

Magdalena Popczyk¹, Antoni Budniok²

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE AMORFICZNEGO NIKLU, ZAWIERAJĄCYCH SKŁADNIK TLENKOWY I METALICZNY

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co otrzymano w warunkach galwanostatycznych ($j = 0,200 \text{ A cm}^{-2}$) w temperaturze 298 K. Dla celów porównawczych otrzymano również warstwę kompozytową Ni-P+NiO, którą poddano identycznym badaniom jak pozostałe. Mikroskopy metalograficzny, stereoskopowy oraz skaningowy z przystawką do mikroanalizatora rentgenowskiego, a także profilografometr Form Talysurf zastosowano w celu scharakteryzowania przekrojów poprzecznych oraz powierzchni otrzymanych warstw. Analiza składu fazowego otrzymanych warstw została przeprowadzona na dyfraktoметры Philips, a analiza składu chemicznego - metodą atomowej absorpcji za pomocą spektrofotometru Perkin-Elmer.

Wszystkie otrzymane warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża oraz matową i chropowatą powierzchnią. Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy kompozytywnej Ni-P+NiO (rys. rys. 1 i 2). Analiza powierzchniowa rozmieszczenia niklu i wolframu w warstwie kompozytywnej Ni-P+NiO+W oraz niklu i kobaltu w warstwie kompozytywnej Ni-P+NiO+Co wykazała miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego tych pierwiastków na powierzchni. Analiza liniowego rozmieszczenia tych pierwiastków potwierdziła wyniki z przeprowadzonej analizy powierzchniowej (rys. rys. 3-5). Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co wykazała w obu przypadkach obecność amorficznej struktury osnowy Ni-P, z zabudowanymi do niej cząstkami tlenku niklu i wolframu czy kobaltu (rys. 6b, c). Wprowadzenie tlenku niklu i kobaltu poprzez ich elektrolityczne wbudowanie do amorficznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstwy o bardzo rozwiniętej i chropowatej powierzchni (Ni-P+NiO+Co). Tak otrzymana warstwa kompozytowa może być zastosowana jako materiał elektrodowy w elektrochemii, zwłaszcza w procesie elektrowydziałania wodoru.

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

STRUCTURE CHARACTERIZATION OF ELECTROLYTIC COMPOSITE LAYERS ON AMORPHOUS NICKEL MATRIX, CONTAINING OXIDE AND METALLIC COMPONENTS

Electrodeposited Ni-P+NiO+W and Ni-P+NiO+Co composite layers were obtained in the galvanostatic conditions ($j = 0.200 \text{ A cm}^{-2}$), at the temperature of 298 K. For comparison the Ni-P+NiO composite layer was also obtained and investigated in the same manner. Metallographic, stereoscopic and scanning microscope with countershaft to X-ray microanalyser and Form Talysurf - type profilograph were used for cross-section and surface characterization of the layers. 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.

All obtained layers, to characterize a good adhesion to the substrate, mat and rough surface. The surfaces of Ni-P+NiO+W and Ni-P+NiO+Co composite layers are more developed in comparison to Ni-P+NiO composite layer (Figs 1, 2). Surface analysis of distribution of nickel and tungsten in the Ni-P+NiO+W composite layer and nickel and cobalt in the Ni-P+NiO+Co composite layer, show local differentiation of chemical composition of these elements on surface (Figs 3-5). XRD investigations for the Ni-P+NiO+W and Ni-P+NiO+Co layers show in the both cases presence of amorphous structure matrix Ni-P with embedded particles of nickel oxide and tungsten or cobalt (Figs. 6b,c). Introduction of nickel oxide and cobalt through electrolytic embedded into amorphous nickel matrix, causes of obtaining layer about very developed and rough surface (Ni-P+NiO+Co). This obtained composite layer maybe useful as electrode material in electrochemistry, particularly in the process of hydrogen electroevolution.

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

WSTĘP

Procesy zachodzące na elektrodach istotnie zależą od rodzaju podłoża, morfologii powierzchni, obecności defektów oraz składu fazowego i chemicznego. Wartości tych parametrów elektrody w znacznej mierze zależą od warunków przygotowania materiału. Jest to szczególnie ważne, gdy powierzchnia elektrody

pokryta jest warstwą elektrolitycznie osadzonego metalu

oraz gdy metal ten zostaje wzbogacony dodatkowymi składnikami spełniającymi funkcję aktywatora [1-4].

