

1997-05-28

Mechanism and Texture of Ni Mo Alloy Electrodeposition

Ling Huang

Shukai Xu

Jaoning Tang

Fangzu Yang

Shaomin Zhou

Recommended Citation

Ling Huang, Shukai Xu, Jaoning Tang, Fangzu Yang, Shaomin Zhou. Mechanism and Texture of Ni Mo Alloy Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(2): Article 11.

DOI: 10.61558/2993-074X.3114

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss2/11>

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.

· 96 电镀会议推荐论文 ·

NiMo 合金电沉积层织构及形成机理

黄 令* 许书楷 汤皎宁 杨防祖 周绍民

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 在组成为: 0.22 mol/L 硫酸镍, 0.06 mol/L 钼酸钠和 0.3 mol/L 柠檬酸钠的溶液, 于纯铜片上采用恒电流沉积, 所得 NiMo 合金沉积层经 X 射线衍射测定, 结果表明在温度为 25 ~ 50 °C, 电流密度为 10 mA · cm⁻² ~ 30 mA · cm⁻² 范围, NiMo 合金沉积层表现为 (111) 择优取向。循环伏安和电位阶跃实验表明镍钼合金电结晶过程按照连续成核和三维生长方式进行。NiMo 合金电沉积过程的电化学交流阻抗谱表明 NiMo 共沉积过程经历了吸附中间产物步骤, 由于吸附态物种氢氧化镍和钼的氧化物将阳晶粒 (111) 晶面的生长, 从而使镍钼沉积层表现为 (111) 择优取向。

关键词 NiMo 合金电沉积, 织构, 电结晶机理

由于 NiMo 合金具有高耐蚀性和析氢电催化活性, 因而人们对 NiMo 合金的制备开展了广泛的研究, 其中采用电沉积的方法制备尤其引人注目, 通过控制电沉积条件 (镀液组成, 温度, pH, 电流密度等) 可以制得性能优越的 NiMo 合金沉积层。单金属钼不能从水溶液中电沉积, 但镀液中有镍离子时能发生诱导共沉积, 电沉积出 NiMo 合金^[1], 关于 NiMo 合金电沉积已有许多报道^[2,3]。

在金属电沉积过程中, 沉积层表面有相当数量的晶粒表现出某种共同的取向特征, 这种现象称为织构, 又称择优取向。沉积层的织构不仅影响沉积层的显微硬度, 内应力等物理性能, 而且具有不同的电化学性能, 因此研究沉积层择优取向对金属电沉积具有重要的指导意义。Chassaing 等探讨了高温 NiMo 合金沉积层的织构^[4], 发现镀液温度在 100 ~ 160 °C 时, NiMo 合金沉积层表现 (100) 取向。但人们对 NiMo 合金沉积层的织构形成机理研究较少报道。本文探讨电沉积条件对 NiMo 合金电沉积层织构的影响以及其织构形成机理。

1 实验方法

1) 样品的制备 电解液由 0.22 mol/L 硫酸镍, 0.06 mol/L 钼酸钠, 0.3 mol/L 柠檬酸钠组成, 以氨水调节溶液 pH = 11, 纯 Cu 片 (99.99%) 作阴极, 面积 2.0 cm², 其非工作面有清漆绝缘, 电沉积前依次用 2#、4#、6# 金相砂纸打磨, 然后经丙酮, 稀酸处理后用二次蒸馏水冲洗, 所用试剂皆为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制。采用恒电流沉积, 电流密度 10 ~ 50 mA/cm², 温度 25 ~ 60 °C, 所得 NiMo 合金沉积层备用。

2) 沉积层的织构表征方法 沉积层的择优取向度由 D/MAX-RC 转靶 X 射线衍射仪

(RIGA KU 公司)测定, 根据文献^[5]中的公式进行计算

3) 循环伏安实验和电位阶跃实践 以铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 玻碳电极作研究电极, 电极面积 0.5 cm^2 电解液同 1), 采用 CH1660 (美国 CH instrument 公司) 测定

