Study on the Structure of Nickel Electrolytic Deposits from an all Sulfate Bath.**

Ὁ προσανατολισμὸς αὐτὸς τῶν ἀποθεμάτων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τοὺς παράγοντες τῆς ἠλεκτρόλυσης, ὅπως ἡ σύσταση, ἡ θερμοκρασία, τὸ PH τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ λουτροῦ, ἡ πυκνότητα τοῦ ρεύματος ἀπόθεσης j , οἱ συνθήκες ἀνάδευσης καὶ ἡ παρουσία ἀκίρυστων ὀργανικῶν προσθέτων. [10]. Ὄταν ἡ ἀπόθεση γίνεται ἀπὸ τὸ σύνθετο λουτρὸ τοῦ Watts (1, 7 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0,15 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -0,65 M H_3BO_3) καὶ μεταβάλλονται τὸ PH τοῦ διαλύματος καὶ ἡ πυκνότητα τοῦ ρεύματος ἐμφανίζονται οἱ προσανατολισμοὶ [100], [110], [211], καὶ [210]. Ἡ μεταβολὴ τῶν δυὸ παραπάνω παραμέτρων ἐπηρεάζει τὴ σύσταση τοῦ λουτροῦ στὴ διεπιφάνεια μετάλλου-ἠλεκτρολύτη, ὅπου ἐμφανίζονται χημικὰ εἶδη ὅπως μοριακὸ ὕδρογόνο, ἀτομικὸ ὕδρογόνο ἢ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ καὶ τῶν ὁποίων ὁ σχηματισμὸς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὶς συνθήκες τῆς ἠλεκτρόλυσης. Ἡ ἐμφάνιση τῶν διαφόρων προσανατολισμῶν ἀποδίδεται στὴ διαφορετικὴ κάθε φορὰ σύσταση τοῦ ἠλεκτρολύτη πλησίον τῆς καθόδου. [4]. Ἀποδείχθηκε ἐπίσης ὅτι ὁ κάθε προσανατολισμὸς χαρακτηρίζεται καὶ ἀπὸ ἰδιαίτερη ἐσωτερικὴ δομὴ τῶν κρυσταλλιτῶν τοῦ ἀποθέματος [12].

Οἱ μέχρι σήμερα δημοσιευμένες ἐργασίες ἀναφέρονται κατὰ κύριο λόγο στὴ μελέτη τῆς δομῆς τῶν ἀποθεμάτων νικελίου, ποὺ ἀποτίθενται ἀπὸ τὸ σύνθετο λουτρὸ τοῦ Watts, τὸ ὁποῖο χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα στὴ βιομηχανικὴ πρακτικὴ ἀπὸ τὸ 1916, χωρὶς νὰ ἔχει διευκρινισθεῖ πλήρως ἡ ἐπέμβαση τῶν συστατικῶν του, τόσο στὴ δομὴ τοῦ ἀποθέματος ὅσο καὶ στὸν πολύπλοκο μηχανισμὸ τῆς ἀναγωγῆς τῶν ἰόντων νικελίου. Ἐντούτοις ἔχει ἀποδειχθεῖ ὅτι ἡ παρουσία διαφόρων ἀνιόντων ἐπηρεάζει σημαντικὰ τὴν κινητικὴ τοῦ φαινομένου μεταβάλλοντας τοὺς συντελεστὲς ἐνεργότητος τῶν κατιόντων τοῦ μετάλλου. [13, 14, 15, 16].

Στὴν προσπάθεια νὰ ἀπλοποιηθοῦν οἱ συνθήκες τῆς ἠλεκτρόλυσης καὶ νὰ περιορισθεῖ ὁ μεγάλος ἀριθμὸς παραγόντων, ποὺ ἐπεμβαίνουν στὸ φαινόμενο χρησιμοποιήθηκε σ' αὐτὴ τὴν ἐργασία, λουτρὸ καθαροῦ θεικοῦ νικελίου καὶ μελετήθηκε ἡ δομὴ τῶν ἀποθεμάτων ποὺ προκύπτουν.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Παρασκευαστικὴ διαδικασία:

Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ διάταξη, (σχῆμα 1), περιλαμβάνει ὑάλινη κυψελίδα διπλοῦ τοιχώματος, χωρητικότητας 11 ποὺ τροφοδοτεῖται ἀπὸ ἓνα θερμοστάτη ἐξωτερικοῦ κυκλώματος καὶ ἐπιτρέπει τὴ ρύθμιση τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἠλεκτρολύτη μὲ ἀκρίβεια $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Σὲ ὅλα τὰ πειράματα ἡ θερμοκρασία ρυθμίστηκε στοὺς 50°C . Ἡ ἄνοδος εἶναι τοποθετημένη στὸν πυθμὲνα τῆς κυψελίδας καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ κυλιν-

δρική πλάκα νικελίου, καθαρότητας 99,9%, μονωμένη κατάλληλα με πολυακρυλική ρητίνη.

Ἡ κάθοδος εἶναι κυλινδρική καὶ περιστρεφόμενη, κατασκευασμένη ἀπὸ Teflon καὶ ὀρείχαλκο. Ἡ διάμετρος τῆς εἶναι 4 cm καὶ ἡ ἐλεύθερη ἐπιφάνεια ἀπόθεσης τοῦ μετάλλου εἶναι $4,9 \cdot 10^{-2} \text{dm}^2$. Οἱ διαστάσεις αὐτὲς ὑπαγορεύονται ἀπὸ τὶς ἀπαιτήσεις τῆς κρυσταλλογραφικῆς ἀνάλυσης καὶ τῆς ἠλεκτρονικῆς μικροσκοπίας. Ἡ κάθοδος εἶναι προσαρμοσμένη στὸ περιστρεφόμενο στέλεχος ἠλεκτρικοῦ ἀναδευτήρα καὶ ἡ ταχύτητα περιστροφῆς ὀρίστηκε γιὰ ὅλα τὰ πειράματα σὲ $1200 \text{στροφές mn}^{-1}$.

Ἡ διάταξη τροφοδοτεῖται μὲ ἠλεκτρικὸ ρεῦμα σταθερῆς ἔντασης ἀπὸ γαλβανοστατικὴ συσκευὴ τύπου Kikusui Electronics Corp. Mod. Pad 16-18 LP, ποὺ ἐπιτρέπει τὴ διεύλευση σταθεροῦ ρεύματος μέχρι 18 A. Ἡ ἔνταση τοῦ ρεύματος ἐλέγχεται συνεχῶς μὲ ψηφιακὸ ἀμπερόμετρο. Ἐν σειρά πρὸς τὴν ἠλεκτρολυτικὴ κυψελίδα συνδέεται ὀλοκληρωτῆς τῆς ἔντασης τοῦ ρεύματος, τύπου Tacussele IGN-LN, ποὺ ἐπιτρέπει τὴ μέτρηση τῆς συνολικῆς διερχόμενης ποσότητας ἠλεκτρικοῦ φορτίου. Ἡ διάταξη αὐτὴ ἐπιτρέπει τὸ σταθμικὸ προσδιορισμὸ τῆς ἀπόδοσης τοῦ ρεύματος σὲ ἀποτιθέμενο μέταλλο.

