

电沉积Ni-PSZ 梯度镀层过程中 阴极电流效率的研究

李君* 王殿龙 陈莉 胡信国

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘要 采用动电位扫描, 电化学交流阻抗及扫描电子显微镜研究电沉积Ni-PSZ 梯度镀层过程中阴极电流效率的变化规律及其机理。结果表明, Ni-PSZ 复合镀层对氢的析出反应具有催化作用, 在镀液中加入PSZ微粒后, 能增大镍还原过电位, 降低氢析出过电位, 从而不断降低电沉积梯度镀层过程中的阴极电流效率。在电沉积Ni的过程中, 有中间吸附相 Ni^{+}_{ads} 生成, PSZ微粒的加入能优先催化 H_{ads} , 加速氢气析出。

关键词 电沉积, Ni-PSZ, 电流效率, 梯度镀层

PSZ(部分稳定的 ZrO_2)陶瓷导热系数小, 隔热性好, 化学稳定性高, 独具相变韧化效应, 将PSZ陶瓷微粒加入到氨基磺酸镍溶液中, 由电沉积所形成的Ni-PSZ复合镀层的抗氧化能力远比普通镀镍层强, 能够有效防止高温条件下工作的零部件的腐蚀。但是在Ni-PSZ复合镀层与其所保护的金属基本之间存在着热膨胀系数等热物理性质的差别, 特别是当PSZ粒子含量高时, 这种差别更加明显, 导致在高温或热循环过程中, 复合镀层容易“鼓泡”或脱落而失去保护作用。为解决这一问题, 可通过控制电沉积过程中的工艺参数, 使PSZ微粒在镀层中的复合量沿厚度方向呈梯度变化, 复合镀层的性能也随之呈梯度变化, 从而使镀层的热应力得到充分缓和。但是Ni-PSZ复合镀层具有电催化作用, 在电沉积梯度镀层过程中, 随着镀层和镀液中PSZ粒子含量的变化, 阴极还原的电流效率必然发生较大的变化。本文利用稳态极化、电化学交流阻抗、扫描电镜等手段研究了电流效率的变化规律。

1 实验方法

采用沉降法电沉积Ni-PSZ复合镀层。电解液组成及工艺条件为: 氨基磺酸镍 600 g/L, 氯化镍 10 g/L, 硼酸 30 g/L, pH值 3.5, 电流密度 20 A/dm², 搅拌时间 15 s, 沉降时间 0~60 s, PSZ粒子浓度 0~90 g/L, 实验所用PSZ微粒为 3 mol% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 , 粒径在 0.3~0.5 μm 之间。通过改变PSZ粒子浓度和沉降时间可获得梯度镀层和不同PSZ含量的复合镀层, PSZ复合量按称重法测定, 并转化为体积百分数。阴极电流效率由电流密度、沉积时间、镀层的组成及重量计算, 复合镀层的表面形貌用 S570 扫描电镜观察。

美国 EG & G Parc 公司 M 273 恒电位仪与旋转圆盘电极 (EG&G Parc 616 型) 组合, 在镀

镍液中进行电化学测量 研究电极是直径为 0.5 cm 的铂盘, 转速为 1 000 r/min, 参比电极是饱和甘汞电极, 辅助电极是铂片. PSZ 粒子浓度对阴极极化的影响采用 M 270 系统测量, 扫描速度为 1 mV/s, 扫描范围为 -0.3 V ~ -1.0 V (SCE); PSZ 粒子浓度对电化学阻抗谱的影响采用 M 378 系统测量, 极化电位为 -0.7 V (SCE), 频率范围为 100 kHz ~ 5 mHz, 交流振幅为 10 mV. 复合镀层对析氢过电位的影响采用传统的三电极体系, 研究电极为 PSZ 含量不同的复合镀层, 面积 1 cm², 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂网, 镀镍空白电解液组成为: 氨基磺酸 233 g/L + 氯化钠 6 g/L + 硼酸 30 g/L, 扫描速度为 5 mV/s, 扫描范围为 -0.2 V ~ -0.8 V.

