

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.04.001

## Ni-Co-W 合金电沉积行为及成核机理

温林洁, 张丽楠, 周宗熠, 李运刚, 杨海丽\*

(华北理工大学 冶金与能源学院, 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

**摘要:** 采用循环伏安、阴极极化曲线、电化学阻抗谱、计时电流等方法对 Ni-Co-W 合金的电沉积行为及成核机理进行研究。结果表明, Ni-Co-W 合金的电沉积是一个存在成核行为的不可逆过程。Ni-Co-W 合金的成核机制为瞬时成核, 合金的电沉积由动力学和扩散过程混合控制, 主要受动力学控制。

**关键词:** Ni-Co-W 合金; 电沉积行为; 成核机理; 速率控制步骤

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Electrodeposition Behavior and Nucleation Mechanism of Ni-Co-W Alloy

WEN Linjie, ZHANG Linan, ZHOU Zongyi, LI Yungang, YANG Haili\*

(College of Metallurgy and Energy, Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** The electrodeposition behavior and nucleation mechanism of Ni-Co-W alloy were studied by cyclic voltammetry, cathodic polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. The results show that electrodeposition of Ni-Co-W alloy is an irreversible process with nucleation behavior. The nucleation mechanism of Ni-Co-W alloy is instantaneous nucleation. The electrodeposition of alloys is controlled by both kinetics and diffusion processes, and is mainly controlled by kinetics.

**Keywords:** Ni-Co-W alloy; electrodeposition behavior; nucleation mechanism; rate-determining step

Ni-Co 合金具有良好的延展性、软磁性, 被广泛应用于各种磁性器件领域<sup>[1]</sup>。但仍存在硬度较低、高温稳定性较差等问题, 限制了其更广泛的应用<sup>[2]</sup>。W 及其合金具有良好的摩擦性能、硬度和高温稳定性<sup>[3]</sup>。在镍基合金中加入 W 元素可以有效地提高其硬度和高温稳定性<sup>[4]</sup>。电沉积法具有操作简便、设备简单及成本低等优点<sup>[5]</sup>, 是制备 Ni-Co-W 合金的主要手段。M.A. Farzaneh 等<sup>[2]</sup>研究了电流密度对 Ni-Co-W 合金晶粒尺寸的影响; 郭跃萍等<sup>[4]</sup>研究了 pH 值对 Ni-Co-W 合金软磁性的影响; Caio Felipe

Baldessin 等<sup>[6]</sup>研究了 Ni 和 Co 的含量对 Ni-Co-W 合金结晶度的影响。目前有关 Ni-Co-W 合金的电沉积机理尚未研究, 本文采用电沉积法制备 Ni-Co-W 合金, 通过循环伏安、阴极极化曲线、电化学阻抗谱、计时电流等方法对 Ni-Co-W 合金的电沉积行为及成核机理进行研究。

### 1 实验

#### 1.1 电解液及其组成

单金属 Ni 电沉积的电解液组成为: 150 g/L

收稿日期: 2019-08-07

修回日期: 2020-04-12

作者简介: 温林洁(1993 - ), 男, 河北省邢台人, 硕士研究生, 主要从事金属材料表面处理方面的研究。

通信作者: 杨海丽, E-mail: sjmsxmhl@126.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774142)

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 300 \text{ g/L}$  柠檬酸钠; Ni-W 合金电沉积的电解液组成为:  $150 \text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ g/L Na}_3\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 294 \text{ g/L}$  柠檬酸钠; Ni-Co-W 合金电沉积的电解液为:  $150 \text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 15 \text{ g/L CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 20 \text{ g/L Na}_3\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 294 \text{ g/L}$  柠檬酸钠。

测试时,上述电解液均用质量分数均为 15 % 的稀硫酸和 NaOH 溶液调节电解液的 pH 值为 5.0,并控制电解液温度为  $30^\circ\text{C}$

## 1.2 测试方法

采用德国 ZAHNER 公司 IM6eX 电化学工作站对 Ni-Co-W 合金的电沉积行为和成核机理进行研究,选用三电极体系:工作电极为玻碳旋转圆盘电极(美国 BASi, RDE-2 型,电极面积约  $7.07 \text{ mm}^2$ ,转速  $1 \sim 10000 \text{ rpm}$  可调),参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂丝电极。循环伏安曲线测试电位扫速为 20、40、60 和  $80 \text{ mV/s}$ ,扫描范围在  $0.2 \sim -1.5 \text{ V}$  之间;阴极极化曲线测试电位扫速为  $5 \text{ mV/s}$ ,扫描范围为  $-0.4 \sim -1.6 \text{ V}$ ,旋转圆盘电极转速为 100、400、900 和  $1600 \text{ r/min}$ ;电化学阻抗谱测试扰动信号振幅  $5 \text{ mV}$ ,测试频率范围  $100 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安曲线分析