4) NiMo 合金电沉积过程的交流阻抗测定, 频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$, 电解液同 1), 研究电极是玻碳电极 (0.166 cm^2), 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极

2 结果与讨论

2.1 电沉积条件对 NiMo 合金电沉积层结构的影响

1) 电流密度的影响 在温度为 22°C 时, 对镍钼合金镀液中的阴极施加不同的电流所得镀层经 X 射线衍射测定, 结果表明镀层仍为立方晶系, 其点阵型式为面心点阵 F, 镍钼合金为固溶体 从 X 射线衍射结果计算其 (111) 织构度 (图 1), 从图 1 可知, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 镀层 (111) 织构度为 70%, 随着电流密度增加, (111) 织构度逐渐降低, 因此在低电流密度时镍钼合金沉积层表现为 (111) 择优取向

2) 温度的影响 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在不同的镀液温度下所得镀层经 X 射线衍射测定其 (111) 织构度 (图 2), 在温度为 22°C 时其 (111) 织构度为 70%, 随着温度的增大, (111) 织构度略有增加, 当温度大于 50°C 时, (111) 织构度降低, 因此在镀液温度 $22 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内, 所得镍钼合金沉积层表现为 (111) 择优取向

2.1 镍钼合金电沉积伏安特性和初期行为

1) 图 3 为玻碳电极上镍钼合金电沉积循环伏安曲线. 从图 3 可知当电位 (E) 向阴极方向扫描时, 在 $E = -1.0 \text{ V}$ 镍钼发生共沉积, 随着电位的负移, 阴极电流逐渐增加, 当电位比 -1.2 V 更负, 电流迅速增加, 随着电位向正向扫描, 于 $E = -0.99 \text{ V}$ 处曲线发生交叉, 电位 $E = -0.62 \text{ V}$ 时有一溶出峰, 从这些特征可以看出, 镍钼合金电沉积有成核过程, 而不是欠电位沉

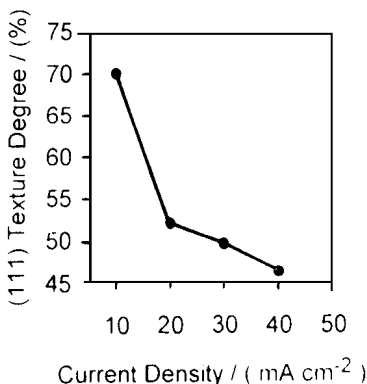


图 1 不同电流密度下的镍钼合金沉积层 (111) 织构度

Fig 1 Texture degree of NiMo alloy deposits at various current densities

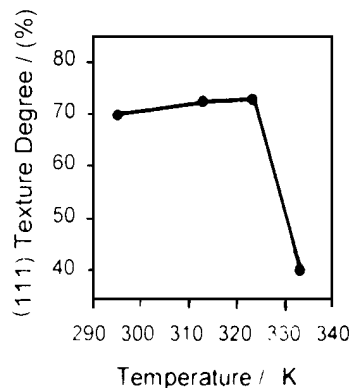


图 2 不同温度下的镍钼合金沉积层 (111) 织构度

Fig 2 Texture degree of NiMo alloy deposits at various temperature

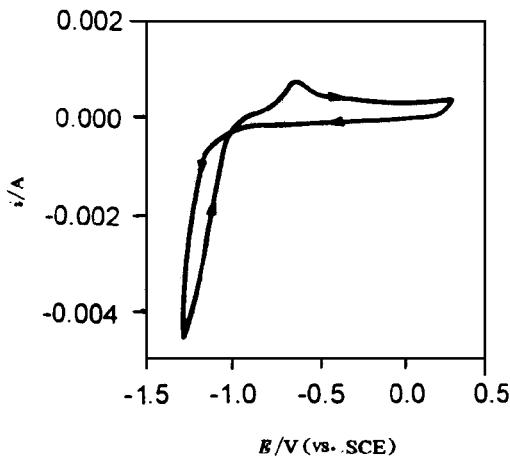


图 3 玻碳电极上镍钼合金电沉积循环伏安曲线
扫描速度 50 mV/s, 25
Fig 3 Cyclic voltammograms of NiMo alloy
electrodeposition on vitreous carbon electrode

