

2009-05-28

Influence of Nano-Al₂O₃ Particles in Nickel Electro-crystallization Process

Cheng-yu TAN

Wei HU

Hang CUI

Yu LIU

Recommended Citation

Cheng-yu TAN, Wei HU, Hang CUI, Yu LIU. Influence of Nano-Al₂O₃ Particles in Nickel Electro-crystallization Process[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 228-232.

DOI: 10.61558/2993-074X.1986

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/21>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

纳米 Al_2O_3 颗粒对镍电结晶过程的影响

谭澄宇*, 胡 炜, 崔 航, 刘 宇

(中南大学材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 借助循环伏安 (CV) 和计时安培 (CA) 研究了在不同电位下, 纳米 Al_2O_3 微粒对镍由硫酸盐混合溶液在铜基底上电结晶沉积的影响. 结果表明, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 镀液体系电沉积的起始电位约为 -740 mV . 随着阶跃电位负移, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 镀液体系电沉积成核时间 t_n 逐渐缩短. 与纯 Ni 镀液体系电沉积的 t_n 相比, 在 $-740\sim-830\text{ mV}$ 较低阶跃电位下, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 镀液体系电沉积的成核时间 t_n 明显缩短, 表明 Al_2O_3 微粒有助于镍的电结晶成核. 在 -890 mV 阶跃电位下, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 镀液体系电沉积初始阶段的成核过程满足 Scharifker-Hills 三维瞬时成核模型.

关键词: $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 膜; 电结晶形核; $I\sim$ 曲线

中图分类号: TG174.3

文献标识码: A

Yeh 和 Wan^[1] 用阻抗测量研究 SiC 颗粒与镍的共沉积行为特征. Watson^[2] 和 Benea^[3] 也曾分别报道了镍与纳米 SiC 微粒复合沉积的阴极极化和阻抗谱特征. 涂伟毅^[4] 研究了纳米 Al_2O_3 微粒对镍 ($\text{pH}=7.0\sim 7.4$) 在玻碳电极上电结晶成核的影响, 提出纳米 Al_2O_3 在玻碳电极上对镍沉积成核/生长是有利的. 作者曾发现^[5], SiC 微粒虽导电性差, 但与纳米 Al_2O_3 粉体一样, 也能促进镍离子电结晶成核. 本文探讨 Ni 纳米 Al_2O_3 镀液体系在铜基底上电结晶成核/生长过程.

1 实 验

Watts 型复合电镀液, $250\text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $40\text{ g/L NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $30\text{ g/L H}_2\text{BO}_3$ 和 $20\text{ g/L Al}_2\text{O}_3$ 粉体 (粒径 30 nm). 溶液用分析纯试剂和蒸馏水配制, H_2SO_4 和 NaOH 调节溶液的 pH 值 ($3.8\sim 3.9$). 上述镀液添加纳米 Al_2O_3 微粒后超声分散.

使用电化学工作站 (CHI 660C) 测试复合镀液体系和纯镍镀液体系的循环伏安和计时安培曲线. 三电极体系: 工作电极 (铜丝 $\phi 2.70\text{ mm}$), 经碳化硅砂纸打磨电极面, 然后, 蒸馏水、丙酮清洗, 晾干;

恒温: $50 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. 参比电极饱和甘汞电极, 辅助电极铂片. 每次测试静止稳定 30 min . 扫描速率: $5\sim 100\text{ mV}$. 计时安培曲线测试电位区间 $-350\sim -890\text{ mV}$, 步幅: 30 mV .

2 结果和讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 示出 Ni 纳米 Al_2O_3 镀液体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 可以看到, 在 $-130\sim -360\text{ mV}$ 电位区间内 (如箭头所示), 每条伏安曲线上均出现明显的还原电流峰. 该峰电流随扫速增加而逐渐增大, 峰电位负移, 这可能是氢的还原峰. 在电位 $-700\sim -750\text{ mV}$ 之间 (图 1a 虚线标示), 由于镍沉积成核/生长所引起的电流上升, 并随着电位负移, 电流明显增加. 图 1b 示出在扫描速率 100 mV/s 下, 纯 Ni 和 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 镀液体系的循环伏安曲线. 与纯 Ni 镀液相比, 前者峰电位较负, 峰电流略低, 意味粘附在阴极上纳米 Al_2O_3 微粒对中间产物 $\text{H}_{(\text{ads})}$ 吸附层之形成或氢还原有影响. $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 体系电沉积结晶的起始电位为 -740 mV 左右. 这时由于纳米 Al_2O_3 微粒粘附在阴极表面上, 使 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 共沉积的起始电位略滞后于纯镍电沉