图 1(a)、(b)和(c)分别为 Ni、Ni-W、Ni-Co-W 电沉积循环伏安曲线。由图 1 可知, Ni、Ni-W、Ni-Co-

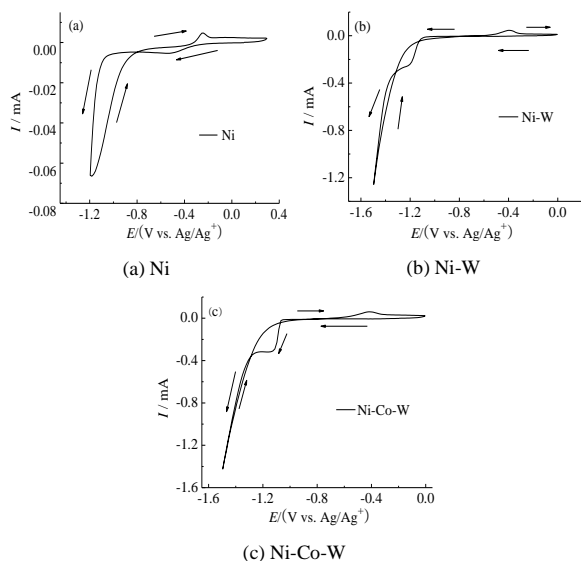


图 1 Ni、Ni-W、Ni-Co-W 循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves of Ni, Ni-W, Ni-Co-W

W 的沉积电位分别为  $-1.11 \text{ V}$  (沉积电流显著增大)、 $-1.2 \text{ V}$  和  $-1.1 \text{ V}$ ,且均存在成核环,说明三者的沉积均存在成核行为<sup>[7]</sup>, Ni-Co-W 合金的沉积电位最正。

图 2(a)是不同扫速下 Ni-Co-W 合金的循环伏安曲线。由图 2(a)可知,随着扫速的增大, Ni-Co-W 合金还原峰电位负移。图 2(b)是还原峰峰电位 ( $E_{p,c}$ )与扫速的对数 ( $\ln v$ ) 的关系曲线。由图 2(b)可知,  $E_{p,c} \sim \ln v$  关系曲线呈良好的线性关系,说明 Ni-Co-W 合金的电沉积反应为不可逆过程<sup>[8]</sup>。

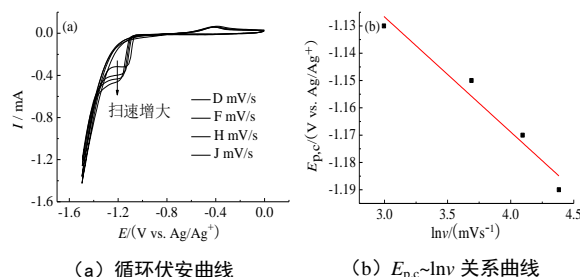


图 2 不同扫速下 Ni-Co-W 合金电沉积的循环伏安曲线和  $E_{p,c} \sim \ln v$  关系曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry curves and  $E_{p,c} \sim \ln v$  relationship of Ni-Co-W alloy electrodeposited with different scan rate

### 2.2 阴极极化曲线分析

图 3 是不同转速下 Ni-Co-W 合金电沉积的阴极极化曲线。由图 3 可知,随着转速的增大,沉积电流变大,这是因为转速的增大可减薄扩散层,使金属离子更易到达电极表面放电,电极反应速率加快<sup>[9]</sup>。

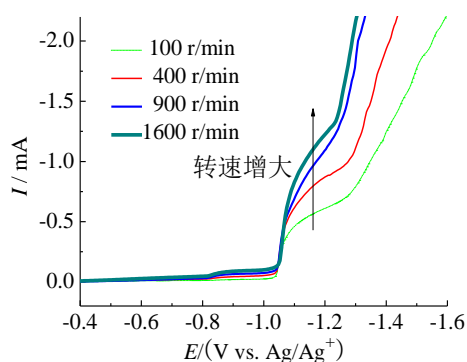


图 3 不同转速下 Ni-Co-W 合金电沉积阴极极化曲线

Fig.3 Cathodic polarization curves of Ni-Co-W alloy electrodeposited with different rotation rate