Elektrolityczne warstwy kompozytowe zawierające w amorficznej osnowie metalicznej dodatkowy składnik

¹ dr, ² prof. dr hab.

tlenku metalu i metalu stanowią w materiałoznawstwie bardzo interesującą grupę nowych materiałów. O ich szczególnych cechach 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 [5, 6].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych na osnowie amorficznego niklu, zawierających tlenek niklu i wolfram/ kobalt, oraz scharakteryzowanie ich struktury.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+NiO sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: $28 \text{ g dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 32 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 9 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + 29 \text{ g dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100 \text{ g dm}^{-3}$ proszku NiO.

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: $28 \text{ g dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 32 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 9 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + 29 \text{ g dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100 \text{ g dm}^{-3}$ proszku NiO + 40 g dm^{-3} proszku W.

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+NiO+Co sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: $28 \text{ g dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 32 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 9 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + 29 \text{ g dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100 \text{ g dm}^{-3}$ proszku NiO + 20 g dm^{-3} proszku Co.

Do sporządzenia roztworów użyto odczynników o stopniu czystości „cz.d.a” oraz wody destylowanej. Ponieważ morfologia powierzchni warstw otrzymywanych elektrolitycznie zależy od warunków prądowych, wszystkie warstwy osadzano w identycznych warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądu $j = 0,200 \text{ A cm}^{-2}$ przez 30 minut. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszanemu mechanicznemu (150 obr/min) w celu utrzymania proszku w postaci zawiesiny. Temperatura pracy kąpeli 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. W celu scharak-

teryzowania przekrojów poprzecznych otrzymanych warstw stosowano mikroskop metalograficzny Nikon Alphaphot - 2 YS2.

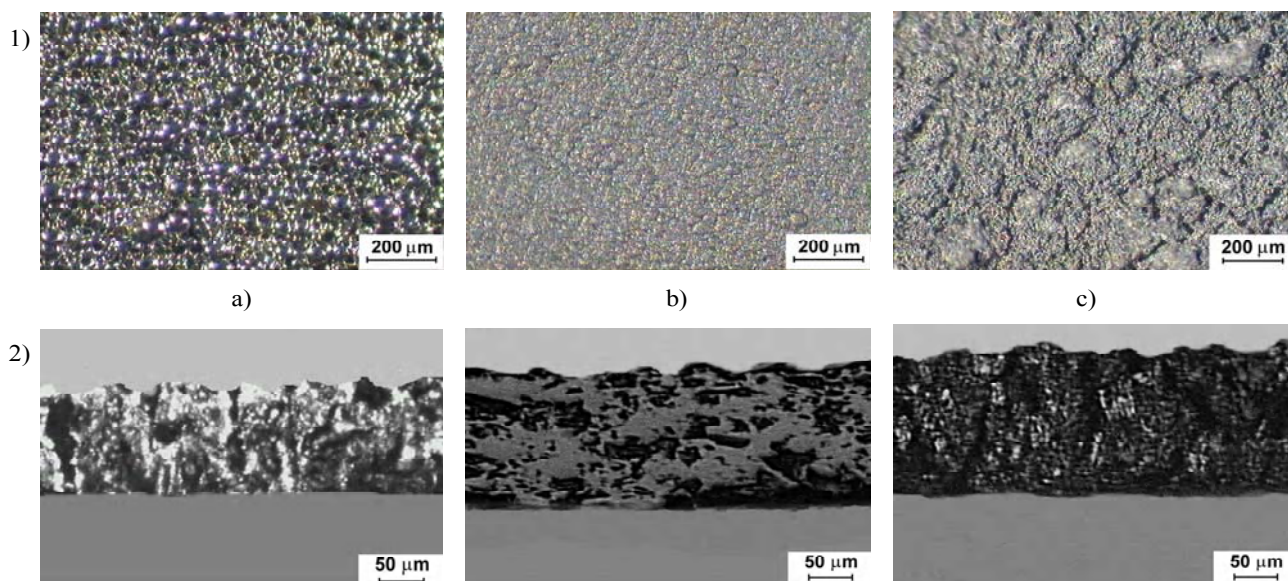
Powierzchniowy rozkład niklu oraz niklu i wolframu/kobaltu w otrzymanych warstwach kompozytowych określono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM JXA-50 A z przystawką do mikroanalizatora rentgenowskiego JEOL typ JXA-50 A (25 kV). Obserwacje prowadzono przy powiększeniach 1000x. Uzyskanie obrazów było możliwe, gdy stężenie danego pierwiastka przekraczało 1%. Rejestrowano również profile sygnałów pochodzących od niklu oraz niklu i wolframu/kobaltu, także wykorzystując mikroskop skaningowy SEM JXA-50 A z przystawką do mikroanalizatora rentgenowskiego JEOL typ JXA-50 A (25 kV).

