

# مطالعه مکانیزم احیای پوشش چندلایه مس/نیکل-فسفر توسط روش ولتامتری چرخه‌ای

اکرم حسن‌پوریوزبند، محمد قربانی، ابوالقاسم دولتی، کیومرث احمدی، معصومه پورصادق چلکدانی

گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۴/۲۸ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۱۴)

## چکیده

در این پژوهش مکانیزم رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش چندلایه مس/نیکل-فسفر از روش تک-حمام با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و منحنی‌های توزیع گونه‌های پایدار در محلول بر حسب pH مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا اثر تک‌تک اجزای حمام بر نوع گونه‌ی غالب در حمام و رفتار آن گونه‌ی غالب در رسوب‌دهی مورد مطالعه قرار گرفت. بسته به نوع گونه‌ی غالب در حمام، در ولتامتری‌های چرخه‌ای پیک‌های متفاوتی با پتانسیل و چگالی جریان خاصی مشاهده شد. پیک‌های ظاهر شده در ولتاموگرام‌ها نشان‌دهنده‌ی مکانیزم نفوذ-کنترل فرایند احیای کاتیون‌ها از محلول‌های مورد استفاده بود. با وجود اینکه کمپلکس‌کننده سیترات اثر ممانعت‌کننده بر احیای مس داشت اما جریان احیای نیکل را افزایش داد. از طرفی با وجود اینکه حمام سیتراتی مس-نیکل اغلب برای رسوب‌دهی آلیاژی مورد استفاده قرار می‌گیرد اما ظاهر شدن پیک‌های مجزا در منحنی‌های ولتامتری نشان داد که ترکیب و pH حمام نهایی برای رسوب‌دهی چندلایه‌ها کاملاً مناسب بوده به طوری که می‌توان با انتخاب درست پتانسیل احیا، رسوبات غنی از نیکل و غنی از مس تهیه نمود. محدوده‌ی پتانسیل پیک مس برای لایه غنی از این عنصر SCE vs. ۰/۱V تا -۰/۴V و محدوده‌ی پتانسیل نیکل برای لایه غنی از آن پتانسیل‌های منفی‌تر از SCE vs. ۰/۹V - بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: مکانیزم رسوب‌دهی؛ چندلایه مس/نیکل-فسفر؛ ولتامتری چرخه‌ای؛ دیاگرام پایداری.

## Investigation of electrodeposition mechanism of Cu/ Ni-P multilayer coatings using cyclic voltammetry

Akram Hassanpouryouzband, Mohammad Ghorbani, Abolghasem Dolati, Kiumars Ahmadi, Masumeh Poursadegh Chelakdani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

(Received 19 July 2022, accepted 5 September 2022)

### Abstract

The electrodeposition mechanism of copper / nickel-phosphorus multilayer coatings by a single-bath process is investigated using cyclic voltammetry and Speciation Diagram techniques. In this regard, the effect of each bath component on the dominant species in the bath and its behavior during electrodeposition was investigated. Various peaks with different potentials and current densities were observed in cyclic voltammograms depending on the dominant species in the bath. These voltammogram peaks revealed a diffusion-control mechanism of cation reduction from the solutions employed. Although citrate complexes inhibited copper reduction, they boosted the rate of nickel reduction. However, despite the fact that copper-nickel citrate baths are commonly employed for alloy deposition, the presence of different peaks in the voltammograms indicated that the final bath's composition and pH were entirely appropriate for the preparation of multilayer deposition. Copper's reduction peak potential range for the copper-rich layer was -0.1 to -0.4 V vs. SCE, and nickel's reduction peak potential range for the nickel-rich layer was more negative than -0.9 V vs. SCE.

**Keywords:** *Electrodeposition Mechanism, Cu/ Ni-P Multilayer, Cyclic Voltammetry, Speciation Diagram.*

**E-mail of Corresponding authors:** Akram.Hssnpr@gmail.com, Ghorbani@sharif.edu.

## مقدمه

حمام‌های سیتراتی دوچندان است، زیرا سیرات بسته به pH حمام می‌تواند گونه‌های پایدار متفاوتی تشکیل دهد. با وجود مطالعات فراوان بر روی احیای مس و نیکل از حمام‌های سیتراتی، به دلیل تنوع زیاد گونه‌هایی که می‌تواند در این حمام تشکیل شود، مکانیزم‌های احیا هنوز به طور کامل و دقیق به دست نیامده است و تا کنون مطالعه‌ای بر روی اثر افزودن گونه‌های فسفر بر حمام نیکل-مس سیتراتی انجام نشده است. محققین مختلف در پژوهش‌های خود گونه‌های مونومر، دایمر سیتراتی-فلزی و گونه‌های سیترات-هیدروکسید-فلزی در نظر گرفته و مطالعات بسیار ارزشمندی را انجام داده‌اند [۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۸-۲۳] که با بررسی این مقالات می‌توان به این نتیجه رسید که محتمل‌ترین گونه‌ها، که در اغلب مطالعات اخیر نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند، گونه‌های دایمر بوده‌اند. بنابراین در این پژوهش برای بررسی مکانیزم احیای گونه‌های مس و نیکل از محلول‌های اولیه و حمام نهایی پوشش چندلایه، در کنار منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای، دیاگرام‌های توزیع گونه‌های پایدار نیز به کار گرفته شده و از گونه‌های دایمر و ثابت‌های پایداری ارائه شده توسط دانیل [۲۲] و همکاران استفاده شد.

