

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت اطلاعات آران علمی ایران  
تیمپیدواران

دانشگاه الزهراء  
دانشکده علوم

۱۳۸۰ / ۷ / ۲۰

پایان نامه  
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
رشته شیمی تجزیه

عنوان

کاربرد روش ولتامتری در بررسی نقش مواد افزودنی در  
حمامهای الکترولیتی نیکل

013755

استاد راهنما  
دکتر زهره مدرس تهرانی

استاد مشاور  
دکتر ژيلا آزاد

وزارت اطلاعات آران علمی ایران  
تیمپیدواران

دانشجو  
آذر سعدی

۳۹۷۰۰

تیر ۱۳۸۰

تقدیم به پدر بزرگوارم ، همان دریای پهناور  
افقهای سرخ قلبم که در عین عطوفت و آسمانی  
بودن ، در غروب دل‌انگیز جانم رنگی خونین دارد.

تقدیم به بانوی اقلیم عشق که با نوای  
اهورائیش مرا در پس کوچه‌های عطوفت سوق داد،  
مادر مهربانم که در جای جای دل کویریم نور محبت  
و تخم عشق را بنیان نهاد.

تقدیم به همسر مهربانم

همسفری وفادار ، یاری مشفق و دوستی عزیز که  
محیطی با ترنم بادهای بهاری بهمراه لبخندی صمیمانه از  
باغستان گل سرخ برایم مهیا نمود و در تمام مراحل  
زندگی و فراز و نشیب آن دوشادوش من با مشکلات  
مبارزه نمود و در همه حال همچون پشتیبانی برای من  
باقی ماند.

تقدیم به پرستوی نوپای هستی‌ام، ملیکا

ستاره نقره‌فام صفحه گسترده ضمیرم که سپهرش  
بدون فروغ معصومانه او به سیاهی اعماق دریای بیکران  
همسانی می‌کند.

نرگس شبانه‌ام که با چشمانی بیدار مرا در همه حال  
یاری نمود.

## چکیده

استفاده از روشهای مدرن الکتروشیمی در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی و صنعتی گسترش زیادی کسب نموده است و در بعضی کاربردها، حتی یگانه تکنیک قابل استفاده بشمار می‌رود. در اهدافی که جنبه‌های حفاظتی، بهبود خواص مکانیکی و تزئین سطوح دارند، این روشها جایگاه ویژه‌ای را دارا هستند. نیکل یکی از فلزاتی است که بصورت محلولهای الکتrolیتی تحت فرمولهای مختلف تهیه و استفاده می‌شود. در این پروژه تاثیر حضور مواد افزودنی را که در ترسیب الکتrolیتی نیکل کاربرد متداول دارند مورد تحقیق و بررسی قرار دادیم. ابتدا رفتار الکتروشیمیایی هر یک از این مواد را بطور جداگانه و مستقل به روشهای CV و DPP بررسی نمودیم، سپس تاثیر حضور هر یک را بر رفتار الکتروشیمیایی  $Ni^{2+}$  در یکی از مشهورترین حمامهای ترسیب الکتrolیتی نیکل یعنی حمام واتس، دنبال نمودیم. بدیهی است که در آغاز این تحقیقات خصوصیات الکتروشیمیایی یونهای  $Ni^{2+}$  را به روشهای CV، DPP و ASV مورد بررسی قرار دادیم.

بطور کلی این نتایج نشان می‌دهند که سیستم  $Ni / Ni^{2+}$  در حمام واتس یک سیستم آهسته است ( $E_{pc} = -1.0 \text{ volt}$ ) و سنجش یونهای  $Ni^{2+}$  بطریق رسم منحنیهای کالیبراسیون افزایش استاندارد به روشهای CV، DPP و ASV عملی گردید. بررسیهای انجام یافته نشان می‌دهد که در بین مواد افزودنی، ماده کفی الکترواکتیو نبوده ولی نرم کننده ( $E_{pc} = -1.85 \text{ volt}$ )، تصفیه کننده ( $E_{pc} = -1.56 \text{ volt}$ ) و براق کننده ( $E_{pc} = -1.44 \text{ volt}$ ) الکترواکتیو هستند و سیستمهای آنها نیز آهسته می‌باشد. البته کاهش همه آنها بعد از کاهش  $Ni^{2+}$  می‌باشد. نرم کننده و