Analizę ilościowego składu chemicznego prowadzono metodą atomowej absorpcji, stosując spektrofotometr firmy Perkin-Elmer. Przygotowanie próbek do tych oznaczeń polegało na rozтворzeniu, dokonaniu odpowiednich rozcieńczeń i przeprowadzeniu oznaczenia. Zawartość tlenku niklu w otrzymanych warstwach kompozytowych oznaczono po chemicznej ekstrakcji tego składnika w 1-molowym roztworze kwasu octowego. Badania strukturalne otrzymanych warstw przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy $\text{Cu}_{K\alpha}$. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kąтового $20 < 2\theta < 90$. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDD.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

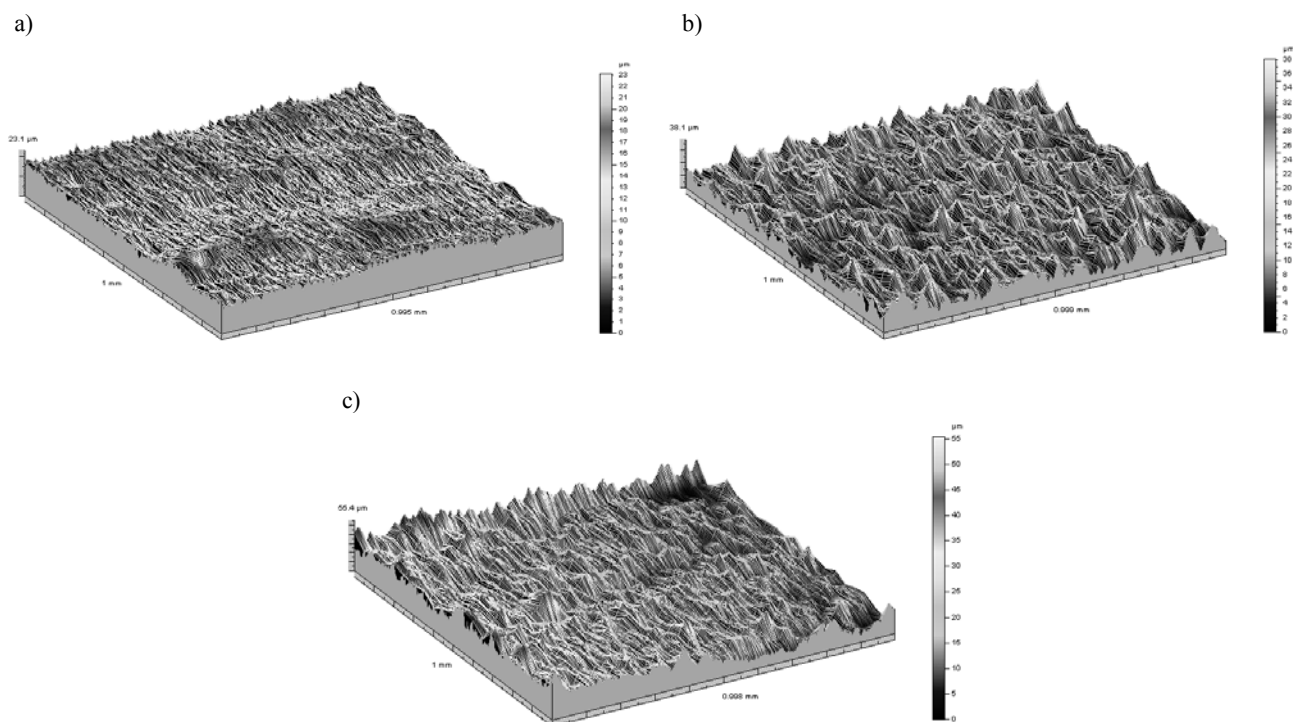
Wszystkie otrzymane warstwy kompozytowe Ni-P+NiO, Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża oraz matową i chropowatą powierzchnią z widocznymi ziarnami zabudowanych proszków. Powierzchnia warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co (rys. 1.1c) jest bardziej rozwinięta w porównaniu do warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO (rys. 1.1b i 1.1a). Grubość otrzymanych warstw oszacowana wagowo i weryfikowana na podstawie przekrojów poprzecznych wynosi odpowiednio: dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO ok. $125 \mu\text{m}$, a dla warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co ok. $150 \mu\text{m}$ (rys. 1.2a-c).