## مواد و روش تحقیق

سل سه الکترودی استاندارد از جنس شیشه با حجم mL ۱۰۰ و الکترولیت ساکن برای بررسی‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. این سل دارای درپوشی با محل‌های قرارگیری الکترودها بوده و فاصله‌ی الکترودها را برای تمام آزمون‌ها ثابت و یکسان نگه می‌دارد. از سیم پلاتین خالص با قطر ۰/۴ mm و طول ۲ cm، ورق پلاتین خالص با مساحت سطح ۲ cm<sup>2</sup> و الکتروکالومل اشباع (SCE)، به ترتیب به عنوان الکتروکالی (کاتد)، الکتروکالی کمکی (آند) و الکتروکالی مرجع استفاده شد. لازم به ذکر است که تمام پتانسیل‌های ذکر شده در این پژوهش نسبت به الکتروکالی اشباع است. در مسیر دستیابی به مکانیزم

امروزه پوشش‌های چندلایه به علت خواص منحصر به فرد، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این پوشش‌ها که از لایه‌های متناوبی از فلزات و یا آلیاژهای مختلف تشکیل شده‌اند، اگر ضخامت لایه‌ها در محدوده‌ی نانومتری باشد، خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی و مکانیکی بهتری ایجاد می‌شود [۲۰]. دو روش برای رسوب دادن چند لایه‌ها از حمام‌های رسوب‌دهی الکتریکی وجود دارد: روش حمام دوگانه و روش تک حمام. عیب اصلی حمام دوگانه تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر روی لایه‌ها در حین جابه‌جایی بین حمام‌ها است که باعث کاهش کیفیت پوشش نهایی می‌شود [۱، ۳-۵]. در روش تک‌حمام این مشکل وجود نداشته و می‌توان چندلایه‌ها را با سرعت بالایی بدست آورد اما کنترل فرایند در این روش اندکی پیچیده بوده و نیازمند بررسی‌های دقیق است [۱، ۶]. در این روش، فهمیدن فرآیندهای دخیل در طول رسوب‌دهی الکتروشیمیایی توسط مطالعات مکانیزمی، برای کنترل بهتر فرآیند و رسیدن به هدف مورد نظر بسیار مهم است [۷]. برای یافتن مکانیزم رسوب‌دهی الکتروشیمیایی از روش‌های دستگاهی نظیر ولتامتری چرخه‌ای استفاده می‌شود که روش‌های بسیار ارزان و سریعی محسوب می‌شوند و می‌تواند اثر هر جزء درون محلول بر احیا را با دقت بالایی نشان دهند. استفاده از دیاگرام‌های پایداری در کنار منحنی‌های ولتامتری این امکان را فراهم می‌نماید که بتوان نحوه‌ی احیا از گونه غالب در حمام در pH مورد نظر را مطالعه نمود [۸، ۹].

دو پارامتر مهم در حمام رسوب‌دهی پوشش‌های چندلایه، ترکیب حمام و pH می‌باشد [۱۰]. نکته مهم در ترکیب حمام، نوع کمپلکس‌کننده مورد استفاده است. استفاده از سیترات علاوه بر بافر، غیرسمی و دوستدار محیط زیست بودن، باعث افزایش سختی، بهبود کریستالیت، بهبود چسبندگی، کاهش تخلخل و بهبود مقاومت خوردگی می‌شود [۱۱-۱۷]. اما اهمیت پارامتر مهم دیگر، pH، در

محدوده‌های پتانسیل مناسب، بر روی آن‌ها انجام شد. برای انجام این آزمون‌ها از اتولب مدل PGSTAT302N و برای مشاهده داده‌های حاصل از این دستگاه از یک سیستم کامپیوتری حاوی نرم‌افزار نووا استفاده شده است.

رسوب‌دهی لایه‌های غنی از مس و غنی از نیکل به روش تک حمام، اثر سیترات سدیم بر مکانیزم احیا مس و نیکل بررسی شده و محلول‌های مختلفی طبق جدول ۱ در آب دوبار تقطیر تهیه شده و آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای، در

جدول ۱. ترکیب محلول‌های مورد استفاده در بررسی مکانیزم

شماره محلول	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (g/L)	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (g/L)	Na <sub>3</sub> Cit (g/L)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	pH
پایه	-	-	۶۰	-	۹/۰
۱	۲	-	-	-	۴/۹
۲	۲	-	۶۰	-	۷/۲
۳	-	۲۰۰	-	-	۵/۵
۴	-	۲۰۰	۶۰	-	۶/۱
۵	۲	۲۰۰	۶۰	-	۵/۵
۶	۲	۲۰۰	۶۰	۲۰	۲/۵

پایداری حمام‌های بدون سیتراتی از آن‌ها استفاده شد، اما برای حمام‌های سیتراتی، گونه‌های موجود در جدول ۲ و ثابت پایداری آن‌ها به نرم‌افزار وارد شد. مقدار غلظت‌های اولیه گونه‌ها نیز مطابق آنچه در جدول ۱ بیان شده بود به عنوان ورودی به نرم‌افزار داده شد.

برای بررسی گونه‌های پایدار در هر محلول، که تعیین‌کننده واکنش انجام شده در فرایند احیا است، از نرم‌افزار ChemEQL استفاده شده و دیاگرام توزیع گونه‌های پایدار بر حسب pH بدست آمد. در دیتابیس نرم افزار گونه‌های مختلفی وجود دارد که برای یافتن دیاگرام

جدول ۲. واکنش‌ها و ثابت‌های پایداری مورد استفاده [۲۴، ۲۲]

