https://doi.org/10.62753/ctp.2004.17.9.9

Magdalena Popczyk[1], **Antoni Budniok**[2]
Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

CHARAKTERYSTYKA ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KOBALT I TLENEK NIKLU W AMORFICZNEJ OSNOWIE STOPOWEJ Ni-P

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO otrzymano w warunkach galwanostatycznych (j = 0,200 A cm^{-2}) w temperaturze 298 K. Dla celów porównawczych otrzymano również warstwę Ni-P, którą poddano identycznym badaniom jak pozostałe. Analiza składu fazowego otrzymanych warstw została przeprowadzona na dyfraktometrze Philips, a analiza składu chemicznego metodą atomowej absorpcji za pomocą spektrofotometru Perkin-Elmer. Mikroskop stereoskopowy i skaningowy oraz mikroanalizator rentgenowski, a także profilografometr Form Talysurf firmy Taylor Hobson zastosowano w celu scharakteryzowania powierzchni otrzymanych warstw.

Wszystkie otrzymane warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża. W odróżnieniu od gładkiej i błyszczącej warstwy Ni-P, warstwy kompozytowe Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO charakteryzują się matową i chropowatą powierzchnią, z widocznymi ziarnami zabudowanego proszku. Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+NiO+Co i Ni-Co--P+NiO są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy Ni-P (rys. rys. 1 i 2). Liniowa analiza rozmieszczenia niklu i kobaltu w warstwach kompozytowych Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO wykazała w pierwszym przypadku miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego tych pierwiastków, natomiast w drugim przypadku w miarę równomierną obecność tych pierwiastków w warstwie (rys. 3). Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P+NiO+Co wykazała obecność amorficz-nej struktury osnowy z zabudowanymi do niej cząstkami tlenku niklu i kobaltu (rys. 4b). Natomiast rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-Co-P+NiO wykazała budowę dwufazową. Ostre refleksy na dyfraktogramie świadczą o obecności krystalicznego tlenku niklu w amorficznej osnowie Ni-Co-P (rys. 4c). Wprowadzenie kobaltu poprzez elektrolityczne jego współosadzanie z postaci jonowej i proszku tlenku niklu do elektrolitycznej osnowy Ni-P powoduje otrzymanie warstwy o bardzo rozwiniętej, chropowatej powierzchni (Ni-Co-P+NiO). Tak otrzymana warstwa kompozytowa może być zastosowana jako materiał elektrodowy w elektrochemii, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru.

Słowa kluczowe: amorficzna osnowa niklowa, kobalt, tlenek niklu, warstwy kompozytowe

CHARACTERIZATION OF ELECTROLYTIC COMPOSITE LAYERS CONTAINING COBALT AND NICKEL OXIDE IN AMORPHOUS ALLOY MATRIX Ni-P

Electrodeposited Ni-P+NiO+Co and Ni-Co-P+NiO composite layers were obtained in the galvanostatic conditions (j = = 0.200 A cm^{-2}), at the temperature of 298 K. For comparison the Ni-P layer was also obtained and investigated in the same manner. The phase composition of the layers was performed using a Philips diffractometer and the chemical composition - by the atomic absorption method using a Perkin-Elmer spectrometer. Stereoscopic and scanning microscope, X-ray microanalyser and Form Talysurf - type profilograph were used for surface characterization of the layers.

All obtained layers, show good adhesion to the substrate. In contradistinction from smooth Ni-P layer, Ni-P+NiO+Co and Ni-Co-P+NiO composite layers to characterize of a mat and rough surface, with visible grains of embedded powder. The surfaces of Ni-P+NiO+Co and Ni-Co-P+NiO composite layers are more developed in comparision to Ni-P layer (Figs 1, 2). Linear analysis of distribution of nickel and cobalt in the Ni-P+NiO+Co and Ni-Co-P+NiO composite layers, show in the one case local differentiation of chemical composition of these elements and in the other case as far as uniformly presence of these elements in the layer (Fig. 3). XRD investigations for Ni-P+NiO+Co layer show presence of amorphous structure of Ni-P with particles of nickel oxide and cobalt embedded to the matrix (Fig. 4b). However, XRD investigations for Ni-Co-P+NiO layer show of two-phase structure. Sharp reflexes on the diffraction pattern prove about presence of crystalline nickel oxide in the amorphous Ni-Co-P matrix (Fig. 4c). Introduction of cobalt through electrolytic of codeposition with ionic form and powder of nickel oxide into electrolytic Ni-P matrix, causes of obtaining layer about very developed, rough surface (Ni-Co-P+NiO). This obtained composite layer maybe useful as electrode material in electrochemistry, particularly in the process of hydrogen electroevolution.