Τὸ ἠλεκτρολυτικὸ λουτρὸ ποὺ χρησιμοποιήθηκε εἶναι διάλυμα $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,22 M. Τὸ PH ἐνὸς τέτοιου διαλύματος, ποὺ παρασκευάσθηκε πρόσφατα εἶναι περίπου 5,8 στοὺς 50°C , καὶ κατὰ τὴ διάρκεια τῶν πειραμάτων ρυθμίζεται μὲ τὴν προσθήκη μικρῶν ποσοτήτων διαλύματος NH_3 ἢ H_2SO_4 . Τὰ ἀποθέματα τοῦ νικελίου λαμβάνονται σὲ ὑπόστρωμα ὀρείχαλκου ποὺ ὑφίσταται καθαρισμὸ μὲ διάλυμα HNO_3 1:1 καὶ μηχανικὴ λείανση. Ἡ ἐπεξεργασία αὐτὴ ἔχει σκοπὸ νὰ περιορίσει τὴν ἐπιταξιακὴ δράση τοῦ ὑποστρώματος στὰ πρῶτα μόνον στάδια τῆς ἀπόθεσης.

2. 2. Ἀκτινοκρυσταλλογραφικὸς προσδιορισμὸς τοῦ προσανατολισμοῦ τοῦ ἀποθέματος

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν κρυσταλλιτῶν τοῦ ἀποθέματος ἔγινε μὲ τὴ βοήθεια διαγράμμάτων περίθλασης ἀκτίνων-X τύπου Debye-Scherrer. Τὰ διαγράμματα αὐτὰ ἐλήφθησαν σὲ περιθλασίμετρο ἀκτίνων-X (Philips PW1310) κατὰ τὸν κλασσικὸ τρόπο, δηλαδή, κίνηση τοῦ μετρητῆ κατὰ γωνία $2\Theta^\circ$ καὶ τοῦ δοκιμίου κατὰ γωνία Θ° . Τὸ σχῆμα 2 ἀπεικονίζει διάγραμμα περίθλασης ἀκτίνων -X ἐνὸς ἀποθέματος καλὰ προσανατολισμένου κατὰ τὸν ἄξονα [100]. Τὸ σχῆμα 3 ἀπεικονίζει διάγραμμα περίθλασης ἀκτίνων -X σκόνης νικελίου μὲ ἀπόλυτα τυχαῖο

προσανατολισμό και μέγεθος κόκκων τῆς ἴδιας τάξης με τὸ μέγεθος τῶν κρυσταλλιτῶν τοῦ ἀποθέματος. Γιὰ κάθε διάγραμμα ἢ ἀποτίμηση τῶν κορυφῶν καὶ κατ' ἐπέκταση ὁ προσδιορισμὸς τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν κρυσταλλιτῶν ἔγινε με τὴ μέθοδο τῶν ἀνηγμένων ἐντάσεων, δηλαδὴ τοῦ λόγου τῶν μετρομένων ἐντάσεων $I(hkl)$ τῶν προσανατολισμένων δειγμάτων πρὸς τὶς ἀντίστοιχες ἐντάσεις $I^0(hkl)$ τοῦ ἀπροσανατόλιστου [4]. Τὸ σύνολο τῶν ἀνηγμένων ἐντάσεων $R(hkl) = \frac{I(hkl)}{I^0(hkl)}$ ἐπιτρέπει κάθε φορὰ τὸν προσδιορισμὸ τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν κρυσταλλιτῶν καὶ εἶναι ἐκεῖνος ὁ ὁποῖος ἀντιστοιχεῖ στὴ μέγιστη ἀνηγμένη ἔνταση [17, 18].

2.3 Ἡλεκτρονικὴ Μικροσκοπία

2.3.1 Ἡλεκτρονικὴ Μικροσκοπία σάρωσης (Scanning).

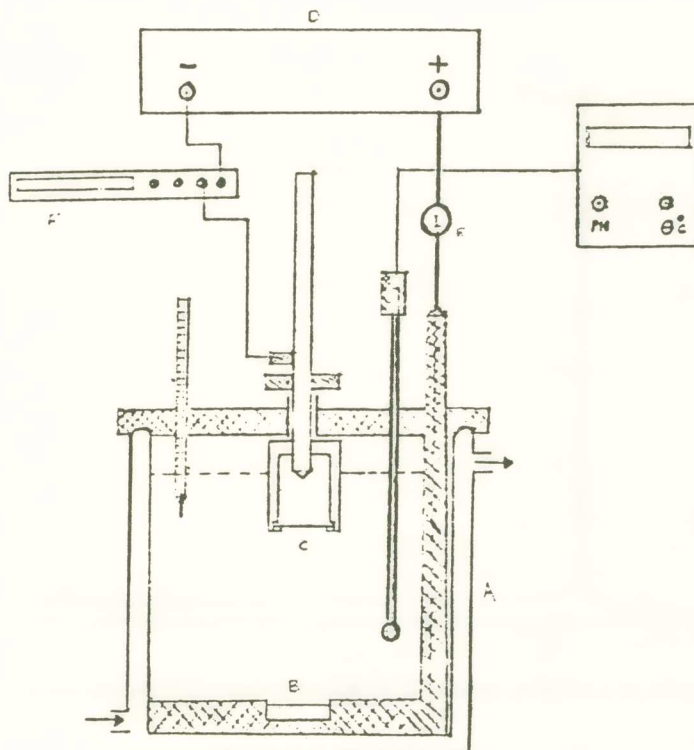
Μελετήθηκε ἡ μορφολογία τῆς ἐπιφάνειας τῶν ἀποθεμάτων με τὴ βοήθεια ἠλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου σάρωσης Cambridge S 250. Τὸ μικροσκόπιο αὐτὸ ἔχει διακριτικὴ ἰκανότητα 50 \AA καὶ ἐπιτρέπει μεγενθύσεις τῆς τάξης τοῦ 3×10^5 . Ἡ ἀπ' εὐθείας παρατήρηση τῶν ἀποθεμάτων ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸ τοῦ μεγέθους καὶ τῆς μορφολογίας τῆς ἐπιφάνειας τῶν κρυσταλλιτῶν καὶ ἀποτελεῖ ταχεῖα μέθοδο ταυτοποίησης τοῦ προσανατολισμοῦ τοῦ ἀποθέματος.