واکنش	ثابت پایداری در دما ۲۵°C
$HCit^{2-} \leftrightarrow H^+ + Cit^{3-}$	$k = 4.02 \times 10^{-7} mol/L$
$H_2Cit^- \leftrightarrow H^+ + HCit^{2-}$	$k = 1.75 \times 10^{-5} mol/L$
$H_3Cit \leftrightarrow H^+ + H_2Cit^-$	$k = 7.43 \times 10^{-4} mol/L$
$2 Cu^{2+} + 2 Cit^{3-} \leftrightarrow Cu_2Cit_2^{2-}$	$\log \beta = 14.4$
$2 Cu^{2+} + 2 Cit^{3-} - H^+ \leftrightarrow Cu_2Cit_2H_{-1}^{3-}$	$\log \beta = 10.8$
$2 Cu^{2+} + 2 Cit^{3-} - 2 H^+ \leftrightarrow Cu_2Cit_2H_{-2}^{4-}$	$\log \beta = 5.9$
$2 Cu^{2+} + Cit^{3-} - H^+ \leftrightarrow Cu_2CitH_{-1}$	$\log \beta = 4.9$
$Cu^{2+} + H^+ + Cit^{3-} \leftrightarrow CuHCit$	$\log \beta = 9.6$
$Cu^{2+} + Ni^{2+} + 2 Cit^{3-} - 2 H^+ \leftrightarrow CuNiCit_2H_{-2}^{4-}$	$\log \beta = 1.6$
$2 Ni^{2+} + 2 Cit^{3-} - 2 H^+ \leftrightarrow Ni_2Cit_2H_{-2}^{4-}$	$\log \beta = -4.6$
$Ni^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow NiCit^-$	$\log \beta = 5.3$
$Ni^{2+} + 2 Cit^{3-} \leftrightarrow NiCit_2^{3-}$	$\log \beta = 8.1$
$Ni^{2+} + 2 Cit^{3-} + H \leftrightarrow NiCit_2H^{3-}$	$\log \beta = 13.5$
$Ni^{2+} + H^+ + Cit^{3-} \leftrightarrow NiHCit$	$\log \beta = 9.1$

افزایش می‌یابد. سه گروه کربوکسیلاتی موجود در سیترات سدیم [۲۵] بسته به pH محلول و غلظت اجزای مختلف در حمام، کمپلکس‌های مختلف فلز-سیتراتی پایدار تشکیل می‌دهد. از طرفی بسته به گونه‌های غالب در حمام، مکانیزم احیا متفاوت بوده و در نتیجه تعداد و شکل

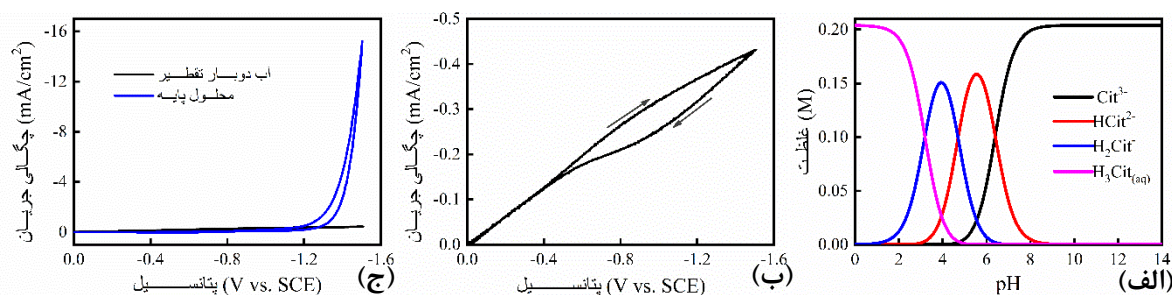
## نتایج و بحث

با توجه به ثابت‌های پایداری متفاوت (جدول ۲)، در pH های متفاوت پایداری هر یک از گونه‌ها متفاوت بوده و طبق شکل ۱(الف) با افزایش pH درجه دیپروتونه شدن

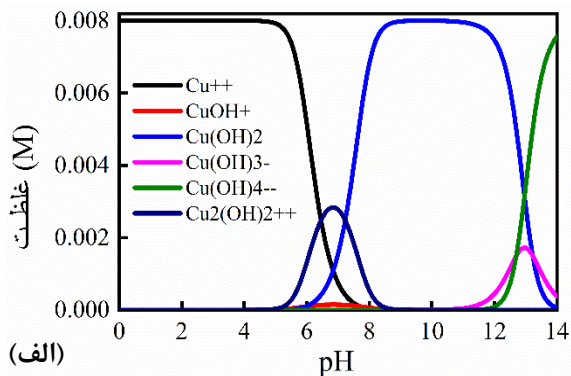
شکل ۱(ب) نشان داده شده است. منحنی ولتامتری محلول پایه نیز به همراه منحنی ولتامتری آب دوبار تقطیر در شکل ۱(ج) نشان داده شده است. در مجموع، عدم وجود پیک در این نمودارها نشان دهنده مناسب بودن آنها برای شناسایی پیکهای احیای مطلوب در این پژوهش بوده است، بنابراین هر پیکی که در نمودارهای بعدی ظاهر شود، متعلق به کاتیون‌ها و کمپلکس‌های فلزی خواهد بود.

پیک‌های اکسداسیون/احیا، پتانسیل و جریان آنها در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای متفاوت خواهد بود. بنابراین برای بررسی جزئیات گونه‌های دخیل در احیا و متعاقباً مکانیزم واکنش‌های احیا، به ترتیب از نرم‌افزار ChemEQL و نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای حاصل از اتولب استفاده گردید.

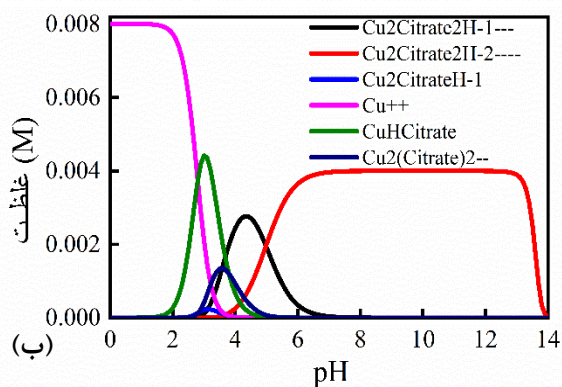
برای اطمینان از مناسب بودن آب مورد استفاده در ساخت محلول‌ها، منحنی ولتامتری چرخه‌ای آن به دست آمده و در



شکل ۱. الف) دیاگرام توزیع گونه‌های پایدار سیترات بر حسب pH، ب) منحنی ولتامتری چرخه‌ای آب دوبار تقطیر با سرعت روبش ۲۰ mV/s، ج) مقایسه منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای آب دوبار تقطیر با محلول پایه.