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



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

Fig. 1. Surface morphology and cross-section image of layers: a) Ni-P+NiO, b) Ni-P+NiO+W, c) Ni-P+NiO+Co



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

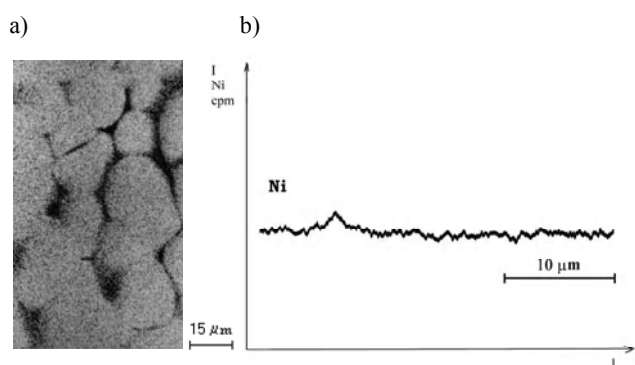
Fig. 2. Isometric image 3D of layers: a) Ni-P+NiO, b) Ni-P+NiO+W, c) Ni-P+NiO+Co

warstwy kompozytowej Ni-P+NiO wykazuje, że jej powierzchnia jest równomierna i znacznie mniej rozwinięta niż w przypadku warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co (rys. 2a). Maksymalna wysokość wzniesień na powierzchni warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co wynosi 55,4 μm i jest większa niż dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W (38,1 μm) i warstwy kompozytowej Ni-P+NiO (23,1 μm). Miarą rozwinięcia powierzchni jest chropowatość, na podstawie której można scharakteryzować stan powierzchni.

Dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO przyjmuje ona wartość 1,30 μm , dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W 3,52 μm , a dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co osiąga wartość 5,90 μm . Świadczy to o tym, że modyfikując warstwę Ni-P+NiO dodatkowym składnikiem, uzyskuje się bardziej zróżnicowaną i rozwiniętą powierzchnię. Szczególnie jest to widoczne w przypadku warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co.

Analiza powierzchniowego rozmieszczenia niklu w mikroobszarach przeprowadzona dla warstwy kompo-

zytowej Ni-P+NiO wykazała miejsca zaczernione, świadczące o obecności w warstwie innych pierwiastków niż nikiel, prawdopodobnie fosforu i tlenu (rys. 3a). Analiza liniowa rozmieszczenia niklu w mikroobszarach wykazała miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego, które wynika ze zmiennego natężenia linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla niklu (rys. 3b). Na podstawie ekstrakcji chemicznej tlenku niklu(II) ze sproszkowanej warstwy Ni-P+NiO oraz analizy chemicznej metodą spektrometrii atomowej absorpcji stwierdzono, że warstwa ta zawiera: 73% niklu, 11% tlenku niklu(II) oraz 16% fosforu.



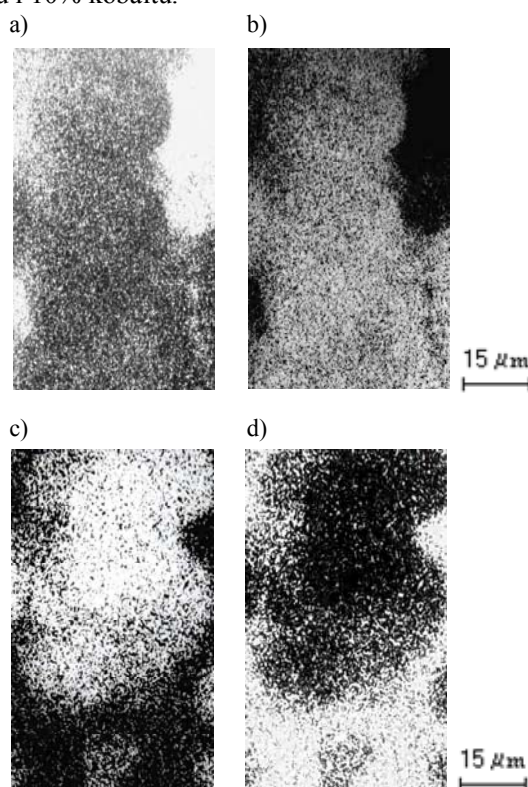
Rys. 3. Analiza powierzchniowa (a) i analiza liniowa (b) rozmieszczenia niklu w warstwie kompozytowej Ni-P+NiO