2.3.2 Ἡλεκτρονικὴ Μικροσκοπία Διείσδυσης-(Transmission):

Ἡ παρατήρηση τῶν ἀποθεμάτων σὲ ἠλεκτρονικὸ μικροσκόπιο διείσδυσης ἐπιτρέπει τὴ μελέτη τῆς ἐσωτερικῆς δομῆς τοῦ ἀποθέματος καὶ τὸν προσδιορισμὸ τῶν ἀτελειῶν δομῆς οἱ ὁποῖες χαρακτηρίζουν τοὺς κρυσταλλίτες. Γιὰ τὸ σκοπὸ αὐτὸ χρησιμοποιήθηκαν ἠλεκτρονικὸ μικροσκόπιο διείσδυσης JEOL 100 B με τάση ἐπιτάχυνσης 100KV καὶ διακριτικὴ ἰκανότητα 5 \AA . Ἡ μέγιστη μεγέθυνση εἶναι τῆς τάξης τοῦ 5×10^5 . Οἱ παρατηρήσεις ἔγιναν σὲ λεπτὰ ἐλάσματα — lames minces — τοῦ ἀποθέματος ἀποκομμένα κατὰ διεύθυνση κάθετο πρὸς τὴ διεύθυνση ἀνάπτυξής του. Ἡ διαδικασία παρασκευῆς τῶν ἐλασμάτων εἶναι ἡ ἑξῆς:

Ἀρχικὰ διαλύεται τὸ ὀρειχάλκινο ὑπόστρωμα σὲ διάλυμα χρωμοθεικοῦ 50 ml H_2SO_4 $d = 1,84 \text{ gr/cm}^3$, 100 gr $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 50 ml H_2O — τὸ ὁποῖο ἐλάχιστα προσβάλλει τὸ νικέλιο. Στὴ συνέχεια ἀποκόπτονται μηχανικὰ δίσκοι διαμέτρου 3 mm ποὺ λεπτόνονται ἠλεκτρολυτικὰ μέχρι διάτρησης σὲ συσκευὴ ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ με διπλὸ πίδακα ἠλεκτρολύτη.

Ἡ σύνθεση τοῦ ἠλεκτρολύτη εἶναι 10% W/V HClO_4 καὶ 90% W/V $\text{OH}-(\text{CH}_2)_2-$



Σχ. 1. Διάταξη ηλεκτρολύσεως με περιστρεφόμενη κάθοδο.

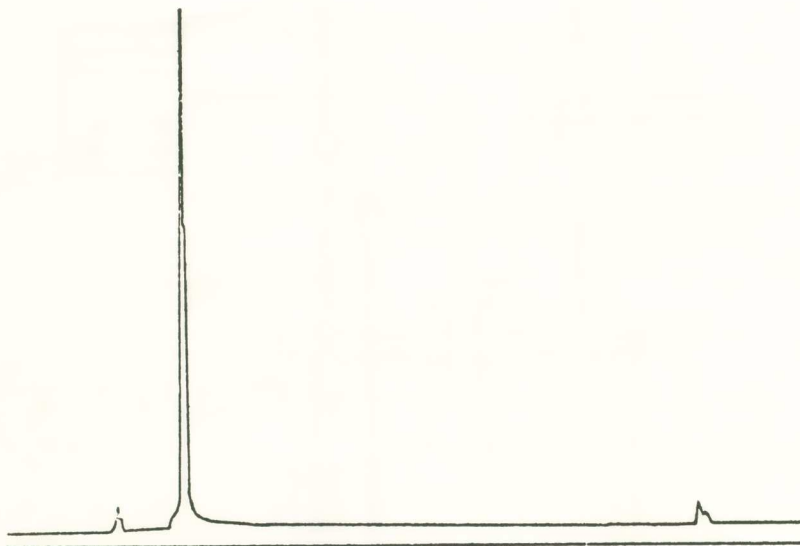
$O-(CH_2)_3 CH_3$ και η έκλέπτυνση γίνεται σε θερμοκρασία $3^\circ C$ υπό άνοδική τάση 10,5V. Το παρασκεύασμα μετά τη διάτρηση είναι έτοιμο προς παρατήρηση, δοθέντος ότι γύρω από την όπη υπάρχουν περιοχές διαφανείς στη δέσμη των ηλεκτρονίων.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

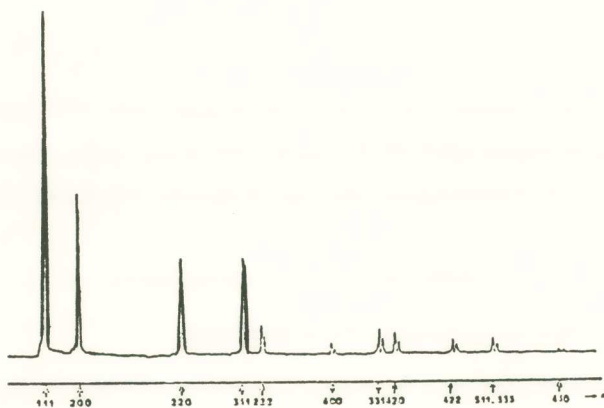
3.1. Διάγραμμα Προσανατολισμών-Όρια απόθεσης:

Η συστηματική μελέτη μιᾶς σειρᾶς διακοσίων περίπου αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν και αναλύθηκαν κρυσταλλογραφικά επέτρεψε τη χάραξη του διαγράμματος προσανατολισμών τῶν αποθεμάτων νικελίου από ηλεκτρολυτικό λουτρό θεικοῦ νικελίου 1,22 M (Σχήμα 4).

Κατὰ τὴν παρασκευὴ τῶν αποθεμάτων τὸ ἀρχικὸ PH τοῦ ηλεκτρολυτικοῦ διαλύματος ρυθμίστηκε μεταξύ 0 και 5,8 καὶ ἡ πυκνότητα τοῦ ρεύματος (j) ποὺ διαρρέει



Σχ. 2. Διάγραμμα σκεδάσεως ακτίνων-Χ αποθέματος προσανατολισμένου κατά τὸν ἄξονα 100.



Σχ. 3. Διάγραμμα σκεδάσεως ακτίνων-Χ κόνεως νικελίου με ἀπόλυτα τυχαῖο προσανατολισμό.

τήν κυψελίδα μεταξύ $0,2 \text{ A.dm}^{-2}$ και 200 A.dm^{-2} , ενώ όλοι οι άλλοι παράμετροι τής ηλεκτρόλυσης παρέμειναν σταθεροί. Αρχικά προσδιορίστηκαν τὰ όρια τών δυο αὐτῶν παραμέτρων, ἐντὸς τών ὁποίων ἔγινε δυνατὴ ἡ παρασκευὴ συμπαγῶν ἀποθεμάτων νικελίου.

Διαπιστώθηκε ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθοῦν συμπαγὴ ἀποθέματα γιὰ PH μεγαλύτερο τοῦ 5,8, ὄριο ποὺ προβλέπεται καὶ ἀπὸ τὴ βιβλιογραφία [2]. Ἦδη στὴν ὀριακὴ αὐτὴ τιμὴ τοῦ PH ἡ περιοχὴ ἀπόθεσης εἶναι περιορισμένη καὶ κυμαίνεται μεταξύ 5 A.dm^{-2} , καὶ 70 A.dm^{-2} . Πρὸς τὴν περιοχὴ τών ἰσχυρὰ ὀξινων διαλυμάτων δὲν προσδιορίσθηκε ὄριο ἀπόθεσης καὶ φαίνεται ὅτι τὰ ἀποθέματα νικελίου εἶναι συμπαγὴ μέχρι καὶ $\text{PH}_{\text{διαλύματος}} = 0$.

Ὅσο ἀφορᾷ τὰ ὄρια ἀπόθεσης πρὸς τὴν περιοχὴ τών μικρῶν πυκνοτήτων ρεύματος (περιοχὴ Α) τὸ φαινόμενο εἶναι ἰδιαίτερα πολύπλοκο.