الف)



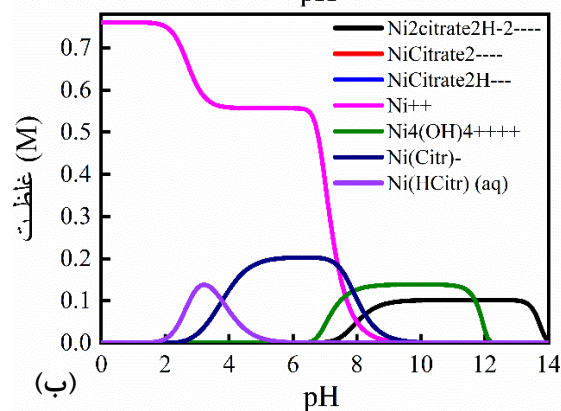
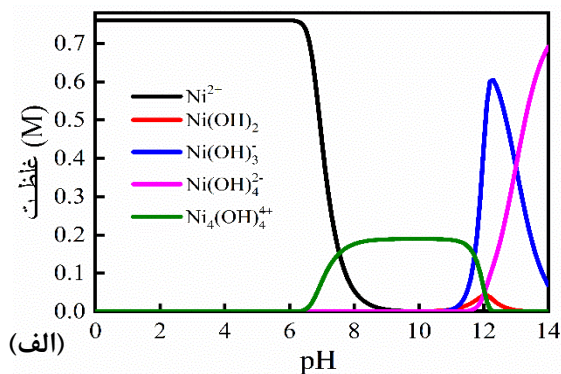
ب)

شکل ۲. دیاگرام گونه‌های پایدار مس بر حسب pH: الف) محلول حاوی سیترات سدیم (محلول شماره ۱)، ب) محلول حاوی سیترات سدیم (محلول شماره ۲).

در شکل ۲ دیاگرام توزیع گونه‌های پایدار مس-سیترات در محلول شماره ۱ و ۲ آمده است. طبق شکل ۲(الف) حمام مس بدون سیترات در pHهای بزرگ‌تر از ۷ ناپایدار بوده و کاتیون‌های مس به صورت  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  جامد رسوب می‌کنند. با افزودن سیترات هرچند محدوده رسوب  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  به pHهای بزرگ‌تر از ۱۳/۵ منتقل شده است، اما در  $4 < \text{pH} < 7$  یک محدوده پایدار گونه  $\text{CuHCit}$  ایجاد شده است که باعث شده حمام در این محدوده مهم pH ناپایدار شود [۲۶]. طبق شکل ۲(ب)، در حمام سیتراتی با افزایش pH درجه پروتونه شدن افزایش یافته، غلظت کاتیون‌های آزاد فلزی به شدت کاهش یافته و جای خود را به کمپلکس‌های گوناگون مس-سیترات داده است به طوری که در pHهای بزرگ‌تر از ۴ کاتیون آزاد مس قابل مشاهده نیست. با توجه به  $\text{pH} = 4/9$  برای محلول شماره ۱ و  $\text{pH} = 7/2$  برای محلول شماره ۲، که در جدول ۱ نیز آمده است، گونه غالب در محلول شماره ۱  $\text{Cu}^{2+}$  و در محلول شماره ۲  $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$  است.

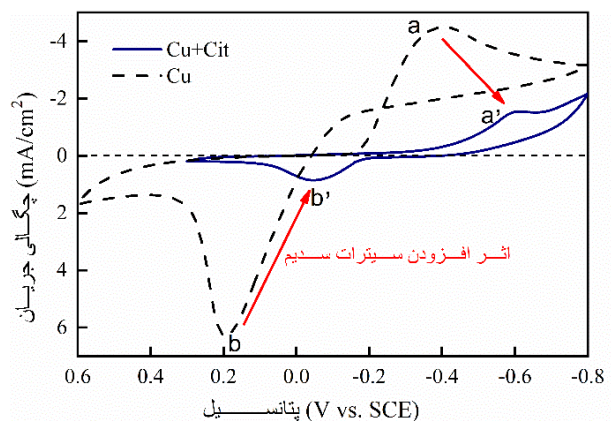
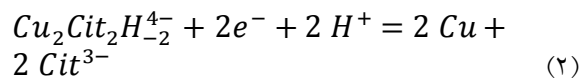
در مجموع این دو اثر، ولتاژ اضافی مورد نیاز برای احیا بیشتر شده [۳۱] و پتانسیل پیک احیایی به سمت مقادیر منفی‌تر منتقل می‌شود [۱۳، ۱۴]. علاوه بر این، پتانسیل پیک اکسیداسیون مس نیز به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا شده و لوپ جوانه‌زنی نیز ظاهر نشده [۱۹]، چگالی‌های جریان در تمام گستره‌ی پتانسیل‌ها و از جمله جریان پیک کاهش یافته که این مشاهدات در مجموع نشان‌دهنده‌ی اثر ممانعت‌کنندگی سیترات سدیم بر احیای مس است [۱۹].

در شکل ۴ دیاگرام توزیع گونه‌های پایدار نیکل-سیترات در محلول‌های ۳ و ۴ آمده است. با افزودن سیترات منطقه پایداری گونه  $Ni(OH)_2$  در شرایط اسیدی از بین رفته، اما همانند مس در  $2 < pH < 4$  یک محدوده‌ی پایداری  $NiHCit$  ایجاد شده است. طبق شکل ۴ (ب) در ۵/۵ شماره ۴، گونه غالب در محلول شماره ۳ و  $pH = 6/1$  برای محلول شماره ۴، گونه غالب در محلول شماره ۳  $Ni^{2+}$  و در محلول شماره ۴  $Ni^{2+}$  و  $NiCit^-$  است.