Fig. 3. Surface analysis (a) and linear analysis (b) of nickel distribution in the Ni-P+NiO composite layer

Analiza powierzchniowego rozmieszczenia niklu i wolframu w mikroobszarach (rys. 4a, b) przeprowadzona dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W wykazała miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego na powierzchni. Potwierdzeniem tego jest analiza profili linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, wykazujących minimum natężenia linii dla wolframu w miejscach, gdzie obserwuje się maksimum natężenia linii niklu. Oznacza to, że w miejscach, gdzie zabudowany został wolfram do warstwy, obserwuje się małą zawartość niklu i odwrotnie (rys. 5a). Warstwa Ni-P+NiO+W zawiera 74% niklu, 13% fosforu, 5% tlenku niklu i 8% wolframu.

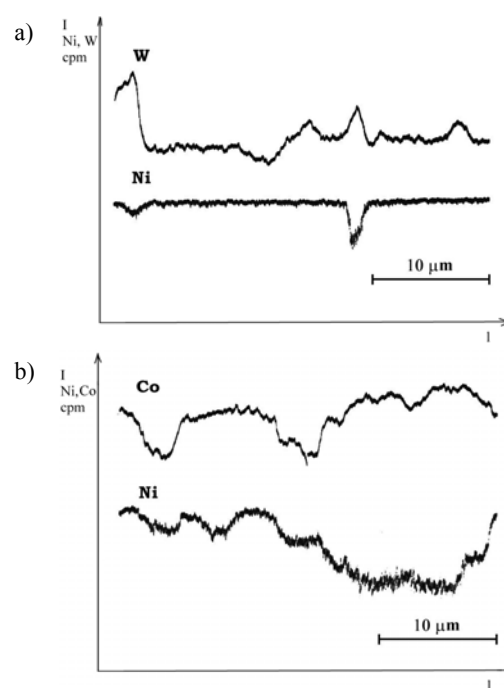
Analiza powierzchniowego rozmieszczenia niklu i kobaltu w mikroobszarach (rys. 4c, d) przeprowadzona dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+Co wykazała także miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego na powierzchni, podobnie jak analiza liniowa rozmieszczenia tych pierwiastków, co wynika z ich zmiennego natężenia linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (rys. 5b). 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 kompozytowa Ni-

P+NiO+Co zawiera 72% niklu, 11% fosforu, 7% tlenku niklu i 10% kobaltu.



Rys. 4. Analiza powierzchniowa rozmieszczenia niklu (a) i wolframu (b) w warstwie kompozytowej Ni-P+NiO+W oraz analiza powierzchniowa rozmieszczenia niklu (c) i kobaltu (d) w warstwie kompozytowej Ni-P+NiO+Co

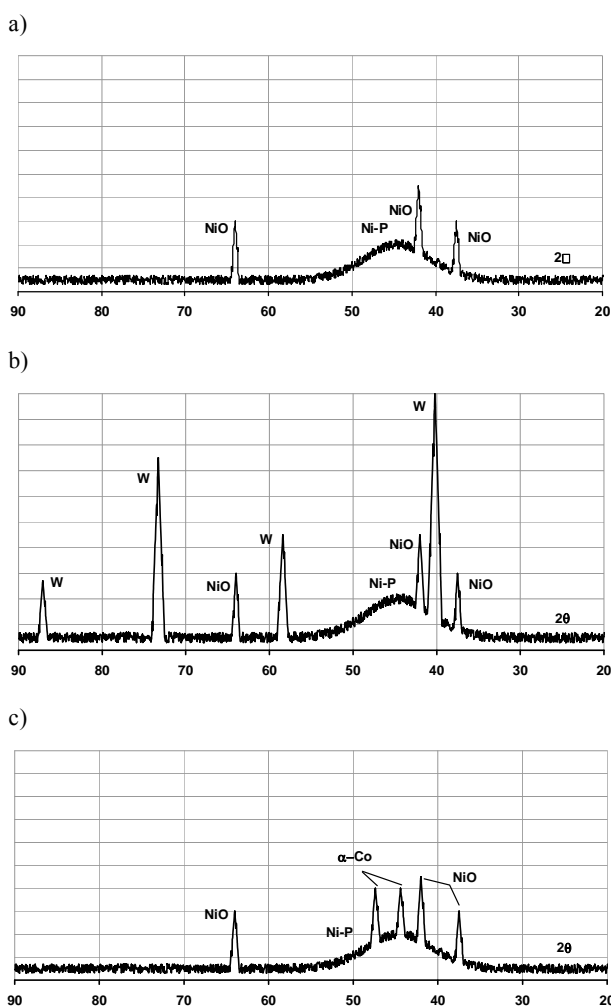
Fig. 4. Surface analysis of nickel distribution (a) and tungsten distribution (b) in the Ni-P+NiO+W composite layer and surface analysis of nickel distribution (c) and cobalt distribution (d) in the Ni-P+NiO+Co composite layer