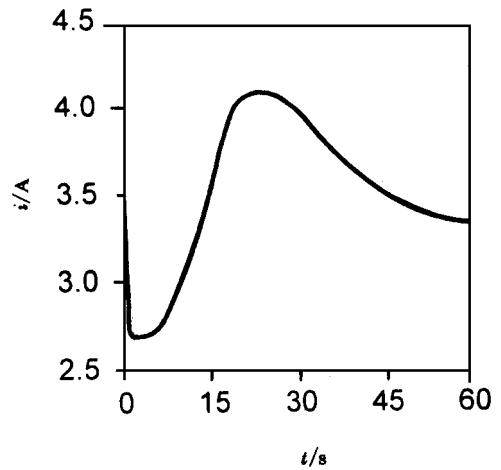


图 4 玻碳电极上镍钼合金电沉积的 $i \sim t$ 曲线
 $E = -1.20 \text{ V}/(\text{vs SCE})$
Fig 4 $I \sim t$ transients of NiMo alloy electrodeposition on vitreous carbon electrode

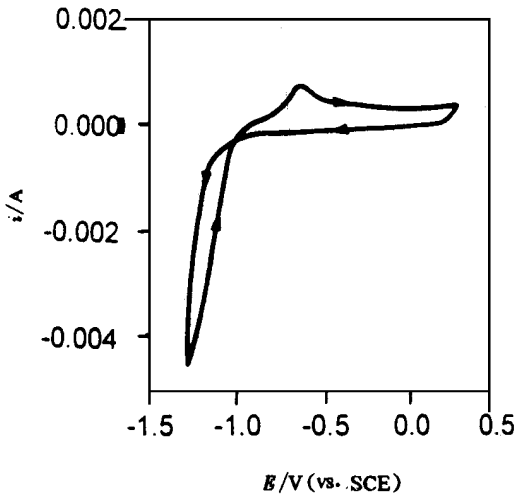


图 5 玻碳电极上镍钼合金电沉积初期的 $i^{1/3} \sim t$ 曲线
Fig 5 $i^{1/3} \sim t$ plot (data from Fig 4) for NiMo alloy electrodeposition

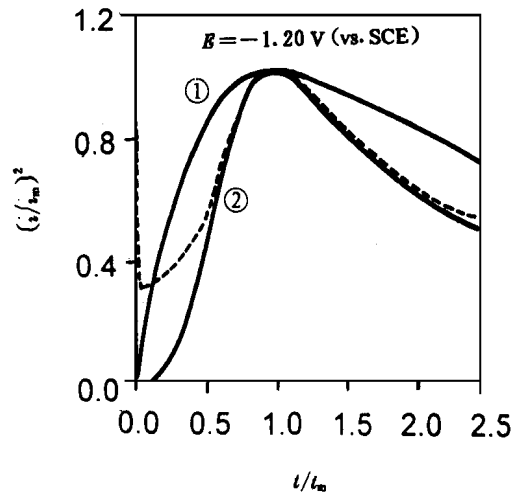


图 6 从图 4 的数据作出的无因次 $(i/i_m)^2 \sim t/t_m$ 曲线
Fig 6 Non-dimensional $(i/i_m)^2$ vs t/t_m curve of the data in Fig 4

积

2) 图 4 为玻碳电极上镍钼合金电沉积初期电位阶跃的电流~时间暂态曲线,从图 4 可知镍钼合金电结晶过程经历成核过程 在电位阶跃初期的极短时间内,由于双电层充电导致电流~时间暂态曲线中电流先迅速上升随后下降的现象,紧接着由于晶核的形成和新相的生长,电流再次逐渐上升,在电流达到最大值后出现电流衰减,此时整个电极表面可能表现为线性扩