Διαπιστώθηκε πάντως μιὰ σημαντικὴ ἐπέκταση τῆς περιοχῆς ἀπόθεσης μέχρι τῆς τιμῆς $j = 0,5 \text{ A.dm}^{-2}$ γιὰ $\text{PH}_{\text{διαλύματος}} = 3,5$ ἐνῶ γιὰ $\text{PH}_{\text{διαλ.}} = 2$ ἡ περιοχὴ ἀπόθεσης περιορίζεται μέχρι τῆς τιμῆς $j = 5 \text{ A.dm}^{-2}$.

Ἀντίθετα, πρὸς τὴν περιοχὴ τών μεγάλων πυκνοτήτων ρεύματος (περιοχὴ Β) τὰ ὄρια ἀπόθεσης παρουσιάζουν σχετικὴ σταθερότητα καὶ παρασκευάζονται συμπαγὴ ἀποθέματα ὅταν ἡ πυκνότητα τοῦ ρεύματος ἀπόθεσης εἶναι μικρότερη ἀπὸ 70 A.dm^{-2} καὶ τὸ PH τοῦ διαλύματος θειικοῦ νικελίου ἡ περιοχὴ ἀπόθεσης ἐπεκτείνεται καὶ μπορεῖ νὰ ὑπερβεῖ τὰ 200 A.dm^{-2} .

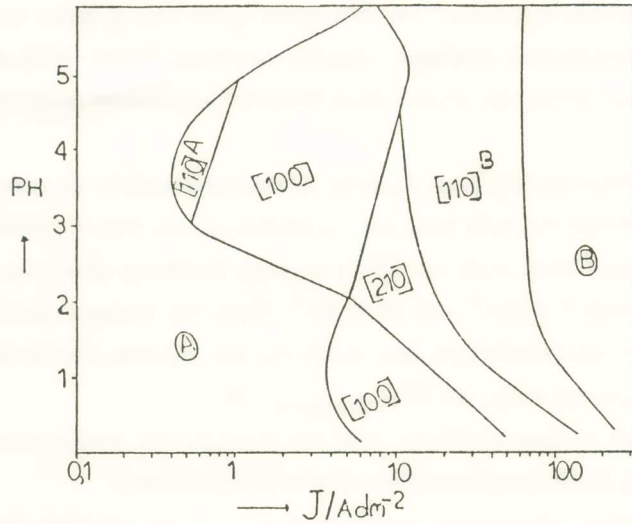
Ἡ περιοχὴ ἀπόθεσης χωρίζεται σὲ πέντε τμήματα ὅπου τὰ ἀποθέματα προσανατολίζονται κατὰ διαφορετικὸ τρόπο.

Ἐτσι, ὁ προσανατολισμὸς τών κρυσταλλιτῶν τοῦ ἀποθέματος κατὰ τὸν ἄξονα [110] ἐμφανίζεται σὲ μικρὴς πυκνότητες ρεύματος καὶ σὲ PH διαλύματος μεταξύ 3 καὶ 5. Ὁ ἴδιος προσανατολισμὸς ἐμφανίζεται καὶ πάλι σὲ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος $-(j) > 15 \text{ A.dm}^{-2}$ καὶ σὲ ὅλη τὴν περιοχὴ μεταβολῆς τοῦ PH. Οἱ δύο αὐτὲς περιοχὲς συμβολίζονται ὡς [110]^A καὶ [110]^B.

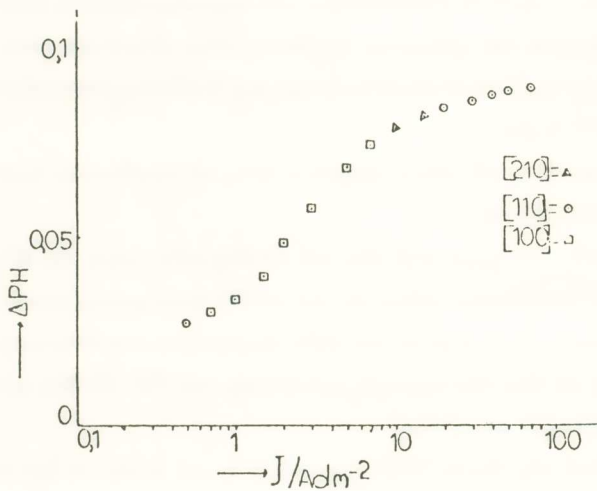
Ὁ προσανατολισμὸς κατὰ τὸν ἄξονα [100] ἐμφανίζεται καὶ αὐτὸς σὲ δυο διακεκριμένες μεταξύ τους περιοχὲς καὶ φαίνεται νὰ εὐνοεῖται ἀπὸ μέσες τιμὲς πυκνότητας ρεύματος. Οἱ περιοχὲς αὐτὲς συμβολίζονται ὡς: [100]^A καὶ [100]^B.

Τέλος ὁ προσανατολισμὸς κατὰ τὸν ἄξονα [210] ἐμφανίζεται ἤδη ἀπὸ διαλύματα τών ὁποίων τὸ PH εἶναι ἐλαφρὰ μεγαλύτερο τοῦ 4 καὶ ἐπεκτείνεται μέχρι $\text{PH}_{\text{διαλύματος}} = 0$.

Μιὰ πρώτη σύγκριση μὲ τὰ ἀντίστοιχα διαγράμματα προσανατολισμοῦ ἀποθε-



Σχ. 4. Διάγραμμα προσανατολισμών τῶν ηλεκτρολυτικῶν ἀποθεμάτων νικελίου ἀπὸ καθαρὸ λουτρὸ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,22 M.



Σχ. 5. Καμπύλη τῆς μεταβολῆς τοῦ PH τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν ηλεκτρόλυση συναρτῆσει τῆς πυκνότητος ρεύματος, ἀνηγγμένη σὲ σταθερὴ ποσότητα διερχόμενου ηλεκτρικοῦ φορτίου $Q = 500$ cb, γιὰ PH ἀρχικοῦ διαλύματος ἴσο μὲ 3.

μάτων νικελίου από λουτρό του Watts (5), (12), (18), επιτρέπει τις παρακάτω διαπιστώσεις: Πλήρης έξαφάνιση του προσανατολισμού κατά τον άξονα [211], ή εμφάνιση του όποιου δεν μπορεί παρά να αποδοθεί στην παρουσία χλωριούχων ανιόντων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Περιορισμός του προσανατολισμού κατά τον άξονα [110]^A μόνο σε περιοχές PH_{διαλύματος} μεταξύ 3 και 5.

Έμφάνιση δύο διακεκριμένων περιοχών προσανατολισμού κατά τον άξονα [100].

Έπέκταση της περιοχής προσανατολισμού κατά τον άξονα [210] σε πολύ λιγότερο όξινα διαλύματα, ένδειξη ότι ο προσανατολισμός αυτός εύνοείται από την απουσία χλωριούχων ανιόντων.