Key words: amorphous nickel matrix, cobalt, nickel oxide, composite layers

WSTĘP

Elektrochemiczne właściwości warstw niklowych, jak również stopów i warstw kompozytowych na osnowie niklu są powszechnie znane [1-4]. Ich szerokie zastosowanie jako powłok ochronnych czy materiałów elektrodowych wynika ze szczególnych właściwości niklu, który charakteryzuje się dobrą odpornością koro-

[1] dr, [2] prof. dr hab.

zyjną podczas pracy w agresywnych środowiskach, a także wysoką aktywnością katalityczną w wielu procesach elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru [5-9]. W celu poprawy właściwości eksploatacyjnych materiałów elektrodowych często stosuje stopy i kompozyty zamiast czystych składników, wprowadza się odpowiednie modyfikatory umożliwiające otrzymanie elektrod o bardzo rozwiniętej, porowatej powierzchni.

Elektrolityczne warstwy kompozytowe zawierające w amorficznej osnowie metalicznej dodatkowy składnik metalu i tlenek metalu stanowią w materiałoznawstwie bardzo interesującą grupę nowych materiałów. O szczególnych cechach tych materiałów decydują własności zarówno amorficznej osnowy, jak i własności dodatkowych składników. W niektórych przypadkach takie warstwy kompozytowe mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie jako materiały elektrodowe w elektrochemii, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych na osnowie amorficznego niklu, zawierających kobalt i tlenek niklu, oraz określenie ich struktury i właściwości. Kobalt był wprowadzany dwoma sposobami do amorficznej osnowy niklowej: poprzez elektrolityczne jego współosadzanie z postaci jonowej oraz poprzez elektrolityczne wbudowanie proszku kobaltu do osnowy niklowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W celu otrzymania warstw Ni-P sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: 28 g · dm^{-3} $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ + + 32 g · dm^{-3} $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ + 5 g · dm^{-3} NH_4Cl + + 9 g · dm^{-3} H_3BO_3 + 8 g · dm^{-3} CH_3COONa + 29 g × × dm^{-3} $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$.

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+ +NiO+Co sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: 28 g · dm^{-3} $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ + 32 g · dm^{-3} NaH_2PO_2 × × H_2O + 5 g · dm^{-3} NH_4Cl + 9 g · dm^{-3} H_3BO_3 + 8 g × × dm^{-3} CH_3COONa + 29 g · dm^{-3} $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ + + 100 g · dm^{-3} proszku NiO + 20 g · dm^{-3} proszku Co.

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-Co- -P+NiO sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: 28 g · dm^{-3} $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ + 84 g · dm^{-3} $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + + 32 g · dm^{-3} $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ + 5 g · dm^{-3} NH_4Cl + 9 g × × dm^{-3} H_3BO_3 + 8 g · dm^{-3} CH_3COONa + 29 g · dm^{-3} $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ + 100 g · dm^{-3} proszku NiO.

Do sporządzenia roztworów użyto odczynników o stopniu czystości „cz.d.a" oraz wody destylowanej. Ponieważ morfologia powierzchni warstw otrzymywanych elektrolitycznie zależy od warunków prądowych ich otrzymywania, wszystkie warstwy osadzano w identycznych warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądu j = 0,200 A cm^{-2} przez 30 minut. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszaniu mechanicznemu (150 obr/min) w celu utrzymania proszku w postaci zawiesiny. Temperatura pracy kąpieli wynosiła 298 K. Podłoże do elektroosadzania warstw stanowiła płytka miedziana o powierzchni geometrycznej równej 1 cm^2. Przygotowanie podłoża polegało na oczyszczeniu mechanicznym i trawieniu w roztworze HCl (1:1) przez 5 minut.