تصفیه کننده تأثیری بر رفتار الکتروشیمیایی نیکل ندارند اما با افزایش غلظت براق کننده، فاصله بین پتانسیلهای پیک کاهش یونهای  $Ni^{2+}$  و ماده براق کننده رو به کاهش می‌رود و پیک کاهش نیکل بسمت پتانسیلهای منفی‌تر جابجا می‌شود. جالب توجه است که یادآور شویم اگر چه ماده کفی الکترواکتیو نیست ولی بر رفتار الکتروشیمیایی نیکل مؤثر است و پیک کاهش آنرا بسمت پتانسیلهای منفی‌تر (-0.3 volt) جابجا می‌کند اما همچنان فاصله بین پتانسیلهای پیک کاهش یونهای  $Ni^{2+}$  و اسید بوریک زیاد بوده و تأثیر سوئی بر خواص رسوبات الکتrolیتی ندارد و مشکل شکنندگی هیدروژنی پیش نمی‌آید.

# فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل یک- مقدمه
۱	۱-۱- پوشش دهی به فلزات
۲	۲-۱- ترسیبهای الکترولیتی
۳	۱-۲-۱- اصول کلی
۷	۲-۲-۱- ماهیت الکترولیت در حمامهای ترسیب الکترولیتی
۱۱	۳-۲-۱- دامنه کاربرد انواع آبکاری
۱۲	۴-۲-۱- کاربردهای آبکاری در صنایع الکترونی
۱۴	۵-۲-۱- اصول عملی ترسیبهای الکترولیتی
۱۵	۶-۲-۱- فرآیندهای آماده سازی سطح
۱۶	۷-۲-۱- مزایا و معایب ترسیبهای الکترولیتی
۱۹	فصل دو- ترسیب الکترولیتی (آبکاری) نیکل
۲۰	۱-۲- مفاهیم کلی
۲۰	۲-۲- توزیع فلزی
۲۲	۳-۲- حمامهای آبکاری مورد استفاده در پوشش دهی تزئینی نیکل
۳۱	۴-۲- پوششهای نیکل برای مقاصد مهندسی
۳۳	۵-۲- الکتروفورمینگ نیکل
۳۳	۶-۲- کنترل کیفیت