3. 2 Μεταβολή του PH:

Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δεν παρατηρείται αξιόλογη μεταβολή του PH του ηλεκτρολυτικού λουτρού για διαλύματα των οποίων το αρχικό PH είναι μικρότερο από 2. Αντίθετα, για λιγότερο όξινα διαλύματα ή ηλεκτροαπόθεση συνοδεύεται από μείωση του PH του διαλύματος, φαινόμενο που γίνεται συνεχώς έντονο για διαλύματα μεγαλύτερου αρχικού PH.

Η μεταβολή του PH, άνηγμένη σε σταθερή ποσότητα διερχομένου ρεύματος, (500 Cb), σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος και σε διάλυμα αρχικού PH=3 παριστάνεται από το διάγραμμα του σχήματος 5.

Διαπιστώνεται ότι η μεταβολή του PH του διαλύματος είναι περιορισμένη στην περιοχή [110]^A και αυξάνεται συνεχώς όταν αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος.

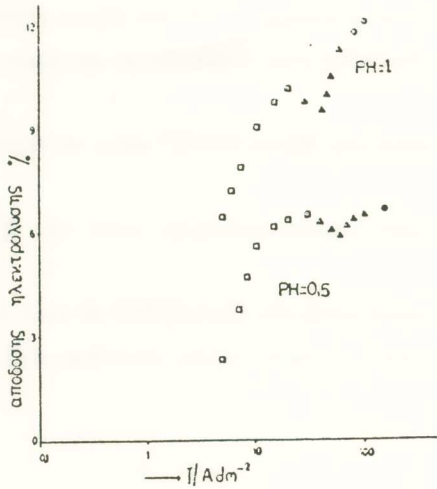
3. 3 Απόδοση του ρεύματος:

Η απόδοση του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα σε αποτιθέμενο μέταλλο περιγράφεται από τα διαγράμματα των σχημάτων 6 και 7.

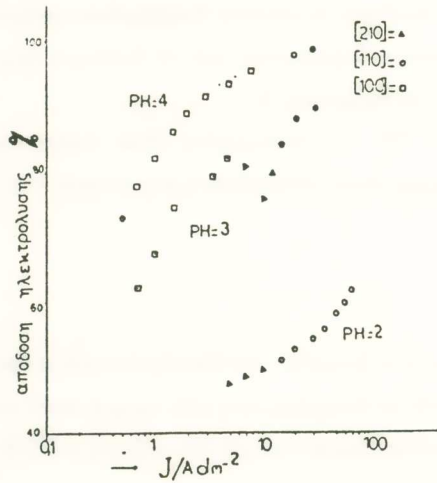
Διαπιστώνεται ότι η απόδοση αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του PH του διαλύματος και της πυκνότητας του ρεύματος.

Εμφανίζεται όμως μια ελάχιστη τιμή της απόδοσης του ρεύματος στην περιοχή του προσανατολισμού κατά τον άξονα [210], σ' όλες τις τιμές PH_{διαλύματος} όπου εμφανίζεται ο προσανατολισμός αυτός.

Ειδικότερα η μορφή της καμπύλης απόδοσης για PH_{διαλύματος} = 2 μπορεί να



Σχ. 6. Μεταβολή τής απόδοσης ηλεκτρολύσεως σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος, για διάφορες τιμές αρχικού $\text{pH}_{\text{Διαλύματος}}$.



Σχ. 7. Μεταβολή τής απόδοσης ηλεκτρολύσεως σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος, για διάφορες τιμές αρχικού $\text{pH}_{\text{Διαλύματος}}$.

ἀποδοθεῖ στὸ γεγονός ὅτι ὁ προσανατολισμὸς κατὰ τὸν ἄξονα [210] ἐπεκτείνεται μέχρι τὸ ἐλάχιστο ὄριο ἀπόθεσης.

3. 4 Μορφολογία τῆς ἐπιφάνειας καὶ δομὴ τῶν ἀποθεμάτων:

3.4.1 Ἀποθέματα προσανατολισμένα κατὰ τὸν ἄξονα [100]

Ἡ παρατήρηση σὲ ἠλεκτρονικὸ μικροσκόπιο σάρωσης (μικρογραφία I) ἐπέτρεψε τὴν περιγραφή τῆς μορφολογίας τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ἀποθέματος. Τὸ ἀπόθεμα ἀποτελεῖται ἀπὸ μεγάλους κρυστάλλους διαμέτρου μέχρι 5 μμ ποὺ περιβάλλονται ἀπὸ μάγμα μικροκρυσταλλικό. Ἡ παρουσία τοῦ μικροκρυσταλλικοῦ αὐτοῦ συσσωματώματος παραπλάνησε προφανῶς πολλοὺς ἐρευνητὲς ποὺ χρησιμοποίησαν τὴν ἀκτινοκρυσταλλογραφικὴ ἀνάλυση καὶ τοὺς ὀδήγησε στὸ συμπέρασμα ὅτι τὰ ἀποθέματα νικελίου ἀπὸ θεικὰ λουτρὰ εἶναι μικροκρυσταλλικά [19, 20].

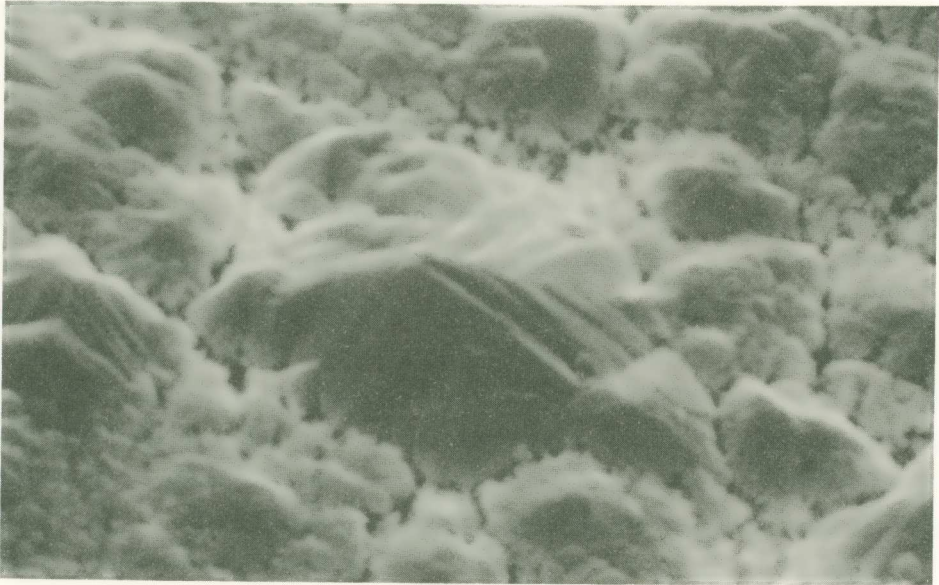
Ἡ ἐπιφάνεια τῶν κρυσταλλιῶν καταλήγει σὲ καλὰ σχηματισμένες τετραεδρικές πυραμίδες, τὰ ὄρια τῶν κρυστάλλων εἶναι σαφῶς περιγεγραμμένα καὶ οἱ κρυσταλλοὶ διαχωρισμένοι μεταξύ τους.