Otrzymane warstwy poddano charakterystyce morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ - 2T, wyposażonego w system do cyfrowej rejestracji obrazów, oraz za pomocą profilografometru Form Talysurf firmy Taylor Hobson, służącego do wyznaczania obrazu izometrycznego 3D powierzchni warstw oraz chropowatości na podstawie dwuwymiarowego profilu 2D badanych warstw.

Profile sygnałów pochodzących od niklu i kobaltu rejestrowano z pomocą mikroskopu skaningowego SEM JXA-50 A, z przystawką do mikroanalizatora rentgenowskiego JEOL typ JXA-50 A (25 kV) produkcji japońskiej. Obserwacje prowadzono przy powiększeniach 1000x.

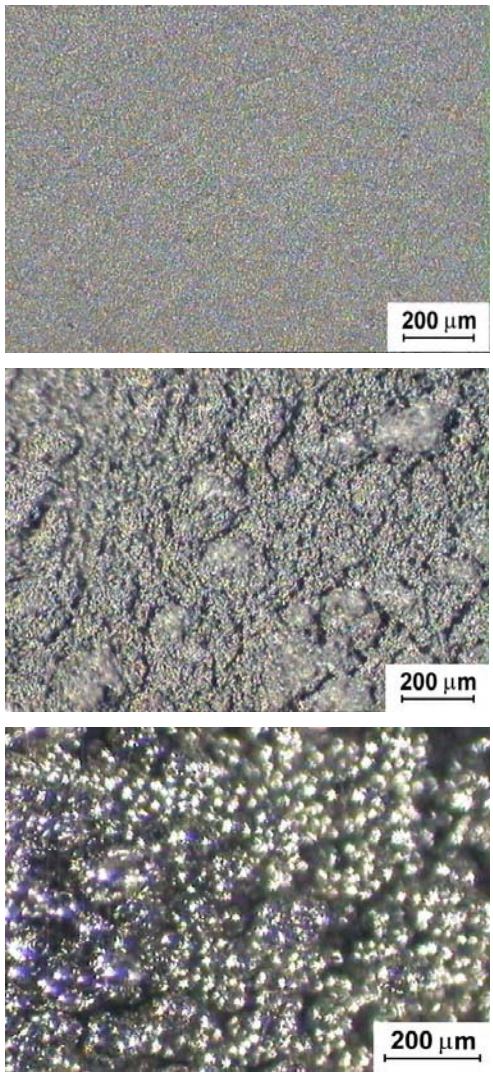
Badania strukturalne otrzymanych warstw przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy $Cu_{K\alpha}$. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kątowego $20 < 2\theta < < 90$. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart *ICDD*. Analizę ilościowego składu chemicznego prowadzono metodą atomowej absorpcji, stosując spektrofotometr firmy Perkin-Elmer. Przygotowanie próbek do tych oznaczeń polegało na roztworzeniu, dokonaniu odpowiednich rozcieńczeń i przeprowadzeniu oznaczenia.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wszystkie otrzymane warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża. W odróżnieniu od gładkiej i błyszczącej warstwy Ni-P, warstwy kompozytowe Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO charakteryzują się matową i chropowatą powierzchnią, z widocznymi ziarnami zabudowanego proszku. Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO (rys. 1b, c) są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy Ni-P (rys. 1a), która jest jednorodna, gładka, bez widocznych pęknięć.

Obraz izometryczny wycinka powierzchni warstw kompozytowych Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO wykazuje, że na powierzchni tych warstw występują liczne wzniesienia i wgłębienia o silnie zróżnicowanej wysokości, które świadczą o bardzo rozwiniętej powierzchni warstw, będącej efektem wprowadzenia do osnowy Ni-P dodatkowych składników - kobaltu i tlenku niklu (rys. 2b, c). Obraz izometryczny wycinka powierzchni war-