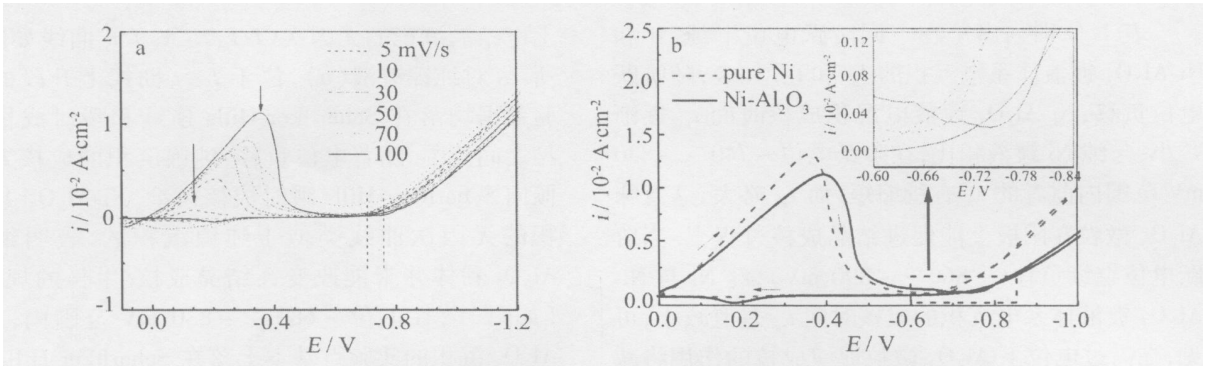


图 1 Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of electro deposition for Ni-Al₂O₃ solution system scan rate/mV · s⁻¹: a 5~100, b 100

积的。由图 1b 中插图可以清楚地看出：在 -740 ~ -800 mV 电位范围，Ni 纳米 Al₂O₃ 镀液体系电沉积存在一个感抗电流环，与纯 Ni 镀液体系电沉积类似（-650 ~ -750 mV 电位范围）。这表明，Ni 纳米 Al₂O₃ 镀液体系电沉积也经历着电结晶成核过程。

2.2 电结晶与电位阶跃

电结晶过程与电沉积的成核与生长有关。现今，大多采用 Scharifker-Hills 的三维成核模型^[6-8]，包括瞬时成核、连续成核，对应的暂态电流随阶段电位时间变化分别表示如下：

$$\text{瞬时成核: } I = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} c [1 - \exp(-N_0 \pi \kappa D t)] \quad (1)$$

$$\text{连续成核: } I = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} c [1 - \exp(-A n \pi \kappa' D t^2 / 2)] \quad (2)$$

式中，D_i 扩散系数，c 摩尔浓度，F_i Faraday 常数，n_i 参与化学过程中的电子数，A_i 成核速率常

数，t 时间，N₀ 最大晶核数密度或表面活性点数。

当电位由开路电位阶跃至金属沉积电位时，电极反应逐渐趋向于稳态反应（由物质传输控制）。稳态电流由下面的 Cottrell 方程式给出：

$$I = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} c_0 \quad (3)$$

式中，nF_i 镍离子的摩尔电荷，c₀ 溶液浓度。由式 (1)、(2) 可获得瞬时和连续成核的无因次表达式。

图 2 给出在不同阶跃电位下 Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积 I~t 曲线。可以看到，由于电极表面双电层充电，导致电流快速下降。在 -470 ~ -590 mV 电位区间内，Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的电流明显大于纯镍镀液的。当阶跃电位负至 -710 mV 时，电结晶成核/生长电流逐渐上升。至 -740 mV 左右，呈现成核/生长电流峰。即电极反应表面为扩散所控制。随阶跃电位增大，出现电流峰时间逐渐缩短，这反映高过电位下电结晶快速成核。