۳۵ ۷-۲- بهبود قدرت انتقال و نشست محلولهای الکترولیتی نیکل

۳۷ فصل سه- روشهای تجزیه‌ای

۳۹ ۱-۳- روشهای حجم سنجی

۳۹ ۲-۳- روشهای وزن سنجی

۴۰ ۳-۳- روشهای دستگاهی

۴۱ ۱-۳-۳- روشهای اسپکتروسکوپی

۴۲ ۱-۱-۳-۳- فتومتر شعله

۴۳ ۲-۱-۳-۳- اسپکترومتری نشر

۴۳ ۳-۱-۳-۳- فلورسانس X-ray

۴۴ ۴-۱-۳-۳- اسپکترومتری جرمی

۴۴ ۵-۱-۳-۳- پلاسمای کوپل شده القایی

۴۵ ۲-۳-۳- روشهای فتومتر

۴۶ ۱-۲-۳-۳- اسپکتروفتومتر و رنگ سنجی

۴۷ ۲-۲-۳-۳- جذب اتمی

۴۹ ۳-۳-۳- روشهای کروماتوگرافی

۴۹ ۴-۳-۳- روشهای الکتروتجزیه‌ای

۵۰ ۱-۴-۳-۳- پتانسیومتر

۵۱ ۲-۴-۳-۳- هدایت سنجی

۵۱ ۳-۴-۳-۳- الکترو وزن سنجی

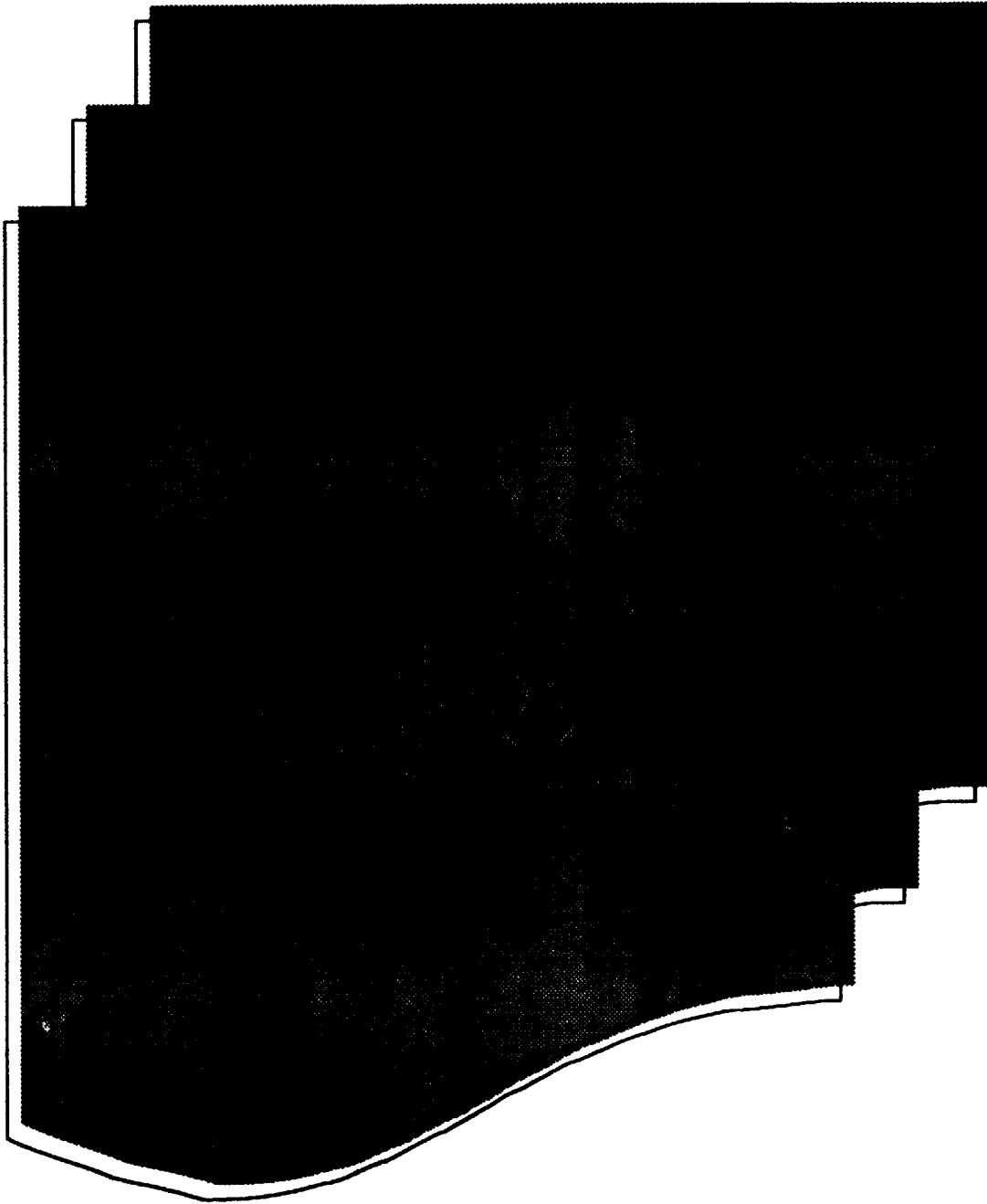
۵۱ ۴-۴-۳-۳- ولتامتری و پلاروگرافی

۶۱ فصل چهار- مطالعات تجربی



۶۱	۱-۴-۱- دستگاهها
۶۱	۱-۱-۴- توضیح مختصر در مورد دستگاه پلاروگراف
۶۴	۲-۴- مواد شیمیایی
۶۵	۳-۴- اندازه گیری نیکل به روشهای گوناگون
۶۵	۱-۳-۴- روش وزنی
۶۶	۲-۳-۴- روش اسپکتروفتومتری مرئی
۶۸	۳-۳-۴- روش حجم سنجی با EDTA
۶۹	۴-۳-۴- روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی
۷۱	۵-۳-۴- روشهای ولتامتری: CV، DPP و ASV
۷۹	۴-۴- بررسی تاثیر حضور مواد افزودنی در رفتار الکتروشیمیایی $Ni^{2+}$ در حمام واتس
۸۰	۱-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ماده افزودنی براقی
۱۲۸	۲-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ماده افزودنی تصفیه کننده
۱۴۳	۳-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ماده افزودنی نرم کننده
۱۵۵	۴-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ماده افزودنی کفی
	۵-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی مخلوط افزودنیها و تاثیر حضور آنها بر رفتار
۱۶۹	الکتروشیمیایی $Ni^{2+}$
۱۸۳	۶-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی اسید بوریک

مراجع



## مقدمه

### ۱-۱- پوشش دهی به فلزات (Metal Finishing)

پوشش دهی به فلزات عنوانی است مشتمل بر تعدادی فرایند که با هدف بهبود خواص سطح یک فلز صورت میگیرد نظیر ترسیب یک لایه از فلز یا یک پلیمر و یا یک لایه اکسید هدف اولیه در کلیه انواع پوشش دهی به سطح فلزات، تمایل به تغییر ظاهر سطوح فلزی بوده است. اما اهمیت این هدف که بیشتر جنبه تزئینی داشته، در جهان مدرن امروزی تقلیل یافته