stwy stopowej Ni-P wykazuje, że jej powierzchnia jest równomierna i znacznie mniej rozwinięta niż w przypadku warstw kompozytowych Ni-P+NiO+Co i Ni-Co-P+NiO (rys. 2a). Maksymalna wysokość wzniesień na powierzchni warstwy kompozytowej Ni-Co-P+NiO wynosi 245 μm i jest znacznie większa niż dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co (55,4 μm) i warstwy stopowej Ni-P (8,51 μm). Miarą rozwinięcia powierzchni jest chropowatość, na podstawie której można scharakteryzować stan powierzchni. Dla warstwy Ni-P przyjmuje ona wartość 0,78 μm, dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co 5,90 μm, a dla warstwy kompozytowej Ni-Co-P+NiO osiąga wartość 20,99 μm. Świadczy to o tym, że modyfikując osnowę Ni-P dodatkowymi składnikami, uzyskuje się bardziej zróżnicowaną i rozwiniętą powierzchnię. Szczególnie jest to widoczne w przypadku warstwy kompozytowej Ni-Co-P+NiO.



Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw: a) Ni-P, b) Ni-P+NiO+Co, c) Ni-Co-P+NiO

Fig. 1. Surface morphology of layers: a) Ni-P, b) Ni-P+NiO+Co, c) Ni-Co-P+NiO

Przeprowadzona analiza chemiczna wykazała 80% zawartości niklu i 20% zawartości fosforu w warstwie stopowej Ni-P.

Warstwa kompozytowa Ni-P+NiO+Co zawiera 72% niklu, 11% fosforu, 7% tlenku niklu i 10% kobaltu. Analiza liniowego rozmieszczenia niklu i kobaltu przeprowadzona dla warstwy Ni-P+NiO+Co wykazała miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego tych pierwiastków, co wynika z ich zmiennego natężenia linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (rys. 3a). W miejscach, gdzie zabudowany został kobalt do warstwy, obserwuje się małą zawartość niklu, natomiast w obszarach, gdzie linia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wykazuje minimum natężenia dla kobaltu, obserwuje się maksimum zawartości niklu.

Warstwa Ni-Co-P+NiO zawiera: 44% niklu, 10% fos- foru, 8% tlenku niklu i 38% kobaltu. Analiza liniowego rozmieszczenia niklu i kobaltu przeprowadzona dla war- stwy kompozytowej Ni-Co-P+NiO wykazała w przeciwieństwie do warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co w miarę równomierną obecność tych pierwiastków w warstwie (rys. 3b), co oznacza, że w procesie elektroosadzania oba pierwiastki metaliczne w tym samym stopniu biorą udział w procesie powstawania warstwy.

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P wykazała jej amorficzność, czego dowodem jest obecność na dyfraktogramie szerokiego refleksu pochodzącego od amorficznego niklu (rys. 4a).