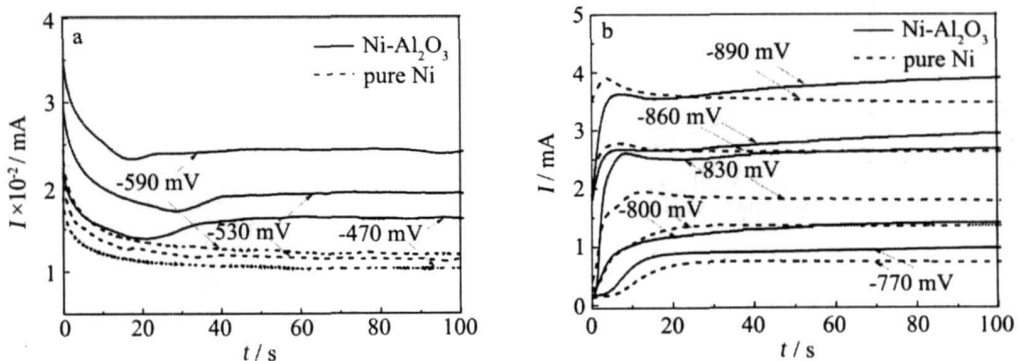


图 2 (Ni) 和 Ni-Al₂O₃ 镀液体系在不同阶跃电位下电沉积的 I~t 曲线

Fig 2 I~t curves of electro deposition for Ni and Ni-Al₂O₃ solution systems under various step potentials a -470~-590 mV, b -770~-890 mV

表 1 分别列出了在不同阶跃电位下纯 Ni 和 Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的 I_m 和 t_m. 如表, 随阶跃电位负移, Ni-Al₂O₃ 镀液电沉积成核时间 t_m 逐渐减小. 与纯 Ni 镀液相比, 在阶跃电位 -740 ~ -830 mV 范围内前者的 t_m 有所缩短, 而 I_m 略大, 这意味 Al₂O₃ 微粒在阴极上能促进结晶成核过程^[4]. 当阶跃电位继续负移 (-860 ~ -890 mV), 纯 Ni 与 Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的成核时间 t_m 差值减小, 可见, 在高过电位下 Al₂O₃ 微粒促使成核的作用将减弱. 此外, 作者之前研究表明 NiSiC 沉积的成核时间更短, SiC 微粒对镍结晶成核的促进作用更加明显^[5].

不同阶跃电位下纯 Ni 或 Ni-Al₂O₃ 在纯铜电极

上电结晶沉积的无因次 (I/I_m)² vs t/t_m 曲线如图 3 所示. 对纯镍镀液 (a), 位于 I~t 曲线上升段的实验数据均落在 Scharifker-Hills 连续和瞬时成核模型之间范围. 随着电位负移, 纯镍沉积的成核方式倾向 Scharifker-Hills 瞬时成核模型. Ni-Al₂O₃ 共沉积的无因次曲线类似于纯镍沉积的, 表明纳米 Al₂O₃ 粉体并未能改变镍结晶成核生长的规律. (如图 3b 在电位 -680 ~ -830 mV 范围内, Ni-Al₂O₃ 沉积的实验点基本上落在 Scharifker-Hills 两种模型之间, 在 -890 mV 下, 实验点非常接近瞬时成核模式. 这表明, 在高过电位下, Ni-Al₂O₃ 沉积形核同样遵循 Scharifker-Hills 瞬时成核模型, 与 E. Gomez 等^[9]文献报道是一致的.

表 1 纯 Ni 和 Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积阶跃电位暂态曲线 I_m 和 t_m

Tab 1 I_m and t_m in the step potential transient curves of Ni and Ni-Al₂O₃ solution systems

Potential/mV	Pure Ni		Ni-Al ₂ O ₃	
	t _m /s	I _m /10 ⁻³ A	t _m /s	I _m /10 ⁻³ A
-740	—	—	72.60	0.49
-770	36.54	0.75	26.50	0.90
-800	33.42	1.37	17.24	1.58
-830	12.42	1.95	8.20	2.61
-860	6.25	2.79	6.30	2.68
-890	3.43	3.92	4.00	3.62