为了研究不同电位下 Ni-Co-W 合金电沉积反应的速率控制步骤,做  $-1.1 \text{ V}$  和  $-1.2 \text{ V}$  时(混合控制区)  $I^1 \sim \omega^{-1/2}$  关系曲线,如图 4 所示。由图 4 可知,

$I^1 \sim \omega^{-1/2}$  均呈良好的线性关系, 满足 Koutecky-Levich 关系<sup>[10]</sup>, 说明反应受扩散和动力学混合控制。

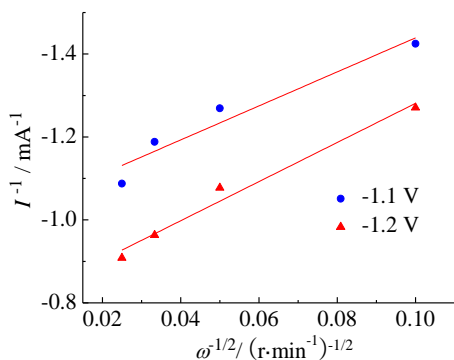


图 4 不同电位下  $I^1 \sim \omega^{-1/2}$  关系曲线

Fig.4  $I^1 \sim \omega^{-1/2}$  curves with different potentials

### 2.3 电化学阻抗谱分析

图 5 是不同电位下 Ni-Co-W 合金电沉积的电化学阻抗谱。由图 5 可知, 当电位为 -1.1 V 时, 阻抗谱高频端依然是由  $C_{dl}$  和  $R_{ct}$  并联造成的容抗弧, 低频端是由吸附作用造成的小容抗弧, 由吸附电阻  $R_{ads}$  和吸附电容  $Q_{ads}$  组成。当电位增大到 -1.2 V 时, 阻抗谱变成了一个容抗弧, 反应变为了只有电化学极化电阻时阻抗谱。均未出现 Warburg 扩散电阻特征<sup>[11]</sup>, 说明合金的电沉积主要受动力学过程控制, 当电位为 -1.1 V 时, 动力学过程由电化学极化和吸附过程组成; 当电位为 -1.2 V 时, 动力学过程仅为电化学极化过程。

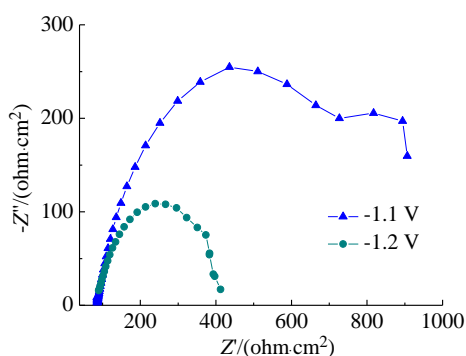


图 5 不同电位下 Ni-Co-W 合金电沉积的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of Ni-Co-W alloy electrodeposited with different potentials

### 2.4 计时电流分析

图 6(a) 是不同电位下 Ni-Co-W 合金电沉积的计时电流  $I \sim t$  曲线。由图 6(a) 可知, 随着电位的负移, 反应达到最大沉积电流 ( $I_m$ ) 所需的时间 ( $t_m$ ) 缩

短, 说明成核速率逐渐加快, 这是因为电位的负移会导致阴极极化加大, 成核的驱动力变大, 合金的成核率上升。

通过检验恒电位阶跃初期  $I \sim t^n$  暂态曲线的线性关系, 可以判断 Ni-Co-W 合金电沉积结晶成核机理。当  $n=1/2$  时, 为瞬时成核机制; 当  $n=3/2$  时, 为连续成核机制。根据图 6(a) 中  $I \sim t$  曲线数据, 取  $n=1/2$  得到 Ni-Co-W 合金电沉积初期  $I \sim t^{1/2}$  暂态曲线, 如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可知, 不同电位下,  $I$  与  $t^{1/2}$  明显呈线性关系, 表明在 -1.1 V、-1.2 V 电位下, Ni-Co-W 合金电沉积结晶机制为瞬时成核<sup>[12]</sup>。