2 结果与讨论

2.1 镀液和镀层中 PSZ 含量对阴极电流效率的影响

改变镀液中 PSZ 粒子的浓度和沉降时间, 能够获得 PSZ 含量不同的复合镀层, 沉积过程相应的阴极电流效率由表 1 列出 可见, 电流效率随镀层和镀液中 PSZ 粒子含量的增加而降低

表 1 镀液和镀层中 PSZ 含量对电流效率的影响

Tab 1 Effects of PSZ contents in bath and coatings on the cathode current efficiency

序 号	1	2	3	4	5
镀液中 PSZ 浓度(g/L)	0	10	30	50	90
沉降时间(s)	0	0	15	30	60
镀层中 PSZ 含量(vo1%)	0	8.8	17.3	25.6	37.5
阴极电流效率(%)	87.09	85.95	66.46	64.36	61.98

由于 Ni-PSZ 梯度镀层中 PSZ 粒子含量的梯度变化是通过在沉积过程中连续增大镀液中粒子浓度和沉降时间实现的, 故不难推断, 阴极电流效率是随沉积过程而持续降低的

2.2 镀液中 PSZ 粒子浓度对镍沉积的影响

图 1 是不同组成 Ni-PSZ 复合镀层电沉积过程中的阴极极化曲线 可见, 纯镍镀层的阴极还原峰大约出现在 -0.7 V 附近, 随后发生的是氢的析出反应 于镀液中加入 PSZ 粒子后并不改变极化曲线的形状, 同曲线 1 相比, 曲线 2 和 3 中镍的还原峰朝负方向移动, 且峰电流明显降低, 对应的氢的析出峰向正方向移动, 峰电流增大 这表明 PSZ 粒子加入镀液中, 在共沉积过程中

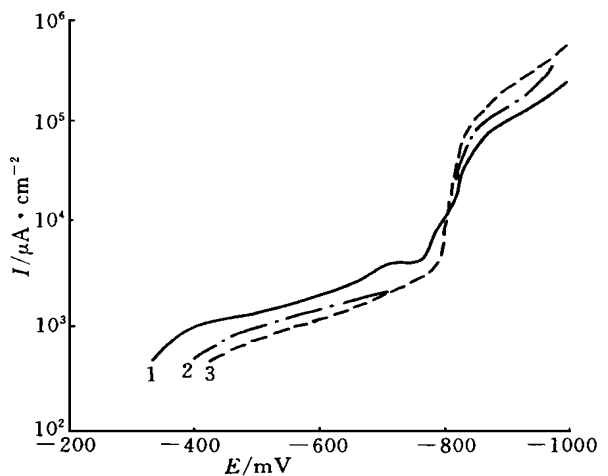


图 1 电沉积 Ni-PSZ 复合镀层的极化曲线
 1 电镀镍液 2 1 + 10 g/L PSZ
 3 1 + 50 g/L PSZ
 Fig 1 Polarization curves of electrodeposition Ni-PSZ composite coatings

吸附在阴极表面, 降低了阴极的活性表面积, 从而阻化了镍离子在阴极的还原, 使镍沉积的过电位增大 进一步增加镀液中 PSZ 的浓度, 这种趋势逐渐减缓 图 2 是不同 PSZ 含量复合镀层的表面扫描电镜照片, 可见随着 PSZ 含量的增大, 由于镍沉积的阴极过电位增大, 镍晶粒细化, 镀层变得均匀致密