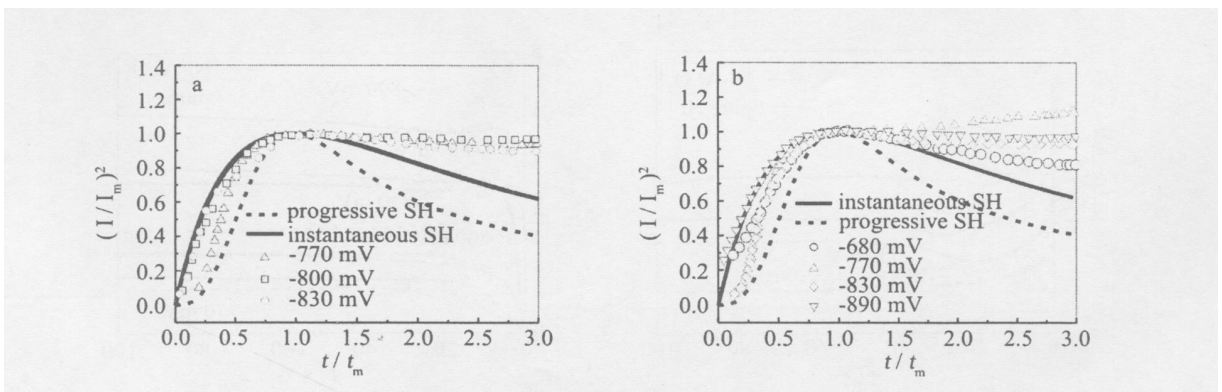
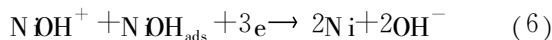
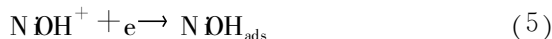
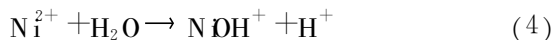


图 3 纯 Ni(a) 与 Ni-Al₂O₃ 镀液 (b) 体系电沉积的无因次 (I/I_m)² ~ t/t_m 曲线 (对应图 2)
 Fig 3 Non-dimensional (I/I_m)² ~ t/t_m curves of pure Ni (a) and Ni-Al₂O₃ solution systems (b) (corresponding to Fig 2)

2.3 Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积结晶过程

Epelboin 指出, Watts 溶液镍电沉积为连续电子转移步骤. 吸附中间物 NiOH_{ads} 参与还原过程. 电极反应如下^[10]:



纳米粉体具有显著的表面效应. 实验发现, 在镀液中添加 Al_2O_3 粉体会导致溶液 pH 明显改变就是一个旁证. Al_2O_3 微粒的 pH_{PZC} (零电荷电位 pH 值) 约为 $7 \sim 8$ ^[11], 而实验镀液 pH 值 (为 3.9), 此时, Al_2O_3 粉体表面呈现负电性, 吸附镀液中的阳离子 (氢离子和水合镍离子)^[12], 从而影响镍的电结晶过程.

纳米粉体粘附在阴极表面对 Ni 电沉积成核过程的影响可从 3 个方面考虑: a) 粉体导电性差, 覆盖在基底表面妨碍镀液还原离子向基底表面靠近, 阻碍传输过程, 减小放电表面; b) 纳米粉体吸附镀液离子粘附于基底表面, 扩大离子的吸附表面; c) 从界面能考虑, Al_2O_3 微粒在基底的吸附也是成核的有利场所, 可作为成核活化点.

承上所述, 当阶跃电位至 -710 mV 时, 纯 Ni 镀液体系即开始电沉积, 对 Ni-Al₂O₃ 镀液体系而言, 因粉体遮掩, 导致基底有效面积减小, 还原电流减小, 循环伏安曲线镍电沉积的起峰电位推延至 -740 mV . 但是, 因粉体粘附在基底表面又能扩大离子的吸附比表面, 吸附在纳米 Al_2O_3 粉体表面的氢离子和水合镍离子, 通过电迁移、扩散到基底表面还原放电. 纳米 Al_2O_3 粉体在基底表面增加了成核的活化点, 并可能促使中间物 H_{ads} 和 NiOH_{ads} 的转化, 另外, 基底有效比表面变小, 促使还原的镍原子相对富集, 有利于镍结晶成核, 这就导致在同样的阶跃电位区间 ($-740 \sim -830 \text{ mV}$) 内, Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的成核诱导时间 t_{n} 比纯镍的 t_{n} 更短.

随着阶跃电位负移, 在较高的阶跃电位下, 镍在基底上成核生长的活化能减小, 其电结晶成核速率加快, 造成反应离子供应不足. 同时, 在静电力的作用下, 粉体微粒在基底表面上的吸附量也有所增加, 进一步阻碍了 H_3O^+ 和 $\text{Ni}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 等离子的传输, 减小了镍离子放电的实际表面^[13]; 因此, 粉体微粒对镍结晶成核促进作用已明显减弱,

表现为复合电沉积的成核时间与纯镍的基本上相当.

Watts 镀液添加 SiC 颗粒, 同样可促进镍的电结晶成核过程^[5]; 而微米级 SiC 颗粒对镍电结晶成核的作用甚至大于纳米级 Al_2O_3 粉体, 可能与 SiC 颗粒憎水性^[14] 及对基底的遮掩有关.