Rys. 5. Analiza liniowa rozmieszczenia niklu i wolframu w warstwie kompozytowej Ni-P+NiO+W (a) oraz analiza liniowa rozmieszczenia niklu i kobaltu w warstwie kompozytowej Ni-P+NiO+Co (b)

Fig. 5. Linear analysis of nickel and tungsten distribution in the Ni-P+NiO+W composite layer (a) and linear analysis of nickel and cobalt distribution in the Ni-P+NiO+Co composite layer (b)

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO wykazała budowę dwufazową. Ostre refleksy na dyfraktogramie świadczą o obecności krystalicznego tlenku niklu w amorficznej osnowie Ni-P (rys. 6a). Oznacza to, że ziarna proszku tlenku niklu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwa ta posiada budowę kompozytową. 16% zawartości fosforu zapewnia amorficzność osnowy tej warstwy.



Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowski warstw kompozytowych: a) Ni-P+NiO, b) Ni-P+NiO+W, c) Ni-P+NiO+Co

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of composite layers: a) Ni-P+NiO, b) Ni-P+NiO+W, c) Ni-P+NiO+Co

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P+NiO+W wykazała obecność amorficznej struktury osnowy z zabudowanymi do niej cząstkami tlenku niklu i wolframu (rys. 6b). Wskazuje to na kompozytowy charakter tej warstwy. 13% zawartości fosforu zapewnia amorficzność osnowy tej warstwy.

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. 6c). Oznacza to, że ziarna proszku tlenku niklu i kobaltu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwa ta posiada również budowę kompozytową. 11% zawartości fosforu zapewnia amorficzność osnowy tej warstwy.

WNIOSKI

W wyniku współosadzania jonów niklowych, proszku tlenku niklu i proszku wolframu można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą tlenek niklu i wolfram jako składniki kompozytu Ni-P+NiO+W. Podobnie 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. W wyniku współosadzania jonów niklowych i proszku tlenku można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą tlenek niklu jako składnik kompozytu Ni-P+NiO.

Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W i Ni-P+NiO+Co są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy kompozytowej Ni-P+NiO, co jest efektem wprowadzenia dodatkowego składnika - wolframu/ kobaltu.

Wprowadzenie proszków tlenku niklu i kobaltu poprzez ich elektrolityczne wbudowanie do amorficznej osnowy Ni-P powoduje otrzymanie warstwy o bardzo rozwiniętej, chropowatej powierzchni (Ni-P+NiO+Co). Tak otrzymana warstwa kompozytowa może być zastosowana jako materiał elektrodowy w elektrochemii, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru.

Praca była finansowana ze środków Badań Statutowych BS/INMI/220/05.

LITERATURA

- [1] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Mo-P electrodes in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 7, 2219.
- [2] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc-phosphorous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 8, 2652.
- [3] Paseka I., Vielicka J., Hydrogen evolution and hydrogen sorption on amorphous smooth Me-P(x) (Me = Ni, Co and Fe-Ni) electrodes, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 2, 237.
- [4] Popczyk M., Bajdur W., Elektrolytische Metallabscheidung und Charakteristik von amorphen Ni-Co-P-Legierungen, *Galvanotechnik* 1999, 90, 3, 662.
- [5] Popczyk M., Budniok A., Electrolytic composite Ni-P-NiO and Ni-P-Ni(OH)₂ layers for the hydrogen electroevolution, *Archiwum Nauki o Materiałach* 1998, 19, 1, 9.
- [6] Popczyk M., Budniok A., Lasia A., Electrochemical properties of Ni-P electrode materials modified with nickel oxide

and metallic cobalt powders, International Journal of Hydrogen Energy (in press).

Recenzent
Mikołaj Szafran