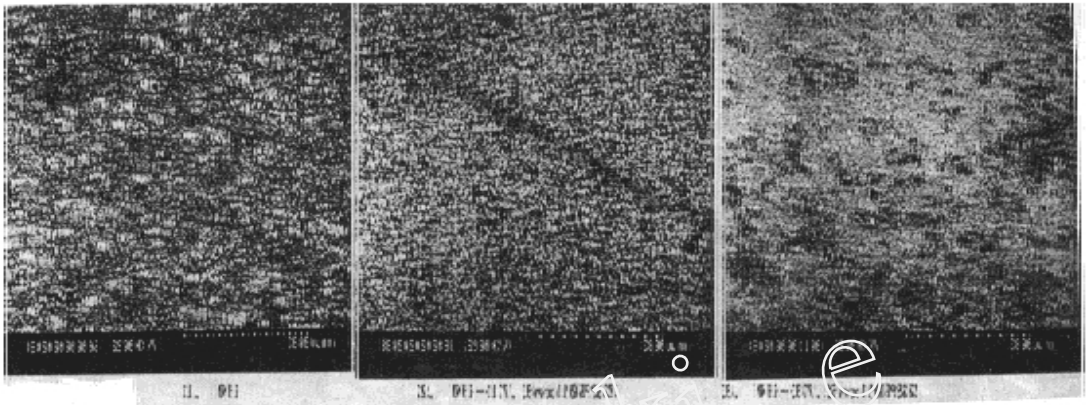
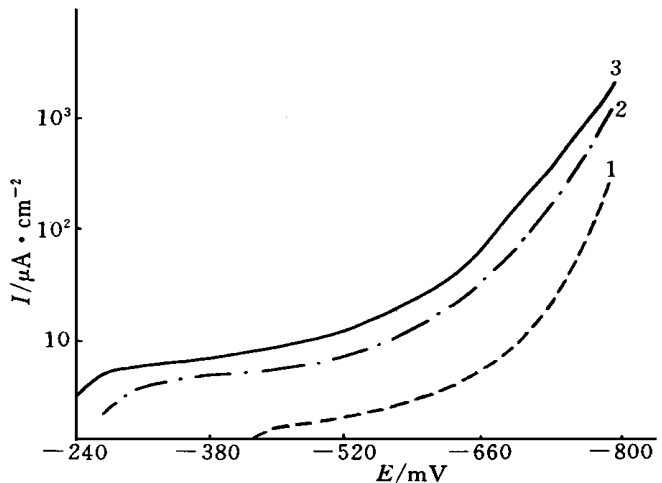


图 2 电沉积 Ni-PSZ 复合镀层表面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrographs for electrodeposited Ni-PSZ composite coatings

2.3 复合镀层中 PSZ 含量对析氢过电位的影响

图 3 为不同 PSZ 含量的复合镀层电极在镍空白溶液中的阴极极化曲线, 可看到在此过程中主要发生的是氢的析出反应, 复合镀层的析氢过电位明显低于纯镍镀层, 而且 PSZ 含量越高, 越有利于析氢 因此 Ni-PSZ 复合镀层具有电催化性能, 能够促进氢气的析出



2.4 交流阻抗研究

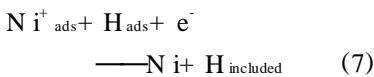
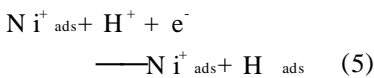
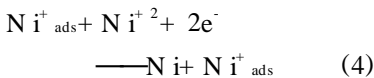
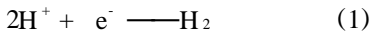
交流阻抗谱可以直观反映镍沉积的动力学过程, 图 4(a) 和 (b) 分别给出了氨基磺酸镍镀液中及加入 50 g/L PSZ 微粒后电沉积镍的交流阻抗图谱 可以看出, 二者均由两个半圆组成, 除在高频端出现一个容抗弧表示双层电容外, 还在低频端出现一个感抗弧, 表明在沉积过程中电极表面有中间吸附相产生 说明在

图 3 Ni-PSZ 复合镀层在镍空白溶液中的析氢极化曲线
1, Ni 2, Ni-17.5 PSZ 3, Ni-37.5 PSZ

Fig. 3 Polarization curves of hydrogen evolution of Ni-PSZ composite coatings in electrolyte without nickel