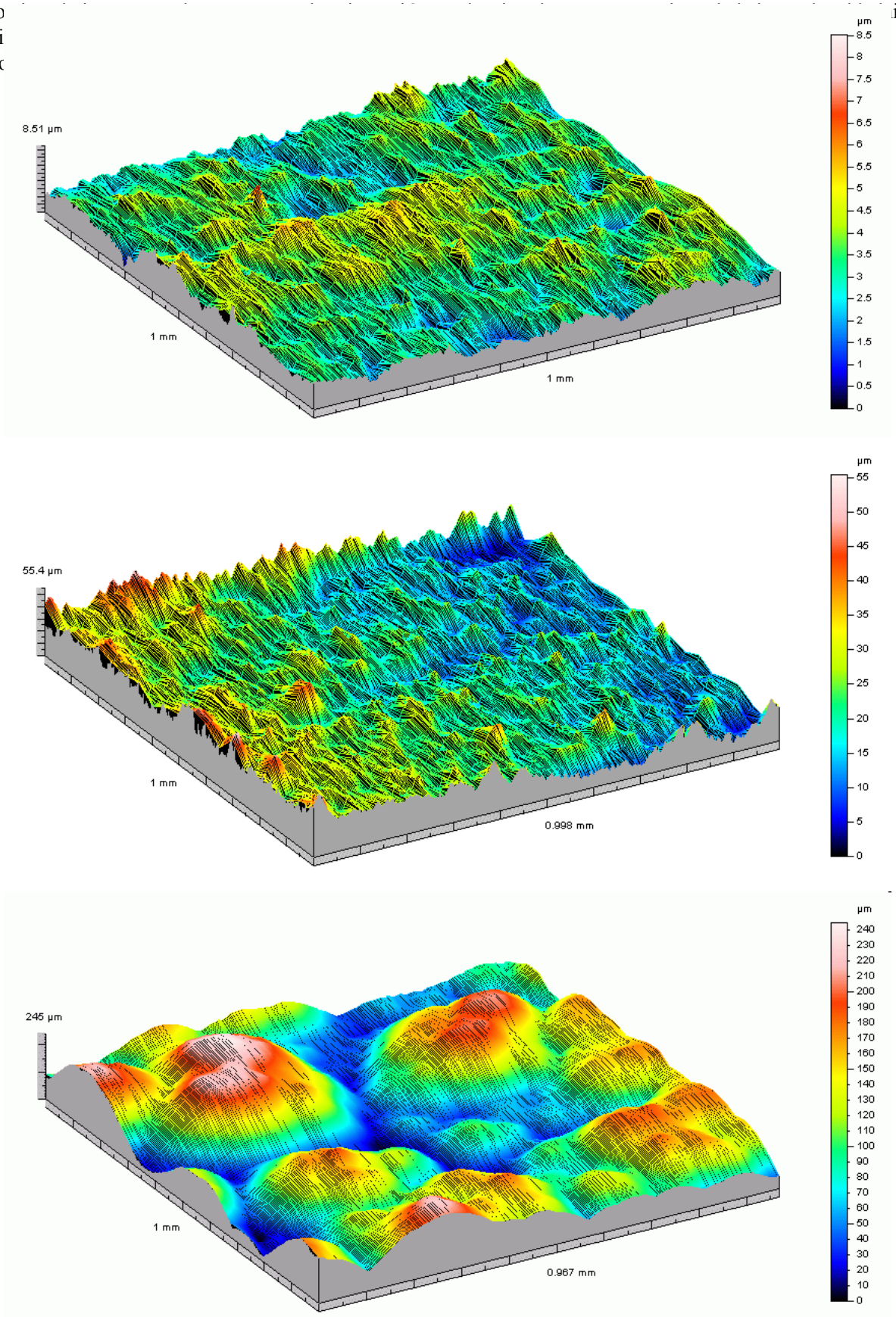
Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P+NiO+Co wykazała obecność amorficznej struktury osnowy, z zabudowanymi do niej cząstkami tlenku niklu i kobaltu (rys. 4b). Oznacza to, że ziarna proszku tlenku niklu i kobaltu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwa ta posiada budowę kompozytową.

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-Co-P+NiO wykazała budowę dwufazową. Ostre refleksy na dyfraktogramie świadczą o obecności krystalicznego tlenku niklu w amorficznej osnowie Ni-Co-P (rys. 4c). Oznacza to, że ziarna proszku tlenku niklu zostały wbudowane do amorficznej osnowy w procesie jej tworzenia i warstwa ta posiada również budowę kompozytową.

WNIOSKI

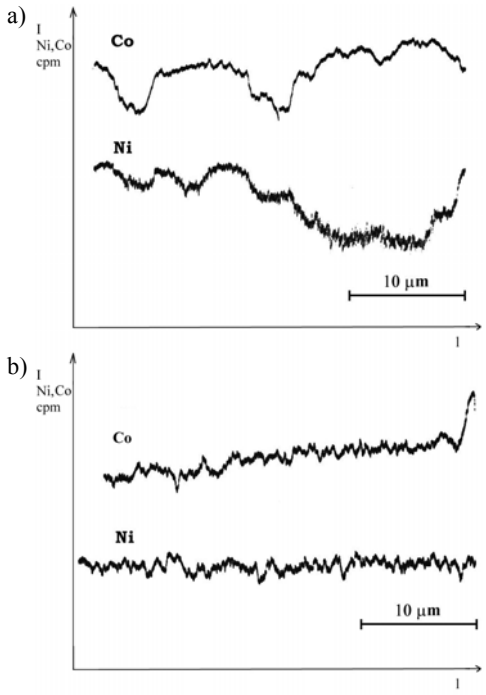
W wyniku współosadzania jonów niklowych, proszku tlenku niklu i proszku kobaltu można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą tlenek niklu i kobalt jako składniki kompozytu (Ni-P+NiO+Co). Podobnie w wyniku współosadzania jonów niklowych i kobaltowych oraz proszku tlenku niklu można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą tlenek niklu jako składnik kompozytu (Ni-Co-P+NiO).

