

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.003

# 镍离子浓度对低共熔溶剂中化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的影响

向倩<sup>1</sup>, 王文昌<sup>1\*</sup>, 张然<sup>1</sup>, 秦水平<sup>2</sup>,  
吴敏娴<sup>1</sup>, 陈艳丽<sup>1</sup>, 光崎尚利<sup>2</sup>, 陈智栋<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164;  
2. 阔智材料科技(常州)有限公司, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 低共熔溶剂具有易降解、电化学窗口宽、合成简单及较低的成本等优点, 被认为是最理想的绿色溶剂。以氯化胆碱-乙二醇(摩尔比为 1:2)为原料制备低共熔溶剂, 以硫酸镍、钼酸钠为主盐, 次磷酸钠为还原剂, 在低共熔溶剂中化学镀 Ni-Mo-P 合金。考察了硫酸镍浓度的变化对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的化学及物理性能影响。研究结果表明, 当硫酸镍的浓度为  $15.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 沉积速率达到  $0.10 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , 镀层平整致密, 镀层中 Mo 元素含量达到最大值 19.20 wt.%, 该浓度下制备的镀层性能最佳。

**关键词:** 低共熔溶剂; 化学镀; Ni-Mo-P 合金; 镍离子浓度; 耐蚀性

中图分类号: TB37

文献标识码: A

## Effect of Nickel Ion Concentration on Electroless Plating of Ni-Mo-P Alloy in Deep Eutectic Solvent

XIANG Qian<sup>1</sup>, WANG Wenchang<sup>1\*</sup>, ZHANG Ran<sup>1</sup>, QIN Shuiping<sup>2</sup>, WU Minxian<sup>1</sup>,  
CHEN Yanli<sup>1</sup>, MITSUZAKI Naotoshi<sup>2</sup>, CHEN Zhidong<sup>1\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Qualtec Materials Technology (Changzhou) Co. Ltd., Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The deep eutectic solvents have the advantages of easy degradation, wide electrochemical window, simple synthesis and low cost, and are considered to be the most ideal green solvents. In this paper, the deep eutectic solvent was prepared with choline chloride and ethylene glycol (mole ratio 1:2) as raw material. The main salt was nickel sulfate and sodium molybdate, reducing agent was sodium hypophosphate. Ni-Mo-P alloy was electroless plated in the deep eutectic solvent. The influence of the change of nickel sulfate concentration on the chemical and physical properties of electroless Ni-Mo-P alloy coatings was investigated. The results show that when the concentration of nickel sulfate is  $15.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the deposition rate reaches  $0.10 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , the coating is flat and compact, and Mo content in the coating reaches a maximum of 19.20 wt.%, the corrosion resistance of the coating prepared is the best.

**Keywords:** deep eutectic solvent; electroless plating; Ni-Mo-P alloy; nickel ion concentration; corrosion resistance

收稿日期: 2022-08-29

修回日期: 2022-10-27

作者简介: 向倩(1996—), 女, 研究生, 研究方向: 表面处理, email: 1774276254@qq.com

\*通信作者: 王文昌, email: King717@qq.com; 陈智栋, email: zdchen@cczu.edu.cn

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(20KJB150029)

化学镀是指利用还原剂将溶液中金属离子沉积到基体表面的一种方法。具有优异的物理和化学性能,如高硬度、高耐磨性和高耐蚀性,从而广泛应用于机械、电子、航空、化工等行业<sup>[1-5]</sup>。传统上化学镀液多为水溶液体系,其具有成本低与金属盐溶解度大等特点,但该镀液在酸性或碱性条件下易发生沉淀或分解,并且由于析氢反应会导致镀层出现针孔等问题,因此需在镀液中加入大量的促进剂、稳定剂和pH缓冲剂<sup>[6-8]</sup>,尽管如此仍存在镀液稳定性差、使用周期短、以及镀液回收处理难度大等缺点。因此迫切寻找一种对环境友好、可持续发展的非水溶剂。

非水体系化学镀特别是离子液体化学镀,由于不受析氢反应与金属离子水解等影响而受到了研究者的关注。Zhang D等人<sup>[9]</sup>在1-乙基-3-甲基咪唑(EMI<sup>+</sup>)室温离子液体实现了铂纳米粒子的化学沉积。Uraz C<sup>[10]</sup>首次尝试用室温离子液体(RTIL)在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)工程塑料上化学镀镍,证明了在ABS塑料上进行化学镀镍的可行性。

尽管传统离子液体化学镀取得了一些进展,但也仍具有黏度大,制备过程复杂等缺点。Abbott A P<sup>[11]</sup>用氯化胆碱(ChCl)与乙二醇(EG)以摩尔比为1:2制备了一种新型离子液体,也称低共熔溶剂<sup>[11]</sup>(deep eutectic solvents, DES)。低共熔体系化学镀作为离子液体最新的研究方向,不仅涵盖了传统离子液体体系的优点,同时还具有较宽的电化学窗口与较高的离子强度等优点,已经在化学镀、电沉积、湿法冶金、有机合成、催化、分离及生物转化中得到了应用<sup>[12-19]</sup>。在化学镀镍中,硫酸镍提供镍离子,因此硫酸镍浓度直接影响着沉积速度。王明等人<sup>[20]</sup>探究了硫酸镍对沉积速率及表面形貌的影响,发现沉积速率随硫酸镍浓度增加呈现先加快后减慢的趋势;而镀层颗粒尺寸逐渐增大、分布不均等不足。