散 从图 4 中取时间 $t = 1 \sim 2 \text{ s}$ 区间的电流值作 $i^{1/3} \sim t$ 曲线得图 5, 从图 5 可知 $i^{1/3}$ 与 t 呈直线关系 对电结晶成核过程, 其瞬时成核和连续成核机理的无因次方程分别为:

$$(i/i_m)^2 = 1.9542(t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (\text{瞬时成核}) \quad (1)$$

$$(i/i_m)^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (\text{连续成核}) \quad (2)$$

t_m 为暂态电流达到最大值的时间, 作 $(i/i_m)^2 \sim t/t_m$ 曲线得图 6, 图中实线 (1)、(2) 各代表按方程 (1)、(2) 绘出的理论曲线, 而虚线则代表玻碳电极上镍钼合金电沉积初期的 $(i/i_m)^2 \sim t/t_m$ 曲线, 显然虚线与连续成核的无因次曲线相吻合, 表明镍钼合金电结晶过程按照连续成核和三维生长方式进行^[6,7].

2.3 镍钼合金电沉积过程的阻抗特征

图 7 为镍钼合金电沉积过程的 EIS 谱, 沉积电位从开路电位 $E = -0.6 \text{ V}$ 逐步负移到 -1.3 V . 在电位为 -1.0 V 时 EIS 谱的高频区出现一个大的电容峰, 在低频区出现电容峰的弯曲, 从该图可看出此时半圆的圆心并不在实轴上. 在电位为 -1.1 V 时 EIS 谱的高频区仍然出现一个电容峰但峰形变小, 在中频区曲线出现交叉, 随着电位的负移, 在电位为 -1.3 V 时 EIS 谱的高频区的电

容峰峰形更小, 在中频区曲线也出现交叉, 同时在低频区出现一个小的电容峰. 从镍钼合金电沉积过程的 EIS 谱可知中频区曲线出现交叉, 在低频区出现诱导电容峰, 表明镍钼合金电沉积过程经历了吸附中间产物步骤, 随后吸附态中间产物继续捕获电子被还原为最终产物. 此时有吸附中间产物的电极过程其等效电路可以看成是电化学反应电阻和与吸附有关的阻抗的并联^[8]. 六价钼的还原首先还原为二氧化钼, 然后柠檬酸钠还原产生的氢