Ἡ χρῆση τῆς ἠλεκτρονικῆς μικροσκοπίας διείσδυσης (Μικρογραφία II) ἔδειξε ὅτι καὶ ἐδῶ ἡ ἐσωτερικὴ δομὴ τῶν κρυστάλλων χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν παρουσία συστοιχίας παραλλήλων ἐπιπέδων διδυμίας. Τὰ ἐπίπεδα αὐτὰ ἔχουν θεωρηθεῖ ὑπεύθυνα γιὰ τὴν ἀνάπτυξη καὶ ἐπικράτηση τοῦ προσανατολισμοῦ. [100]. [12].

Διαπιστώνεται ἐπίσης ὅτι ὁ πληθυσμὸς τῶν ὀλισθήσεων —dislocations— εἶναι ἐξαιρετικὰ περιορισμένος σὲ σχέση μὲ ἀποθέματα ἀπὸ λουτρὸ τοῦ Watts. Τὸ γεγονός αὐτὸ ἀποδεικνύει ὅτι ἡ ἀπουσία χλωριούχων ἀνιόντων περιορίζει τὴν παρουσία καὶ ἐνσωμάτωση ξένων οὐσιῶν οἱ ὁποῖες θεωροῦνται ὑπεύθυνες γιὰ τὴν δημιουργία ὀλισθήσεων.

3.4.2 Ἀποθέματα προσανατολισμένα κατὰ τὸν ἄξονα [110]

Οἱ μικρογραφίες III καὶ VI ἐπιτρέπουν τὴ μελέτη τῆς δομῆς ἀποθεμάτων προσανατολισμένων κατὰ τὸν ἄξονα [110]. Διαπιστώνεται ὅτι τὸ ἀπόθεμα εἶναι μικροκρυσταλλικὸ ἀποτελούμενο ἀπὸ κρυσταλλίτες τῶν ὁποίων ἡ διάμετρος δὲν ὑπερβαίνει τὰ 0,5 μ. Ἡ ἐσωτερικὴ τους δομὴ χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν παρουσία συστοιχίας παραλλήλων ἐπιπέδων διδυμίας, κάθετα πρὸς τὸ ἐπίπεδο ἀπόθεσης. Οἱ κρυσταλλίτες ἐμφανίζουν τὴν τάση νὰ προσανατολισθοῦν μεταξύ τους καὶ νὰ ἐπιτρέψουν τὴν ἐμφάνιση πενταγωνικῆς ψευδοσυμμετρίας. Ἡ πενταγωνικὴ ψευδοσυμμε-



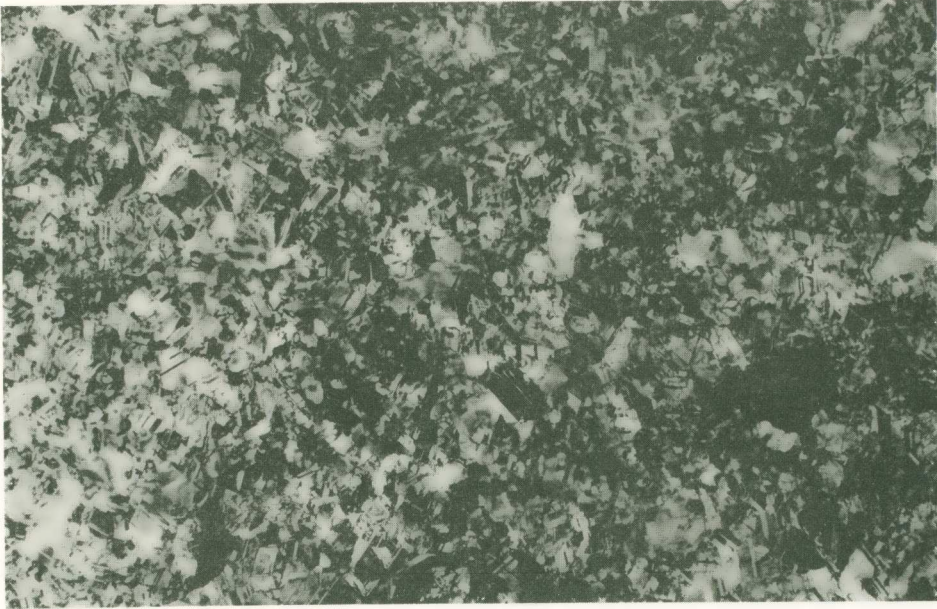
Μικρογραφία I

4μ



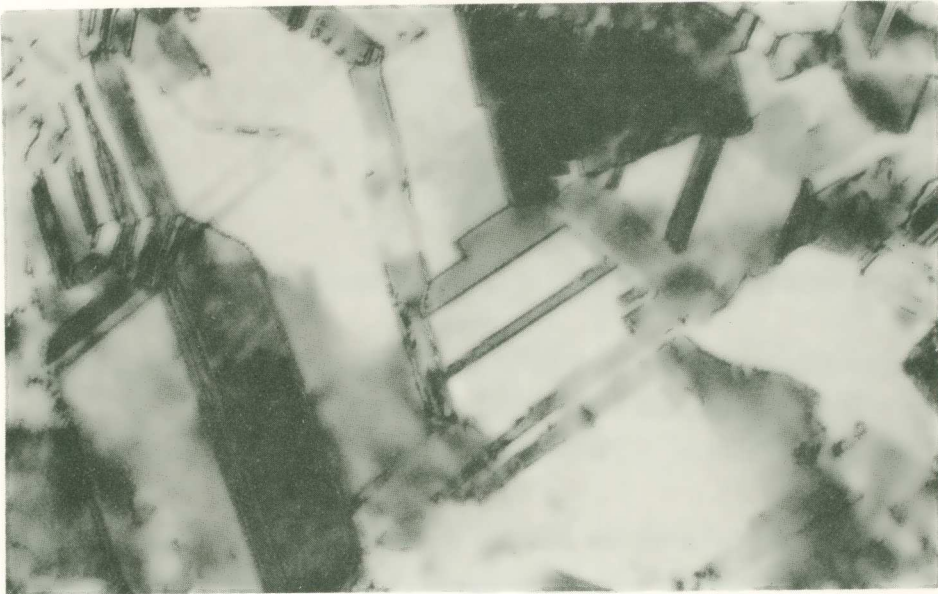
Μικρογραφία II

1μ



Μικρογραφία III

1μ



Μικρογραφία IV

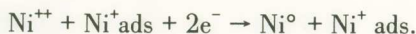
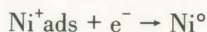
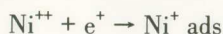
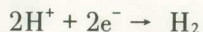
1μ

τρία δὲν ἔχει παρατηρηθεῖ στὴν περιοχὴ [110]^B τῶν ἀποθεμάτων νικελίου ἀπὸ λουτρὸ τοῦ Watts. Φαίνεται ὅμως, ὅτι ἡ ἀπουσία χλωριούχων ἀνιόντων καὶ ἐνδεχομένως βορικοῦ ὀξέος ἐπιτρέπει τὴν ἐμφάνισή της καὶ σὲ ὑψηλὲς πυκνότητες ρεύματος.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

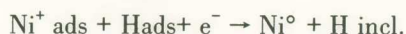
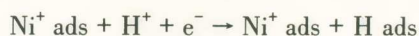
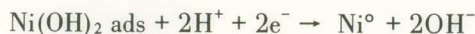
Ἡ μελέτη τοῦ διαγράμματος προσανατολισμῶν ἐπέτρεψε κατ' ἀρχὴν τὴ διαπίστωση ὅτι ὁ προσανατολισμὸς [211] δὲν ἐμφανίζεται σὲ ἀποθέματα, τὰ ὅποια παρασκευάζονται ἀπὸ λουτρὸ θεικοῦ νικελίου. Ἀντίθετα ὁ προσανατολισμὸς αὐτὸς καταλαμβάνει σημαντικὸ μέρος τοῦ διαγράμματος προσανατολισμῶν τῶν ἀποθεμάτων, τὰ ὅποια παρασκευάζονται ἀπὸ λουτρὸ τοῦ Watts, καὶ ἡ περιοχὴ αὐτὴ ἐπεκτείνεται θεαματικὰ γιὰ ἀποθέματα, τὰ ὅποια παρασκευάζονται ἀπὸ λουτρὸ χλωριούχο νικελίου.