氨基磷酸镍镀液中, 不管是否加入 PSZ 微粒, 镍的还原过程与在瓦特镍溶液中一样都存在着两步反应^[1-3]: 首先是 Ni^{2+} 接收一个电子生成中间吸附相, 随后是中间吸附相参与的反应 因此镍沉积过程中的电化学行为可用图 5 所示的等效电路表示, 其中 R_1 为溶液电阻, R_{ct} 为电子转移过程中的极化电阻, C_{dl} 为双层微分电容, C_{ads} 和 R_{ads} 分别表示由中间吸附相引起的电阻和电容 用“EQU M-ALENT”软件进行解析, 结果列于表 2 可见在氨基磷酸镍溶液中加入 PSZ 微粒后, 电化学反应电阻 R_{ct} 和吸附相产生的电容 C_{ads} 都增大

Epelboin 等人认为在电沉积镍的过程中, 生成了一种中间相 Ni^+_{ads} , 它吸附在电极表面并参与电化学反应, 反应机理如下:



反应(2)~(4)是镍还原的主要途径, 而反应(5)~(7)表示的是氢在阴极表面吸附脱附的过程 当在镀液中加入 PSZ 微粒后, 由于它们在阴极表面的碰撞吸附, 使阴极的实际活性表面积降低; 此外, Ni^{2+}

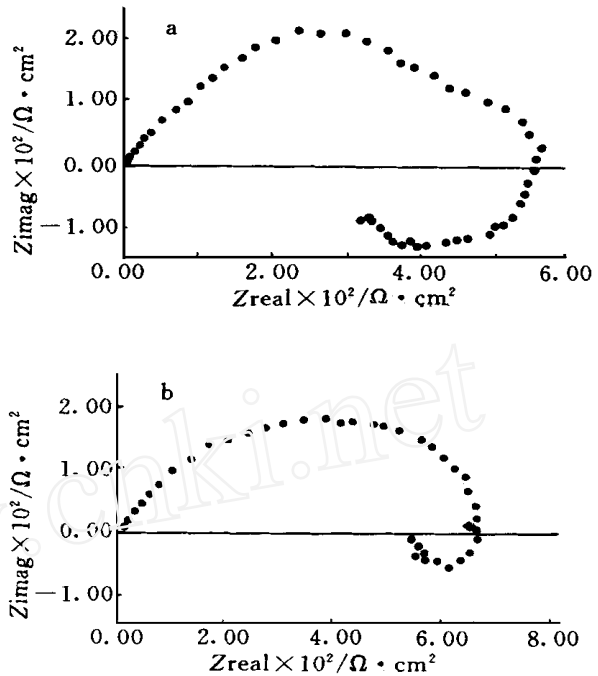


图 4 电沉积镍的电化学交流阻抗图谱 (a) 纯镍镀液 (b) 加入 50 g/L PSZ

Fig 4 Nyquist plots for nickel electrodeposition (a) without PSZ (b) with 50 g/L PSZ

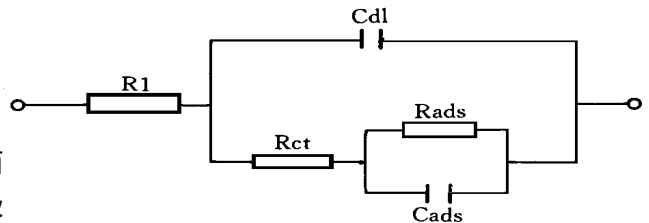


图 5 镍电沉积过程中电化学反应等效阻抗示意图

Fig 5 An equivalent circuit describes the schematic of electrochemical reaction of nickel plating

表 2 电化学交流阻抗研究结果

Tab 2 The results of electrochemical impedance spectroscopy

组 成	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl}/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{ads}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{ads}/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
纯镍镀液	550	13	246	73390
纯镍镀液 + 50 g/L	662	11	125	144430
PSZ				