Po ików,
+Co i
niu dc



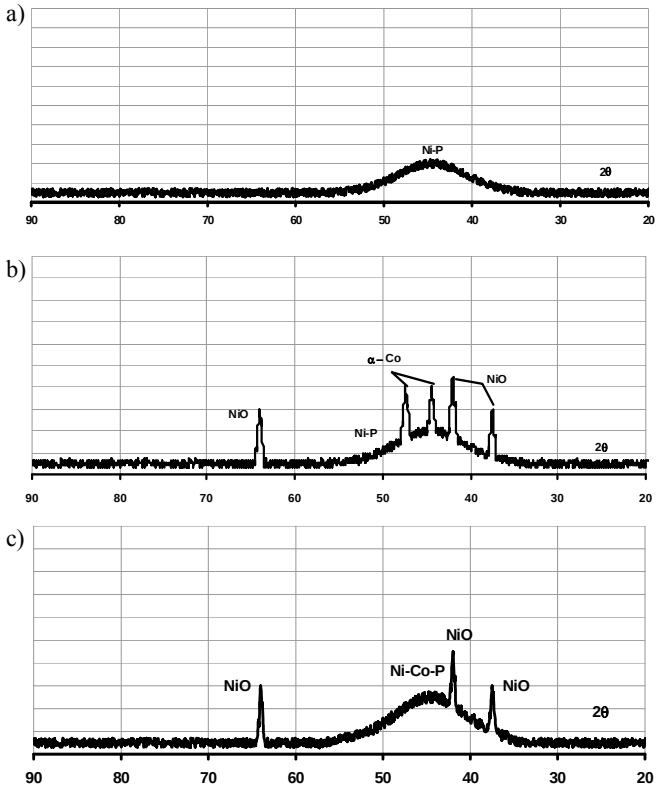
Rys. 2. Obraz izometryczny 3D warstw: a) Ni-P, b) Ni-P+NiO+Co, c) Ni-Co-P+NiO

Fig. 2. Isometric image 3D of layers: a) Ni-P, b) Ni-P+NiO+Co, c) Ni-Co-P+NiO



Rys. 3. Analiza liniowa rozmieszczenia niklu i kobaltu w warstwach kompozytowych: a) Ni-P+NiO+Co, b) Ni-Co-P+NiO

Fig. 3. Linear analysis of distribution of nickel and cobalt in the composite layers: a) Ni-P+NiO+Co, b) Ni-Co-P+NiO



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski warstw: a) Ni-P, b) Ni-Co-P+NiO, c) Ni-P+NiO+Co

Fig. 4. X-ray diffraction pattern for the layers: a) Ni-P, b) Ni-Co-P+NiO, c) Ni-P+NiO+Co

Wprowadzenie kobaltu poprzez elektrolityczne jego współosadzanie z postaci jonowej i proszku tlenku niklu do elektrolitycznej osnowy Ni-P powoduje otrzymanie warstwy o bardzo rozwiniętej, chropowatej powierzchni (Ni-Co-P+NiO). Tak uzyskana warstwa kompozytowa może być zastosowana jako materiał elektrodowy w elektrochemii, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru.

Praca była finansowana ze środków Badań Statutowych BS/IFM/220/03.

LITERATURA

[1] Karimi-Shervedani R., Lasia A., J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 511.
[2] Popczyk M., Budniok A., Arch. Nauki o Mater. 1998, 19, 9.
[3] Paseka I., Velicka J., Electrochim. Acta 1997, 42, 237.
[4] Popczyk M., Bajdur W., Galvanotechnik 1999, 3(90), 662.
[5] Budniok A., Łosiewicz B., Popczyk M., Serek A., The Electrochemical Society, Toronto 2000, 1209.
[6] Popczyk M., Budniok A., Arch. Nauki o Mater. 2001, 22, 261.
[7] Karimi-Shervedani R., Lasia A., J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 2219.
[8] Popczyk M., Budniok A., International Conference Materiais 2001, University of Coimbra, Portugal 2001, A236.
[9] Karimi-Shervedani R., Lasia A., J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 2652.

Recenzent
Gabriel Rokicki