است، و امروزه توجه به سطح با هدف اعمال روشهایی است که به منظور بهبود خواص سطح فلز، عمدتاً با هدف افزایش مقاومت سطوح از لحاظ خوردگی، بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فلز (نظیر هدایت الکتریکی، مقاومت در برابر گرما، سایش، روان سازی و لحیم کاری) صورت می پذیرد تا آنکه با پوشش دهی به سطح فلز خواه توسط یک فلز دیگر، خواه توسط یک ماده پلیمری، خواص دلخواه برای سطح ایجاد گردد (۱).

عمده ترین تکنیکهای پوشش دهی به فلزات عبارتند از :

(۱) تکنیکهای ترسیب الکترولیتی فلزات، آلیاژها و کمپوزیتها (Electroplating) (۱۱-۲)

- ۲ پوشش‌دهی‌های شیمیایی اتوکاتالیزوری فلزات و آلیاژها (Electroless) (۲۱-۱۲)
- ۳ پوشش‌دهی‌های غوطه‌وری (Immersion Plating) (۲۶-۲۲)
- ۴ پوشش‌های تبدیلی در سطح فلز به منظور ایجاد خواص جدید نظیر تکنیک‌های آنودایزینگ (۳۷-۲۷)، کروماته‌کردن (۴۶-۳۸)، فسفات‌کردن (۴۹-۴۷)
- ۵ رنگ آمیزی‌های الکتروفورتیک (۵۱، ۵۰)
- ۶ پوشش‌های خلاء (Vacuum Coating) نظیر ترسیب فیزیکی فاز بخار (PVD) (۵۷-۵۲)، ترسیب شیمیایی فاز بخار (CVD) (۶۰-۵۸)
- ۷ پوشش‌دهی جرمی (Mass Finishing) (۶۶-۶۱)
- ۸ پوشش‌های غوطه‌وری گرم (Hot-Dip) (۷۲-۶۷)

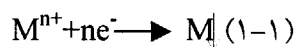
## ۲-۱- ترسیب‌های الکترولیتی (Electroplating)

پوشش‌دهی‌های الکترولیتی، دارای کاربرد گسترده‌ای بوده و از تکنولوژی‌های متنوع برخوردار می‌باشد. هدف از ترسیب‌های الکترولیتی، تهیه رسوباتی چسبنده در سطح جسم مورد پوشش است، ضمن اینکه از خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی مورد نظر نیز برخوردار باشد. بعلاوه نباید تصور داشت که رسوبات فلزی بدست‌آمده در کلیه شرایط، خواص از پیش تعیین‌شده مشابهی از خود نشان خواهند داد. در حقیقت با تغییر شرایط ترسیب‌های الکترولیتی می‌توان خواص مکانیکی و فیزیکی فلزی که سطح را پوشش می‌دهد تغییر داد. بنابر این نباید توقع داشت که در پوشش‌دهی‌های الکترولیتی یک فلز با خواص مکانیکی مختلف، ارائه تنها یک فرمول برای شرایط عملی از قبیل نوع محلول الکترولیت، شدت جریان، دما و... کافی باشد. محلول‌های الکترولیت که جهت ترسیب‌های الکترولیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید برای مدت طولانی پایدار باشند تا اینکه رسوبات فلزی حاصل دارای خواص یکسان باشند