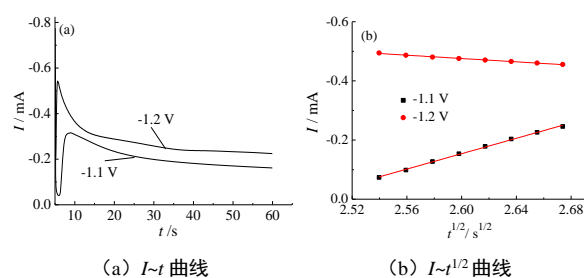


图 6 不同电位下 Ni-Co-W 合金电沉积  $I \sim t$  和  $I \sim t^{1/2}$  暂态曲线

Fig.6  $I \sim t$  and  $I \sim t^{1/2}$  curves of Ni-Co-W alloy electrodeposited with different potentials

为研究不同电位下 Ni-Co-W 合金的成核机制, 作不同电位下合金电沉积的  $(II/I_m)^2 \sim t/t_m$  无因次曲线, 如图 7 所示。电位为 -1.1 V 和 -1.2 V 时的无因次曲线与理论瞬时成核曲线更加相近, 说明 Ni-Co-W 合金的成核机制为瞬时成核, 这与检验恒电位阶跃初期  $I \sim t^{1/2}$  暂态曲线的线性关系所得结论一致。

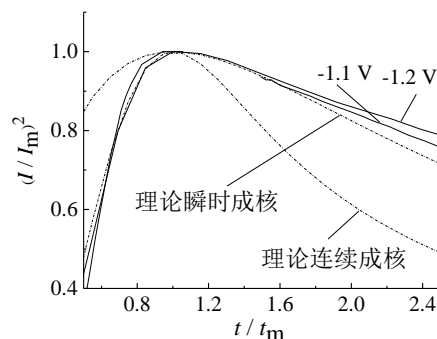


图 7 不同电位下 Ni-Co-W 合金电沉积的  $(II/I_m)^2 \sim t/t_m$  无因次曲线

Fig.7  $(II/I_m)^2 \sim t/t_m$  dimensionless curve of Ni-Co-W alloy electrodeposited with different potentials

### 3 结 论

(1) Ni-Co-W 合金的电沉积过程存在成核行为, 电极反应是一个不可逆过程。

(2) Ni-Co-W 合金的电沉积过程由动力学和扩散混合控制, 主要受动力学控制。

(3) Ni-Co-W 合金的成核机制为瞬时成核。

### 参考文献

- [1] Hassani S, Raeissi K, Golozar M A. Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38 (5): 689-694.
- [2] Farzaneh M A, Raeissi K, Golozar M A. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 489(2): 488-492.
- [3] 刘其宗, 张迎春, 刘艳红, 等. 电沉积钨及钨合金涂层的研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 26(1): 142-146.  
Liu Q Z, Zhang Y C, Liu Y H, et al. Research development of electrodeposited tungsten and tungsten alloys coating [J]. *Materials Reports*, 2016, 26(1): 142-146(in Chinese).
- [4] 郭跃萍, 李建功, 孙晓军. 电沉积 Ni-Co-W 合金的微结构与软磁性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(7): 1292-1295.  
Guo Y P, Li J G, Sun X J. Microstructure and soft magnetic properties of electrodeposited Ni-Co-W alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(7): 1292-1295(in Chinese).
- [5] 邝忠诚. Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub>吸收层的电沉积法制备及其光电特性的研究[D]. 郑州: 河南大学, 2017.
- [6] Baldessin C F, Morais Nepel T C, Almeida Neto A F, et al. The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018, 96(6): 1284-1289.
- [7] Li Y, Ding Z Y, Liu S J, et al. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(7): 1656-1664.
- [8] Osipenko A, Maershin A, Smolenski V, et al. Electrochemistry of oxygen-free curium compounds in fused NaCl-2CsCl eutectic [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 396(1): 102-106.
- [9] 陈微, 廖玲文, 何政达, 等. 利用 K-L 方程估算旋转圆盘电极体系反应动力学电流的误差来源分析[J]. *电化学*, 2016, 20(5): 444-451.  
Chen W, Liao L W, He Z D, et al. On the origin of the errors of  $i_k$  as estimated from K-L equation in rotating disk electrode system [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016, 20(5): 444-451(in Chinese).
- [10] Franceschini E A, Lacconi G I, Corti H R. Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: New insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 159 (20): 210-218.
- [11] Mahdi K. Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance characteristics of porous nano-spherical MnO<sub>2</sub> electrode [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(9): 10863-10870.
- [12] 孟庆波, 齐海东, 卢帅, 等. Sn-Ni-Mn 合金的电沉积行为及成核机制[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(3): 186-191.  
Meng Q B, Qi H D, Lu S, et al. A electrodeposition behavior and nucleation mechanism of Ni-Sn-Mn alloy [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(3): 186-191(in Chinese).