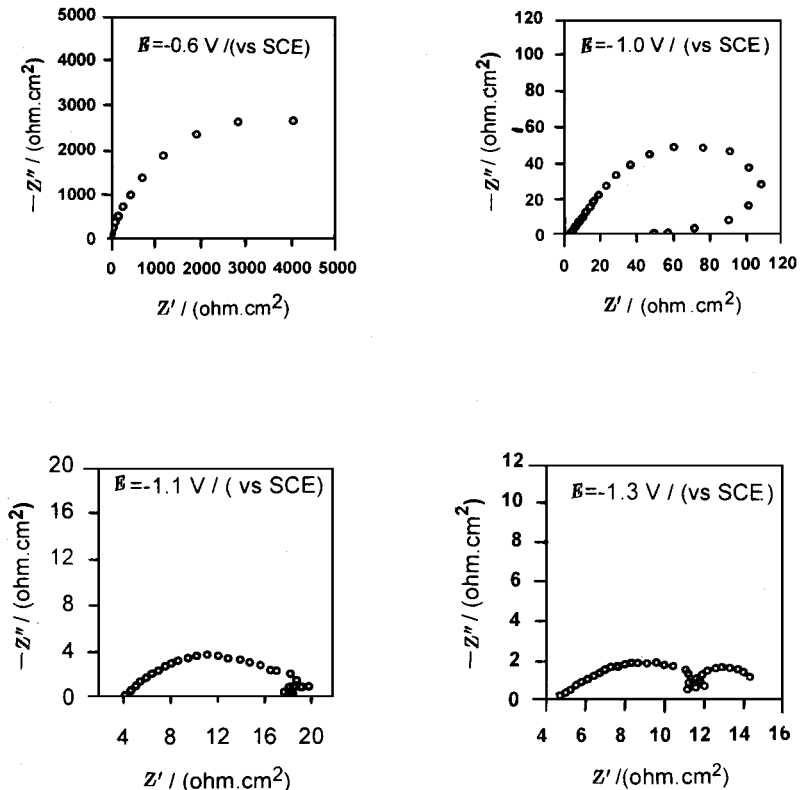


图 7 镍钼合金电沉积过程的 EIS 谱

Fig 7 Complex plane impedance plots for electrodeposition of NiMo alloy

对二氧化钼进一步还原^[9], 二氧化钼可能参与电极表面吸附 Ni(II) 还原经历吸附态的 Ni(I) ads, 在碱性条件下吸附态的 Ni(I) ads 可能以 Ni(OH) ads 形成存在, 然后该吸附中间物进一步还原 Ni 吸附物种氢氧化镍和钼的氧化物将阻化晶体的生长, 可能由于它们对(111)晶面的阻化作用大, 使得(111)晶面的生长速度减慢, 而成为保留面, 最后镍钼沉积层表现为(111)择优取向

Mechanism and Texture of NiMo Alloy Electrodeposition

Huang Ling* Xu Shukai Tang Jaoning Yang Fangzu Zhou Shaomin
(Dept. of Chem. Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract NiMo alloy deposits with (111) preferred orientation was obtained in a solution of 0.22 mol/L NiSO₄ · 6H₂O, 0.06 mol/L NaMoO₄ · 2H₂O and 0.3 mol/L Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O in temperature from 25 to 50 °C, and current densities ranged from 10 mA · cm⁻² to 30 mA · cm⁻². The electrodeposition of NiMo alloy was studied by cyclic voltammetry and potential step experiment. It was shown that NiMo alloy is formed by mechanism involving progressive nucleation followed by three dimensional growth of the metal centres. The complex plane impedance plots indicate codeposition of NiMo alloy involves the intermediate adion. The growth of (111) plane of crystallite is inhibited with adsorption of (NiOH)_{ads} and MoO₂. So NiMo alloy deposit exhibits (111) preferred orientation.

Key words NiMo alloy electrodeposition, Texture, Electrocrystallization mechanism

References

- 1 A Brenner *Electrodeposition of Alloys* New York: Academic Press, 1963, 2: 429
- 2 H H Uhlig, P Bond, H Feller Corrosion and Passivity of Mo-Ni Alloy in Hydrochloric Acid *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110: 650
- 3 M Cherkaoui, E Chassaing, K Vu Quang Pulse-plated NiMo Coatings *Plating and Surf. Finishing*, 1987, 74(10): 50
- 4 E Chassaing, K Vu Quang et al High-Temperature NiMo Electrodeposited Alloys Structure and Properties *Plating and Surf. Finishing, Aug.* (1990) 60
- 5 许书楷, 杨防祖, 周绍民 电沉积条件对镀锌层织构的影响 *电化学*, 1995, 1(4): 408
- 6 R Greef, R Peat, L M Peter et al Instrumental Methods in Electrochemistry *Ellis Harwood, Chichester*, 1985: 304
- 7 B Scharifker, G Hills *Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation*. 1983: 7, 879
- 8 周仲伯, 陈永言 电极过程动力学基础教程 武汉: 武汉大学出版社, 1989: 282
- 9 E Chassaing, K Vu Quang et al Mechanism of Nickel-Molybdenum Alloy Electrodeposition in Citrate Electrolytes *J. Appl. Electrochem.*, 1989, 19: 839