بعلاوه لازم است که رسوبات فلزی به آسانی با تغییر اندک شرایط عمل از جمله تغییر غلظت محلول الکترولیت و شدت جریان، مرغوبیت خود را از دست ندهند. علاوه بر این بهتر است که محلولهای الکترولیت نیز در ازای استفاده مداوم جهت آبکاری و یا در برابر اشتباهات جزئی عملی، تغییر خاصیت پیدا نکنند.

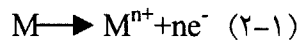
### ۱-۲-۱- اصول کلی

ترسیب الکترولیتی فلزات، عبارت از ترسیب یک لایه از فلز در یک سطح هادی می‌باشد و لذا شیء مورد پوشش را کاتد قرار می‌دهند. در محلول الکترولیت، یونهای فلزی مورد نظر وجود دارند که در ساده‌ترین مکانیسم، موافق با واکنش زیر در سطح کاتد کاهش می‌یابند.



یونهای  $M^{n+}$  ممکن است بصورت ساده و یا هیدراته نظیر یونهای  $Cu^{2+}$  و یا بصورت یک یون کمپلکس نظیر یونهای  $[Au(CN)_2]$  در محلول موجود باشند.

در صورت امکان ترجیح داده می‌شود که در آند، انحلال آندی فلز  $M$  صورت پذیرد، نظیر



تا آنکه شرایط الکترولیز از لحاظ ثابت باقی ماندن غلظت یونهای فلزی در محلول الکترولیت، به شرط برابری بهره واکنشهای کاتدی و آندی رعایت گردد. در بعضی موارد بناچار یونهای فلزی مصرفی را بصورت نمک جامد انتخاب می‌کنند و علیهذا یک آند تاثیرناپذیر بکار می‌برند (۷۳). در اینصورت واکنش آندی عمدتاً عبارت از آزادسازی اکسیژن می‌باشد. انتخاب آندهای بی‌اثر، بستگی کامل به نوع فرایند دارد. استفاده از تیتان پوشیده شده از پلاتین بعنوان آند بی‌اثر، در محیطهای اسیدی و استفاده از فولاد زنگ‌نزن بعنوان آند بی‌اثر در محیط قلیایی رایج است.

وزارت اطلاعات و ارتباطات  
تهیه و تدوین  
وزارت اطلاعات و ارتباطات  
تهیه و تدوین

برای آنکه یک ترسیب الکترولیتی با موفقیت انجام گیرد باید کاتد بنحو صحیح آماده‌سازی و انتخاب آن با دقت صورت گرفته باشد. همچنین ترکیب محلول الکترولیت، شدت جریان و دیگر شرایط الکترولیز، بدرستی شناسایی و مراعات شوند.