شکل ۴. دیاگرام گونه‌های پایدار نیکل بر حسب pH: الف) محلول عاری از سیترات سدیم (محلول شماره ۳)، ب) محلول حاوی سیترات سدیم (محلول شماره ۴).

برای بررسی مکانیزم احیا از هر یک از این گونه‌های پایدار ذکر شده در بالا، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مس از محلول‌های عاری و حاوی سیترات سدیم، با سرعت روبش  $100 \text{ mV/s}$  در شکل ۳ آمده است. از آنجایی که در هر یک از این منحنی‌ها تنها یک پیک احیا ( $a'$  و  $a$ ) و یک پیک اکسیداسیون ( $b$  و  $b'$ ) وجود دارد، بنابراین احیای مس از هر دو حمام به صورت یک مرحله‌ای [۲۷، ۲۸] انجام شده است. بنابراین گونه‌های پایدار طبق واکنش ۱ (برای محلول ۱) و ۲ (برای محلول ۲) با دریافت دو الکترون در یک مرحله و تغییر فاز، به صورت مس فلزی جامد در سطح الکتروود درمی‌آید [۲۸-۳۰].



شکل ۳. مقایسه منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مس از محلول‌های

سیتراتی و سولفاتی در سرعت روبش  $100 \text{ mV/s}$ .

پیک‌های اکسیدی  $b$  و  $b'$  نیز به ترتیب متناظر با پیک‌های احیایی  $a$  و  $a'$  است. در منحنی سیتراتی، در ابتدای روبش، جریان احیایی بسیار اندک است که علت آن جذب کاتیون‌های سیترات بر سطح و ممانعت از انتقال بار از کاتد [۱۳]، شارژ شدن لایه دوگانه ویا احیای قسمی کاتیون‌های دو ظرفیتی به تک ظرفیتی [۱۹] است. در این بخش می‌توان کنترل‌کننده را انتقال بار دانست اما با منفی‌تر شدن پتانسیل، پیک دیفوزیونی کوچک ظاهر شده که نشان‌دهنده‌ی دیفوزیون کنترل بودن است [۱۹]. بنابراین

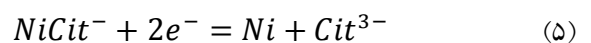
برگشت نیز برای محلول بدون سیتراتی یک پیک اکسیداسیون کوچک (c) در پتانسیل  $V_{0.4} - 0.4$  دیده می‌شود و با ادامه روبش پتانسیل تا پتانسیل‌های بسیار مثبت دیواره‌ی حلالی ظاهر شده و پیک دیگری مشاهده نشد، در حالی‌که برای محلول سیتراتی علاوه بر پیک اکسیدی کوچک (c') در محدوده پتانسیل نزدیک پیک c، پیک بزرگ دیگری (d') در پتانسیل‌های مثبت‌تر ظاهر شد که این دو را می‌توان بترتیب متناظر با دو پیک احیایی (a' و b') در شاخه رفت دانست.

همانگونه که بیان شد، در ولتاموگرام‌های نیکل نیز همانند منحنی‌های مس، با افزودن سیترات سدیم، پتانسیل احیای سینتیکی و پتانسیل پیک کاتدی به سمت مقادیر کاتدی‌تر منتقل شده که نشان‌دهنده‌ی پایداری بیشتر کاتیون‌های نیکل به صورت کمپلکس با گونه‌های سیتراتی در مقایسه با کاتیون‌های غیر کمپلکسی نیکل و جذب گونه‌های سیتراتی و فلز-سیتراتی بر سطح کاتد است. این رفتار به تشکیل گونه‌های قابل حل  $NiCit^-$  نسبت داده می‌شود [۱۳]. برعکس نتایج حاصل از مس، افزودن سیترات باعث افزایش چگالی‌های جریان در تمام گستره پتانسیل و در نتیجه افزایش چگالی جریان پیک کاتدی شده که نشان‌دهنده‌ی نرخ بالای احیای نیکل از حمام سیتراتی است.

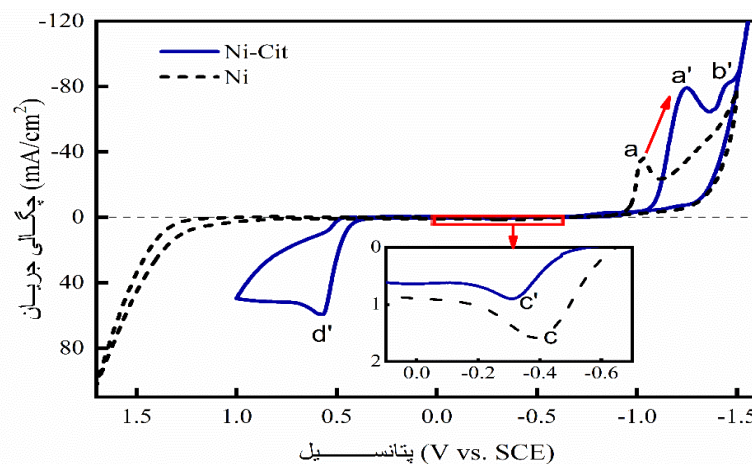
مطابق شکل ۵ احیای نیکل از حمام‌های نیکل و نیکل-سیترات در پتانسیل منفی‌تری نسبت به احیای مس از دو حمام قبلی صورت گرفته که با ترتیب آن‌ها در جدول پتانسیل استاندارد الکتروشیمیایی سازگار است. افزودن سیترات باعث افزایش پلاریزاسیون کاتدی نیکل و انتقال پیک احیایی به پتانسیل منفی‌تری شده [۱۳] اما تفاوت اصلی آن‌ها، در تعداد پیک‌های ظاهر شده است؛ در محلول سولفات نیکل عاری از گونه‌های سیتراتی، یک پیک (a) در پتانسیل  $-1V$  قابل مشاهده است، اما با افزودن گونه‌های سیتراتی، دو پیک احیایی (b' و a') ظاهر شده بزرگ است. همان طور که بیان شد در محلول نیکل عاری از سیترات، گونه غالب کاتیون‌های  $Ni^{2+}$  بوده، بنابراین پیک احیایی مشاهده شده در شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی احیای طی واکنش کلی زیر بوده:



دو پیک احیایی (b' و a') مشاهده شده از حمام سیتراتی نیکل، نشان‌دهنده‌ی احیای دو گونه غالب طی دو واکنش زیر می‌باشد [۱۳]:



از آنجایی که احیای نیکل از حمام سیتراتی به ولتاژ اضافه بیشتری نیاز دارد، می‌توان پیک a' را متناظر با واکنش (۴) و پیک b' را متناظر با واکنش (۵) در نظر گرفت. در شاخه



شکل ۵. مقایسه منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای محلول‌های نیکل و نیکل سیتراتی در سرعت روبش  $100 \text{ mV/s}$ .

در محلول شماره ۶ که pH حمام به ۲/۵ رسیده است. مطابق شکل ۶(الف) و (ب) گونه‌های غالب مس و نیکل در این شرایط به ترتیب بدین صورت می‌باشد:

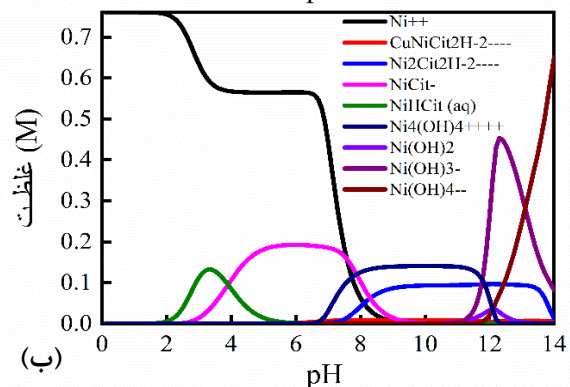
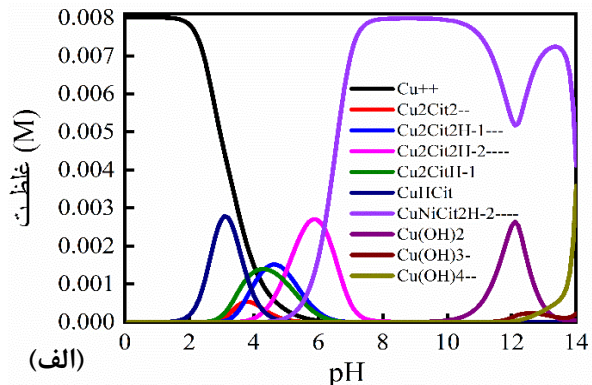


احیا از گونه‌های  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  را می‌توان به صورت واکنش‌های (۴) و (۱) در نظر گرفت، اما برای احیای  $CuHCit$  شاساین [۲۰] مکانیزم کاملی را ارائه داده که شاید بتوان برای  $NiHCit$  نیز مکانیزم مشابهی را در نظر گرفت.

در شکل ۷ نیز منحنی‌های ولتامتری سیکلی مربوط به محلول‌های ۵ و ۶ آمده است. این منحنی‌ها، دارای دو پیک احیایی می‌باشد که نشان‌دهنده احیای جداگانه مس و نیکل است. پیک‌های (a) و (a') با پتانسیل‌های مثبت‌تر مربوط به احیای مس و پیک‌های (b) و (b') با پتانسیل‌های منفی‌تر مربوط به احیای نیکل است. بنابراین در هر دو محلول، امکان رسوب‌دهی مجزای کریستال‌های مس و نیکل از یک حمام وجود دارد. چگالی جریان پیک‌های احیای مس در این دو منحنی یکسان است اما حضور  $CuHCit$  در محلول شماره ۶ باعث انتقال پیک به پتانسیل منفی‌تر شده و اثر ممانعت‌کنندگی بر احیای مس داشته است. این ممانعت‌کنندگی را به  $Cit^{3-}$  نیز می‌توان نسبت داد که با جذب شدن بر سطح، باعث مسدود شدن مکان‌ها فعال سطحی می‌شود. با بزرگنمایی ولتامتری چرخه‌ای بخش احیای مس می‌توان حضور یک پیک پهن (c) پس از پیک a' را متوجه شد. این پیک نشان‌دهنده احیا از گونه‌های  $CuHCit$  است که نسبت به گونه‌ی  $Cu^{2+}$  در پتانسیل‌های منفی‌تر و با چگالی‌های جریان کمتر صورت گرفته است.

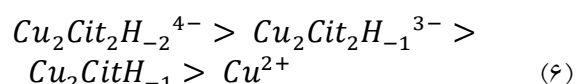
چگالی جریان پیک احیای نیکل از محلول حاوی فسفرواسید اندکی کاهش یافته و کاملاً با دیواره‌ی حلال ادغام شده است. علت این امر را می‌توان به کاهش pH در

دیاگرام پایداری با حضور همزمان گونه‌های مس و نیکل در ماتریس ورودی نرم‌افزار در شکل ۶ نشان داده شده است. تنها گونه‌ای که همزمان شامل هر دو نوع عنصر مس و نیکل است، گونه  $CuNiCit_2H_2^{4-}$  می‌باشد. این گونه مشترک در هر دو دیاگرام پایداری مس و نیکل نشان داده شده است.