Ἡ ἐμφάνιση τοῦ προσανατολισμοῦ [211] ἔχει ἀποδοθεῖ στὴν παρουσία στὴν περιοχὴ τῆς καθόδου κολλοειδοῦς ὑδροξειδίου τοῦ νικελίου [5, 12]. Εἶναι ὅμως φανερό ὅτι ἡ παρουσία τοῦ προσανατολισμοῦ αὐτοῦ πρέπει νὰ συνδεθεῖ ἄμεσα ἢ ἔμμεσα μὲ τὴν παρουσία χλωριούχων ἀνιόντων στὸ ἠλεκτρολυτικὸ λουτρό. Πράγματι ἡ M. Jousselein προτείνει τὸν παρακάτω μηχανισμό γιὰ τὴν ἀναγωγὴ τῶν ἰόντων νικελίου [20].



ΛΟΥΤΡΟ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

ΛΟΥΤΡΟ ΘΕΙΚΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

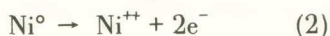
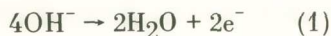


Διαπιστώνεται δηλαδή ὅτι σὲ θεικὰ διαλύματα δὲν σχηματίζεται ὑδροξείδιο τοῦ νικελίου καὶ ἐπομένως ἡ ἀποψη πού ἔχει ἤδη διατυπωθεῖ ὅτι ὁ προσανατολισμὸς [211] ὀφείλεται στὴν παρουσία κολλοειδοῦς $\text{Ni}(\text{OH})_2$ φαίνεται νὰ ἐπιβεβαιώνεται [5].

Έξ άλλου κατά την ηλεκτρόλυση θεικῶν διαλυμάτων δὲν ἐμφανίζεται αὐξηση τοῦ PH τοῦ διαλύματος, ὅπως συμβαίνει σὲ χλωριούχα διαλύματα, ἀλλὰ ἀντιθέτως μείωση. Τὸ γεγονός αὐτὸ εἶναι ἕνας ἐπιπλέον παράγοντας πού θὰ ἀπέτρεπε τὴν καταβύθιση τοῦ Ni(OH)₂. Ἐπίσης ἡ ἀπουσία Ni(OH)₂ ἐπιβεβαιώνεται καὶ ἀπὸ τὸν περιορισμὸ τῶν ὀλισθώσεων — dislocations — γιὰ ἀποθέματα τὰ ὁποῖα παράγονται ἀπὸ καθαρὰ διαλύματα θεικοῦ νικελίου. Ἀντίθετα, ἡ ἐπέκταση τοῦ προσανατολισμοῦ κατὰ τὸν ἄξονα [210] μπορεῖ εὐκόλα νὰ ἀποδοθεῖ στὸ σχηματισμὸ μοριακοῦ ὕδρογόνου ὁ ὁποῖος εὐνοεῖται τόσο ἀπὸ τὸ μηχανισμὸ ἀναγωγῆς τῶν κατιόντων νικελίου, ὅπως ἀναφέρεται παραπάνω, ὅσο καὶ ἀπὸ τὴ συνεχῆ μείωση τοῦ PH τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν ηλεκτρόλυση.

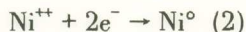
Στὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 4 φαίνεται ὅτι ἡ ἀπόθεση ἀρχίζει σὲ πυκνότητες ρεύματος σημαντικὰ μεγαλύτερες ἀπὸ ὅτι σὲ διαλύματα πού περιέχουν χλωριούχα ἀνιόντα. Ἀπὸ τὰ διαγράμματα τῶν σχημάτων 6 καὶ 7 φαίνεται ὅτι ἡ ἀπόδοση τοῦ ρεύματος εἶναι χαμηλότερη σὲ σύγκριση μὲ ἐκείνη πού παρατηρεῖται σὲ διαλύματα Watts. Οἱ παρατηρήσεις αὐτὲς ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ παρουσία χλωριούχων ἀνιόντων ἐνεργοποιεῖ τὰ ἰόντα νικελίου. Ἡ ἐνεργοποίηση αὐτὴ ἀποδίδεται στὸ γεγονός ὅτι τὰ χλωριούχα ἀνιόντα μποροῦν νὰ συμμετάσχουν στὸ περιβάλλον τῶν κατιόντων νικελίου μὲ τὴ μορφή συμπλόκων ἰόντων τοῦ τύπου [Ni(H₂O)₅ Cl]⁺, καὶ ἡ αὐξηση τῆς ἀσυμμετρίας τοῦ ἰόντος αὐξάνει τὴν ταχύτητα ἀνταλλαγῆς τῶν ἠλεκτρονίων [22, 23, 24].

Τέλος παρατηρεῖται γιὰ διαλύματα μὲ PH μεγαλύτερο τοῦ 2 σημαντικὴ μείωση τοῦ PH τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν ηλεκτρόλυση σὲ ἀντίθεση μὲ τὴν αὐξηση τοῦ PH τῶν διαλυμάτων, ἡ ὁποῖα παρατηρεῖται σὲ διαλύματα τὰ ὁποῖα περιέχουν χλωριούχα ἀνιόντα. Πράγματι, ὁ μηχανισμὸς τὸν ὁποῖο προτείνει ἡ M. Jousselein συνεπάγεται τὴν παραγωγή OH⁻ μόνο κατὰ τὴν ἀπόθεση νικελίου ἀπὸ διαλύματα πού περιέχουν χλωριούχα ἀνιόντα. Ἐπίσης ἡ ἀπουσία χλωριούχων ἐπιτρέπει τὴ μερικὴ παθητικοποίηση τῆς ἀνόδου [25] μὲ ἀποτέλεσμα ἀπὸ τὶς δυὸ παρακάτω ἀντιδράσεις οἱ ὁποῖες συμβαίνουν στὴν ἄνοδο



νὰ εὐνοεῖται σημαντικὰ ἡ (1) καὶ ἐπομένως νὰ καταναλώνονται περισσότερα ἀνιόντα OH⁻. Ἀντίθετα γιὰ διαλύματα μὲ PH μικρότερο τοῦ 2 ἡ ἄνοδος δὲν παθητικοποιεῖται καὶ ἐπομένως δὲν παρατηρεῖται σημαντικὴ μεταβολὴ τοῦ PH τοῦ διαλύματος. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν αὐξηση τῆς μεταβολῆς τοῦ PH τοῦ διαλύματος ὅταν

αυξάνεται ή πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης αυτή πρέπει να συνδεθεί με την αύξηση της απόδοσης του ρεύματος που σημαίνει ότι από τις δύο αναγωγικές αντιδράσεις που εκδηλώνονται στην κάθοδο:



εύνοείται η (2) και επομένως περιορίζεται συνεχώς η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου.