3 结 论

Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的起始电位 (-740 mV) 负移的主要原因为纳米 Al_2O_3 微粒吸附在基底表面上阻碍物质传输和离子放电.

随阶跃电位负移, Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积成核时间 t_{n} 逐渐缩短. 与纯 Ni 镀液体系电沉积的 t_{n} 相比, 在 $-740 \sim -830 \text{ mV}$ 较低阶跃电位下, Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积的成核时间 t_{n} 明显缩短, 表明 Al_2O_3 微粒有助于镍的电结晶成核过程.

在较高阶跃电位下, 两体系电沉积成核时间相当. 在 -890 mV 阶跃电位下, Ni-Al₂O₃ 镀液体系电沉积初始阶段成核过程满足于 Scharifker-Hills 三维瞬时成核模型, Al_2O_3 微粒并没有改变镍在基底上电沉积成核机理.

参考文献 (References):

- [1] Yeh S.H., Wan C.C. A study of SiC-Ni composite plating in the Watts bath [J]. *Plating and Surface Finishing* 1997, 84 (3): 54.
- [2] Sandra W. Watson. Electrochemical study of SiC particle occlusion during nickel electrodeposition [J]. *J Electrochem Soc* 1993, 140 (8): 2235-2238.
- [3] Benea L., Bonora P.L., Borello A., et al. Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by Electrodeposition [J]. *Solid State Ionics* 2002, 151: 89-95.
- [4] TU Wei-yi (涂伟毅), XU Bin-shi (徐滨士), DONG Shi-yun (董世远), et al. Effect of Al_2O_3 on electrochemical nucleation and chemical binding interaction in nickel electrodeposition [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2005, 15(4): 889-896.
- [5] ZHAO Xu-shan (赵旭山), TAN Cheng-yu (谭澄宇), CHEN Wen-jing (陈文敬), et al. Nucleation kinetics analysis of Ni-SiC composite film during early electrocrystallization processes [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 2008, 18(5): 823-828.
- [6] Fleischmann M., Thirsk H.R. Potentiostatic study on the growth of deposits on electrodes [J]. *Electrochimica Acta*

- ta 1959, 1, 146-160.
- [7] Greef R, Peat R, Peter L M, et al. Instrumental methods in electrochemistry [M]. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 304-309.
- [8] Benea L. Composite electrodeposition—theory and practice [M]. Editor: Porto Franco, Romania, 1998.
- [9] Gomez E, Muller C, Proud W G, et al. Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: influence of potential on deposit morphology [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22, 872-876.
- [10] Epelboin I, Josselin M, Wiat R. Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes [J]. J Electroanal Chem, 1981, 119 (1): 61-67.
- [11] REN Jun (任俊), SHEN Jian (沈健), LU Shou-ci (卢寿慈). Particle dispersed science & technique [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [12] GUO He-tong (郭鹤桐), ZHANG San-yuan (张三元). Composite plating technique [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007, 58.
- [13] Hu F, Chan K C. Deposition behaviour and morphology of Ni/SiC electro-composites under triangular waveform [J]. Applied Surface Science, 2005, (243): 251-258.
- [14] Nowak P, Socha R P, Kaisheva M, et al. Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SnO_2 particles with nickel [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30, 429-437.

Influence of Nano- Al_2O_3 Particles in Nickel Electro-crystallization Process

TAN Cheng-yu^{*}, HU Wei, CUI Hang, LIU Yu

(Key Laboratory of Ministry of Education for Material Science and Engineering
Central-South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of nano- Al_2O_3 particles in nickel electro-deposition on copper matrix from acid sulfate solution was studied under various potentials by using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The results show that the beginning potential of electro-deposition was about -740 mV (vs SCE) for Ni- Al_2O_3 solution system. With the step-potential moving to the negative direction, the nucleation time of electro-deposition for Ni- Al_2O_3 solution system was shortened gradually. Compared with that of pure Ni deposition system, the nucleation time t_n , corresponding to the peak current of Ni- Al_2O_3 deposition system was apparently shortened under the lower step-potential $-740 \sim -830$ mV, which indicates that Al_2O_3 particles promote the nucleation process of nickel electro-crystallization. Under the step-potential of -890 mV (vs SCE), the electro-deposition nucleation of Ni- Al_2O_3 solution system in the initial stage meets the instantaneous Scharifker-Hill model with three-dimensional

Key words: Ni-nano Al_2O_3 coating; electro-crystallization nucleation; $I \sim t$ curve