还会在 PSZ 粒子上发生吸附, 这种吸附态的离子要比溶液中自由金属离子的还原更加困难。这都导致镍沉积的电化学反应电阻 R_{cr} 增大, 抑制了反应 (2)~(4) 的进行。中间吸附相 Ni^+_{ads} 既可在 PSZ 微粒表面吸附, 又可在阴极表面吸附, PSZ 微粒在阴极表面的吸附, 将增大 Ni^+_{ads} 的吸附表面积, 使阴极表面的 Ni^+_{ads} 层变薄, C_{ads} 增大^[4]。同时, PSZ 微粒对吸附氢 H_{ads} 的产生具有催化作用, 使反应 (5) 优于反应 (4), 一些镍的成核活性点被氢的吸脱附取代, 促进了氢的析出反应, 使阴极还原的电流效率相应降低。

3 结 论

1) 在氨基磺酸镀镍液中加入 PSZ 微粒能够增加镍还原的过电位, 降低析氢过电位, 同时 Ni-PSZ 复合镀层对氢的析出具有电催化作用, 因此在电沉积 Ni-PSZ 梯度镀层的过程中, 随着镀液中 PSZ 微粒浓度和镀层中 PSZ 含量的增加, 阴极还原的电流效率将不断地下降。

2) 交流阻抗测量结果表明, 在电沉积镍的过程中, 有中间吸附相 Ni^+_{ads} 生成, 当在镀液中加入 PSZ 微粒后, 由于 PSZ 对 H_{ads} 的产生具有催化作用, 促进了氢的析出反应, 使阴极还原的电流效率降低。

Studies on the Cathodic Current Efficiency in the Electrodeposition Ni-PSZ Gradient Coating

Li Jun* Wang Dianlong Chen Li Hu Xinguo

(Dept. of Chem., Harbin Inst. of Tech., Harbin 150001)

Abstract The cathodic current efficiency and the electrochemical behavior in electrodeposition Ni-PSZ gradient coating were investigated by various electrochemical techniques and scanning electron microscope. The results showed that the Ni-PSZ composite coatings can accelerate evolution of hydrogen with the increase of PSZ content. The overpotential of nickel reduction will be increased and that of hydrogen reaction will be reduced in the presence of PSZ particles in electrolyte. The effect of PSZ particles on nickel electrodeposition was preferentially to catalyze the formation of H_{ads} . These all contributed to the lower current efficiency.

Key words Electrodeposition, Ni-PSZ, Current efficiency, Gradient coating

References

- 1 Epelbion I, Jousselein M, W iart R. Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes *J. Electroanal Chem.*, 1981, 119: 61~ 71
- 2 Chassaing E, Jousselein M, W iart R. The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions *J. Electroanal Chem.*, 1983, 157: 75~ 88
- 3 Watson S, Walters R. The effect of chromium particles on nickel electrodeposition *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 3 633~ 3 637
- 4 Watson S. Electrochemical study of SiC particle occlusion during nickel electrodeposition *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 2 235~ 2 238

《电化学》1997 年第 3 卷第 2 期 部份内容预告

研究快讯

吴霞琴, 章宗穰等: SOD 在薄层电池金微网栅电极上的电化学行为

研究论文

Ma Chunan et al, A Study of Electrochemical Reduction of 1, 5-Dinitroanthrazuine to 1, 5-Diamino-4, 8-dihydroxyanthrazuine

陈声培, 孙世刚: 碳载铂电极对有机小分子电氧化催化性能研究

王伟, 江志裕: 葡聚糖及其衍生物对大麦细胞电融合的影响

技术论文

李国铮, 张承乾等: 光电化学刻蚀 n^+ -Si 的电致发光

陈国华, 徐金瑞等: 聚合物-石墨复合材料电极的制备, 性能及其应用