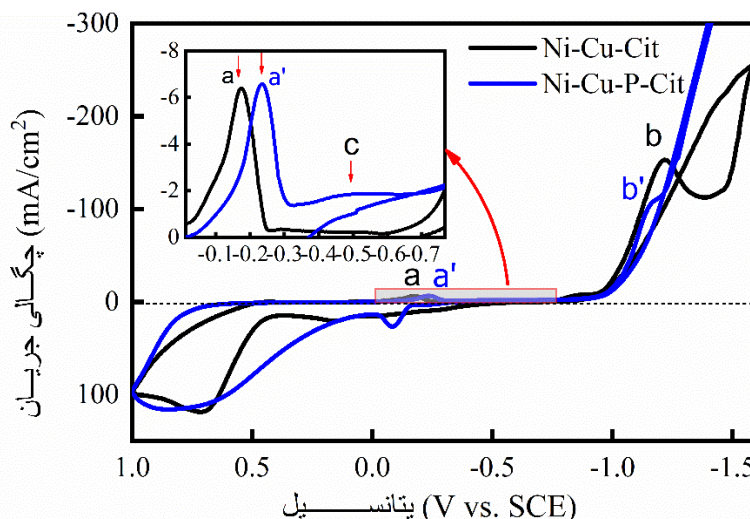
شکل ۶. دیاگرام گونه‌های پایدار: (الف) مس و (ب) نیکل؛ بر حسب pH در محلول حاوی همزمان کاتیون‌های مس، نیکل و سیترات سدیم.

همان‌گونه که از شکل ۶(الف) مشاهده می‌شود، در pH های قلبی این گونه غالب‌ترین گونه است، اما در دیاگرام پایداری شکل ۶(ب) که مربوط به گونه‌های نیکل است، مقدار  $CuNiCit_2H_2^{4-}$  نسبت به مقادیر گونه‌های تکی نیکل بسیار ناچیز است. با توجه به pH=۵/۵ برای محلول شماره ۵ گونه غالب نیکل همچنان  $Ni^{2+}$  و  $NiCit^-$  است، اما در مورد مس در این pH چندین گونه پایدار در محلول وجود دارد که بدین ترتیب می‌باشد:



اثری که در مورد مس مشاهده شد، شاید بتوان گفت که گونه‌ی  $NiHCit$  نیز دارای اثر ممانعت‌کنندگی بر احیای نیکل دارد.

اثر افزودن فسفر و اسید نسبت داد که باعث فراهم شدن کاتیون‌ها  $H^+$  مورد نیاز برای آزاد شدن هیدروژن شده و واکنش احیای هیدروژن با نرخ بیشتری انجام می‌شود و چگالی جریان احیای نیکل کاهش می‌یابد. از طرفی همانند



شکل ۷. مقایسه منحنی‌های ولتاژمتری چرخه‌ای محلول‌های سیتراتی حاوی کاتیون‌های هر دو فلز مس و نیکل در حضور و عدم حضور فسفر و اسید در سرعت روبش  $100 \text{ mV/s}$ .

نیکل برای لایه غنی از آن پتانسیل‌های منفی‌تر از  $V$  vs. SCE  $-0.9$  بدست آمد.

#### مراجع

1. T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, D. P. Amalnerkar, and H. Minoura, *Electrodeposition of Cu/Ni-P multilayers by a single bath technique*, *Thin Solid Films*, 397 (2001) 83–89.
2. M. Khadem, O. V. Penkov, H. K. Yang, and D. E. Kim, *Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review*, *Friction*, 5(2017), 248–262.
3. B. Bahadormanesh and M. Ghorbani, *Electrodeposition of Zn–Ni–P compositionally modulated multilayer coatings: An attempt to deposit Ni–P and Zn–Ni alloys from a single bath*, *Electrochemistry Communications*, 81(2017), 93–96.
4. S. Esmaili, M. E. Bahrololoom, and C. Zamani, *Electrodeposition of NiFe / Cu Multilayers from a Single Bath 1*, *Surf. Engin. Appl. Electrochem*, 47(2011), 107–111.
5. S. X. Jiang and R. H. Guo, *Surface & Coatings Technology Electromagnetic shielding and corrosion resistance of electroless Ni – P / Cu – Ni multilayer plated polyester fabric*, *Surf. Coat. Technol.*, 205(2011), 4274–4279.
6. D.M.A. NabiRahni, P.T.Tang and P. Leisner, *The electrolytic plating of compositionally modulated alloys and laminated metal nano-structures based*

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش مکانیزم رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش چندلایه مس/نیکل-فسفر از روش تک-حمام مورد بررسی قرار گرفت. مهمترین نتایج حاصل از این مطالعات بدین صورت می‌باشد: (۱) رسوب‌دهی از تمام محلول‌ها به صورت نفوذ-کنترل بود؛ (۲) افزودن سیترات سدیم بر حمام مس اثر ممانعت‌کنندگی بر احیا داشت؛ (۳) افزودن سیترات سدیم بر حمام نیکل چگالی جریان احیا را افزایش داده و اثر مشوقی بر احیا داشت؛ (۴) در حمام سیتراتی حاوی کاتیون‌های هر دو عنصر مس و نیکل، دو محدوده‌ی پیک جدا برای احیای مجزای این دو عنصر ظاهر شد که با افزودن فسفر و اسید نیز با وجود تغییر اندک منحنی‌های ولتاژمتری، همچنان دو محدوده‌ی احیا باقی ماند؛ (۵) ظاهر شدن دو محدوده احیا با اختلاف پتانسیل زیاد بین آن‌ها امکان رسوب‌دهی چندلایه‌ها از یک محلول را فراهم می‌آورد؛ (۶) محدوده‌ی پیک مس برای لایه غنی از این عنصر  $V$  vs. SCE  $-0.1$  تا  $-0.4$  و محدوده‌ی پتانسیل