بهنگام تحمیل پتانسیل، کاهش گونه‌ای که دارای مثبت‌ترین پتانسیل کاهش در شرایط موجود در محلول الکترولیت است، در کاتد اتفاق می‌افتد. پتانسیل دشارژ، بر حسب غلظت یون، شدت جریان، درجه حرارت و ... تغییر میکند. بنابر این شرایط حمام باید آنچنان انتخاب شود که فقط یون مورد نظر در کاتد دشارژ شود. چنانچه پتانسیل دشارژ کاهش دو یون خیلی نزدیک به یکدیگر باشد در اینصورت هر دو یون کاهش می‌یابند. رسوب کردن همزمان دو فلز را آلیاژکاری (Alloy Plating) می‌خوانند. چنانچه پتانسیل دشارژ یون هیدروژن خیلی نزدیک به دشارژ یونهای فلز باشد، گاز هیدروژن همراه رسوب فلز آزاد می‌شود. این وضعیت در بسیاری موارد اتفاق می‌افتد و باعث نقصان بهره کاتدی میگردد. آزاد شدن هیدروژن باعث پیدایش خلل و فرج در روکشاها شده و در نتیجه رسوب حاصل ظاهر پودری شکل پیدا میکند. جذب هیدروژن توسط فلزی که رسوب میکند میتواند باعث شکننده شدن رسوب شود. (Hydrogen Embrittlement) (۷۴). بعضی از فلزات هستند که بلحاظ پتانسیل دشارژ خیلی منفی خود نمی‌توانند در محیطهای آبی در سطح مورد نظر روکش شوند. کوشش بمنظور روکش شدن چنین فلزاتی فقط منجر به آزاد شدن هیدروژن در کاتد می‌شود. آلومینیم از مهمترین فلزاتی است که در این دسته قرار دارد ولذا برای روکش کردن هر سطحی توسط آلومینیم از املاح مذاب و یا از الکترولیتهای آلی و غیرآبی استفاده میکنند. انواع ترسیبهای الکترولیتی فلزی را می‌توان به سه دسته تقسیم نمود:

(۱) تنها یک فلز در سطح شیء مورد نظر رسوب داده می‌شود که مهمترین آنها عبارتند از

فلزات: Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb, Ag, Au, Pt

(۲) یک آلیاژ در سطح شیء مورد نظر رسوب داده میشود. نظیر آلیاژهای Cu - Zn ,

Sn, Sn-Ni, Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Fe

۳) یک کمپوزیت رسوب داده می‌شود و عبارت از ترسیب فلزی است که محتوی ذرات پراکنده از اجسام دیگر نظیر  $PTFE, Al_2O_3, WC, SiC, Cr_2O_3$ ، الماس و یا گرافیت می‌باشد. کیفیت رسوبات فلزی بطریق آبکاری به عوامل زیادی بستگی دارد از آن جمله ترکیب محلول الکترولیت و خواص آن، نوع مواد افزودنی، PH، دما، شدت جریان، مشخصه هندسی "کاتد-آند-سلول" و شرایط انتقال مواد (بهم خوردگی محلول). بنابراین باید بکمک روشهای کنترل کیفیت، ترکیب محلول الکترولیت و رسوبات فلزی را مورد بازبینی قرار داد. یکی از مهمترین عوامل مؤثر، محدوده شدت جریانی است که بازای آن محدوده، لایه ترسیب الکترولیتی از خواص دلخواه نظیر شکنندگی، فقدان زبری، صاف بودن سطح رسوبات، بافت یکسان لایه فلزی برخوردار میگردد.

از بین عواملی که در قدرت انتقال و نشست (Throwing Power) یک محلول الکترولیت تاثیر دارند می‌توان عوامل زیر را مطرح ساخت:

۱) هدایت الکتریکی محلول الکترولیت- هر قدر هدایت الکتریکی محلول بیشتر باشد سقوط اهمیک IR در حمام کمتر می‌باشد و علیهذا اختلاف پتانسیل در مورد کاتدهایی که سطوح پیچیده‌ای دارند کمتر خواهد بود. بدین ترتیب باید شاهد ترسیب یکنواخت و سرعت برابر رسوبات در کلیه نقاط سطح در صورت ثابت ماندن دما در مورد محلولهای الکترولیت غلیظ باشیم.

۲) شیب تافل برای واکنش ترسیب فلز بر وفق منحنیهای  $\Pi$  و I روی شکل (۱) می‌توان نتیجه گرفت که هر اندازه شیب تافل برای ترسیب رسوبات فلزی از یونهای مربوطه بیشتر باشد تغییر مقدار سرعت ترسیب در ازای تغییر مقدار پتانسیل کمتر خواهد بود. به طریق تجربی معلوم شده است که بطور کلی شیب تافل در حضور مواد کمپلکس کننده و یا مواد افزودنی که جذب کاتد می‌شوند بیشتر می‌شود. نقش برخی از مواد افزودنی بنام همسطح کننده آنست که باعث ایجاد رسوبات فلزی صاف و هموار می‌شوند.