Συνοψίζοντας, η έργασία αυτή επέτρεψε την μελέτη της δομής των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων που αποτίθενται από διαλύματα NiSO_4 και έπιβεβαίωσε την άποψη ότι ο σχηματισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών όφείλεται στην έντονη παρεμπόδιση την όποία άσκουν τα χημικά είδη που κάθε φορά προσροφόνται στην κάθοδο.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *Journal of applied electrochemistry*, 9 (1979), 233-242.
2. S. Nakahara and E. C. Felder, *Journal Electroanalytical Science and Technology*.
3. A.K.N. Reddy and S.R. Pajagopalan, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 6 (1963) 141, 153, 159.
4. J. Amblard, M. Froment, et N. Spyrellis, *Surface Technology*, 5 (1977), 205.
5. J. Amblard, *Thèse d'Etat*, Paris (1976).
6. R. Glocker and E. Kaupp, *Z. Phys.* 24 (1924), 121-139.
7. R.M. Bozorth, *Phys. Rev.* 26 (1925), 390-400.
8. B.C. Banerjee and A. Goswami, *Journal of Electrochemical Society*. p.p. 590-592, No 7, 1959.
9. B.C. Banerjee and A. Goswami, *Structure of Electrodeposited Nickel*, Vol. 106, No 1, pp. 20-23.
10. I. Epelboin, M. Froment and G. Maurin, *Plating*, 56 (1969), 1356.
11. G. Maurin, *Oberfläche-Surface*, 11 (1970) 297-309, 12 (1971) 8, 24, 47, 54.
12. N.S. Spyrellis, *Thèse d'Etat*, Paris 1982.
13. M. Jousselein and R. Wiart, *Proceedings of the Symposium on Electrocrystallization*. The Electrochemical Society 81-6 (1981) 111.
14. I. Epelboin, M. Jousselein and R. Wiart, *Journal Electroanalytical Chemistry* 119 (1981) pp. 61-71.

15. E. Chassaing, M. Jousselein and R. Wiart, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 157 (1983) pp. 75-88.
16. I. Epelboin, M. Jousselein and R. Wiart, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 101 (1979) pp. 281.
17. I. Amblard, M. Froment and G. Maurin, *Electrodeposition Surface Treatment*, 2 (1974) 205.
18. N.S. Spyrellis, Thèse 3e cycle, Paris 1974.
19. A.P. Dzhyune, Yu. Yu. Matulis et F.K. Aeinikoy, *Proc. of the 10th Lithuanian conf. of Electrochem.* (1968) p. 22.
20. M. Jousselein, Thesis 3e cycle, Paris 1981.
21. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis and E. Trevisansoutheyrand, *Electrochimica Acta*, Vol. 28, No 7, pp. 909-915, 1983.
22. J. Chevalet et V. Zutic, *Electroanalytical Chemistry*, 44 (1973), 411.
23. E.H. Lyons Jr, *Journal Electrochemical Society*, 101 (1954), 363, 376.
24. R. Piontelli, *Electrochimica Metallorum*, 1 (1966), 5.
25. M. Zamin et M.B. Ives, *Corrosion*, 29 (1973), 319.

SUMMARY

Study on the structure of nickel electrolytic deposits from an all sulfate bath

The structure on the electrolytic deposits of metals has shown that these are polycrystalline and oriented. That is, the crystallites of the deposits have a tendency to arrange in such a manner so that they will have an oriented crystallographic axis [hkl] perpendicular to the plane of deposition. The orientation of the crystallites is dependent on electrolysis factors, such as the composition of the electrolytic bath, the temperature, the pH_{sol} of the solution, the current density (j), the stirring conditions and the presence of unsaturated organic additives.

Especially for nickel, all studies so far, have been concerned mainly with deposits which are deposited from the watts composite electrolytic bath ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3). When the deposition is made from a Watts bath and the pH of the solution and the current density are varied, there appear the orientations [100], [110], [210] and [211], where every orientation is also characterized by the particular internal structure of the crystallites.

On our efforts to elucidate on the mechanism of the electrocrystallization of nickel, we studied the orientation of the deposits deposited from the simplest bath of

nickel sulfate ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,22 M). The deposition was made on a rotating electrode (1200 RPM^{-1}) at a constant temperature of 50°C and a diagram of the preferred orientation as a function of the pH_{sol} and the current density was drawn. On this diagram of the orientations the area of deposition is divided in five sections where the nickel compact deposits are oriented with the axes [110], [100] and [210]. The determination of the preferred orientation of the crystallites was made by X-ray diffraction diagrams. During the period of deposition the pH of the electrolytic bath ranged from 0 to 5,8 and the current density (j) flowing through the cell ranged between the values of 0,2 and 200 A dm^{-2} .

The limits of the pH_{sol} and the current density in which the preparation of solid nickel deposits is possible were also determined. It was found that it is not possible to prepare compact deposits for a pH_{sol} higher than 5.8. Towards the area of acidic solutions there was no lower pH_{sol} limit determined and it seems that nickel deposits are compact even at a $\text{pH} = 0$. As far as the lower limits towards the area of small current densities are concerned the phenomenon is especially complicated, since the higher limits of current densities remain practically stable.

During electrolysis there is no considerable change noted in the pH of the electrolytic bath for solutions with an initial pH smaller than 2. On the contrary, for the less acidic solutions, the electrodeposition is accompanied by a decrease of the pH of the solutions, a phenomenon that becomes increasingly more intense for solutions with a higher initial pH.

The efficiency of the electric current on the deposited metal is increased considerably with the increase of the solutions pH and the current density. There appears, however, a minimum value of current efficiency in the area of orientation with the axis [210] for all values of the solution pH where this orientation appears. Observation on a scanning (SEM) and transmission (TEM) electronic microscope allowed the description of the morphology of the surface and of the internal structure of the crystals of the deposit.

In this way, deposits oriented with the axis [100] consist of large well distinguished crystals with a diameter of 5μ , which are surrounded by a microcrystalline magma. The internal structure of these crystals is characterized by the presence of a series of oblique planes of twinning where the number of dislocations is extremely limited when compared with deposits from a watts bath.

The deposits oriented with the [110] axis, for high current densities, are microc-

rystalline and their internal structure is characterized by the presence of a series of parallel planes of twinning perpendicular to the plane of deposition. The characteristic feature for the [110] deposits is the appearance of a pentagonal pseudosymmetry that seems to be favored by the absence of Cl^- and possibly of H_3BO_3 from all sulfate electrolytic bath.