20. E. Chassaing and K. V. Quang, *Kinetics of copper electrodeposition in citrate electrolytes*, J. Appl. Electrochem., 16(1986), 591–604.
21. Ch.-C. LAI and Y. Ku, *the mass transfer and kinetic behavior of chelated copper solution: effect of species distribution c*, Electrochim. Acta, 31(1992), 2497–2502.
22. P. G. Daniele, G. Ostacoli, O. Zerbinati, S. Sammartano, and A. De Robertis, *Mixed metal complexes in solution. Thermodynamic and spectrophotometric study of copper(II)-citrate heterobinuclear complexes with nickel(II), zinc(II) or cadmium(II) in aqueous solution*, Transit. Met. Chem., 13(1988), 87–91.
23. P. G. Daniele, G. Ostacoli, C. Rigano, and S. Sammartano, *Ionic strength dependence of formation constants. Part 4. Potentiometric study of the system Cu<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>+citrate*, Transit. Met. Chem., 9(1984), 385–390.
24. R. Y. Ying, P. K. Ng, Z. Mao, and R. E. White, *Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys from Citrate Solutions on a Rotating Disk Electrode: II. Mathematical Modeling*, J. Electrochem. Soc., 135(1988), 2964–2971.
25. S. Cho, J. W. Jang, S. H. Jung, B. R. Lee, E. Oh, and K. H. Lee, *Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation*, Langmuir, 25(2009), 3825–3831.
26. V. Zin, K. Brunelli, and M. Dabalà, *Characterization of Cu-Ni alloy electrodeposition and synthesis of nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry*, Mater. Chem. Phys., 144(2014), 272–279.
27. A. Jaikumar, K. S. V Santhanam, S. G. Kandlikar, and P. Raghupathi, *Electrochemical Deposition of Copper on Graphene with High Heat Transfer Coefficient*, ECS Transactions, 66(2015), 54–64.
28. C. T. J. Low, C. P. De Leon, and F. C. Walsh, *Electrodeposition of copper from mixed sulphate – chloride acidic electrolytes at rotating disc electrode*, Transactions of the IMF, 4(2014), 1-7.
29. D. Grujicic and B. Pesic, *Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms*, Electrochim. Acta, 47(2002), 2901–2912.
30. F. Haque, M. S. Rahman, E. Ahmed, P. K. Bakshi, and A. A. Shaikh, *A Cyclic Voltammetric Study of the Redox Reaction of Cu (II) in Presence of Ascorbic Acid in Different pH Media*, Dhaka Univ. J. Sci., 61(2013), 161–166.
31. J. Q. Ni, K. Q. Han, M. H. Yu, and C. Y. Zhang, *Effect of sodium citrate on electrochemical behaviour of copper in acid bath*, Mater. Sci. Forum, 913(2018), 445–450.
- on an automated computer-controlled dual-bath system*, Nanotechnology, 7(1996), 134–143.
7. G. Heidari, S. M. Mousavi Khoie, M. Yousefi, and M. Ghasemifard, *Kinetic model of copper electrodeposition in sulfate solution containing trisodium citrate complexing agent*, Russ. J. Electrochem., 52(2016), 470–476.
8. S. Anwar, Y. Zhang, and F. Khan, *Electrochemical behaviour and analysis of Zn-Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., (2018), 458.
9. S. Mehrizi, M. H. Sohi, and M. Saremi, *Effect of sodium citrate as complexing on electrochemical behavior and speciation diagrams of CoFeNiCu baths*, Ionics (Kiel), 19(2013), 911–918.
10. J. To, M. Alper, M. C. Baykul, and L. Pe, *Preparation and characterisation of electrodeposited Ni-Cu/ Cu Multilayers*, Journal of Applied Electrochemistry, 34(2004), 841–848.
11. Y. Hamada, R. Cox, and H. Hamada, *Cu<sup>2+</sup>-Citrate Dimer Complexes in Aqueous Solutions*, J. Basic Appl. Sci., 11(2015), 583–589.
12. M. E. Bahrololoom and A. Hoveidaei, *Influence of post-heat treatment and complexing agents on hardness of Ni-Cr alloy coatings*, Surf. Eng., 15(1999), 502–504.
13. C. qun LI, X. hai LI, Z. xin WANG, and H. jun GUO, *Nickel electrodeposition from novel citrate bath*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.), 17(2007), 1300–1306.
14. F. Chraïbi, M. Fahoume, A. Ennaoui, and J. L. Delplancke, *Influence of citrate ions as complexing agent for electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> thin films*, Phys. Status Solidi Appl. Res., 186(2001), 373–381.
15. B. Adeli, M. H. Sohi, and S. Mehrizi, *Effects of Sodium Citrate and Current Density on Electroplated Nanocrystalline Cobalt-Iron Thin Films*, Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser., 05(2012), 696–703.
16. G. L. Agawane et al., *Non-toxic complexing agent Tri-sodium citrate's effect on chemical bath deposited ZnS thin films and its growth mechanism*, J. Alloys Compd., 535(2012), 53–61.
17. R. Omar, M. S. Aboraia, E. A. Oraby, R. Gubner, and A. E. Rizk, *The effect of sodium citrate as a complex agent on the corrosion properties of the electroless Ni-P coating To*, Mater. Res. Express Accept., (2018), 1–28.
18. S. Rode, C. Henninot, and M. Matlosz, *Complexation Chemistry in Nickel and Copper-Nickel Alloy Plating from Citrate Baths*, J. Electrochem. Soc., 152(2005), 248.
19. J. Ni, K. Han, M. Yu, and C. Zhang, *Effect of Sodium Citrate on Electrochemical Behaviour of Copper in Acid Bath*, 913(2018), 445–450.