目前,DES中化学镀镍采用氢键供体作为还原剂,虽然有效地降低了镀液的生产成本和制备流程,但由于体系还原能力弱,导致了沉积速率慢与镀层薄等现象。故本文以ChCl-EG为溶剂,以次亚磷酸钠为还原剂,化学镀Ni-Mo-P三元合金。通过研究硫酸镍浓度变化,提高了DES体系化学镀的沉积速率和镀层中Mo含量,并探讨了镍离子浓度对电化

学以及镀层耐蚀性的影响。

## 1 实验

### 1.1 低共熔溶剂的制备及基体的前处理

将ChCl置于真空干燥箱中在80℃下干燥24 h后与EG混合均匀,置于烧杯中加热70℃并搅拌24 h,得到澄清透明的低共熔溶剂(DES),密封备用。

以铜箔为基底(10.00 mm×40.00 mm×0.03 mm),经碱洗、酸洗、活化、乙醇脱水,化学镀4 h,去离子水冲洗,乙醇脱水,吹干保存。

### 1.2 镀液的配制

将硫酸镍(5.0~30.0 g·L<sup>-1</sup>)、钼酸钠(0.8 g·L<sup>-1</sup>)、柠檬酸钠(15.0 g·L<sup>-1</sup>)、二乙醇胺(10.0 g·L<sup>-1</sup>)分别搅拌溶解在DES溶液后再将次磷酸钠(25.0 g·L<sup>-1</sup>)溶液缓慢加入混合溶液中搅拌,直至溶液澄清。

### 1.3 测试表征

#### 1.3.1 低共熔溶剂理化性质测试

(1)黏度测试:使用黏度计(NDJ-8S,上海束句仪器有限公司)测试低共熔溶剂的黏度,选用1#转子,转速为60 r/min,温度为25℃。

(2)电导率测试:使用电导率仪(雷磁-DDS-11A,上海仪电科学仪器有限公司)测试低共熔溶剂的电导率,电极参数为10.69,温度为25℃。

#### 1.3.2 电化学测试

循环伏安曲线(CV)及线性扫描伏安曲线(LSV)测试:使用电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司),采用三电极体系,工作电极为玻碳电极,对电极为铂网(1.50 cm×1.50 cm),参比电极为Ag/ChCl-2EG(自制),测试温度为80℃,扫描速率为50 mV·s<sup>-1</sup>。

#### 1.3.3 镀层的表征

(1)镀层的形貌及成分表征:分别使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA, 日本, JEOL公司)与能谱仪(EDS)对镀层进行表面形貌观察与镀层元素含量分析。

(2)镀速测试:使用电解测厚仪(DJH-G3000, 武汉材料保护研究所有限公司),在Ni-Mo-P合金镀层上选取3个点进行测试,取其平均值得到镀层厚度。

(3)动电位极化曲线测试(CP)及电化学阻抗测试(EIS):使用电化学工作站(RST5200F),工作电极

为 Ni-Mo-P 合金镀层(1.00 cm×1.00 cm),对电极为铂网(1.50 cm×1.50 cm),参比电极为 Ag/AgCl 电极。其中 CP 测试,测试液为 3.50 wt. %NaCl 溶液,扫描速率为 5 mV·s<sup>-1</sup>,腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )和腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )由动电位极化曲线通过 Tafel 外推法得到。EIS 测试,振幅为 ±5 mV,测量频率范围为 1.0×10<sup>-1</sup>~1.0×10<sup>4</sup> Hz。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ni<sup>2+</sup>浓度对 DES 物理性质的影响

为了考察 Ni<sup>2+</sup>浓度对 DES 的影响,研究了 NiSO<sub>4</sub> 浓度  $\rho_{\text{NiSO}_4}$  对 DES 黏度及电导率的影响,结果如图 1 所示。随着 NiSO<sub>4</sub> 浓度增加,DES 的黏度变大。当 NiSO<sub>4</sub> 浓度从 0 g·L<sup>-1</sup> 增加到 30.0 g·L<sup>-1</sup> 时,DES 的黏度从 12 mPa·s 增加到 56 mPa·s。因为 DES 由大尺寸的离子与小体积的空穴组成,并且分子间主要通过氢键连接,DES 体系中 Ni<sup>2+</sup> 浓度的增加,会破坏氯化胆碱与乙二醇形成的氢键结构,溶液中存在大量的 Ch<sup>+</sup>,DES 体系中自由组分的移动性大大降低,从而导致 DES 体系中黏度随着 NiSO<sub>4</sub> 浓度增加而增加。NiSO<sub>4</sub> 浓度从 5.0 g·L<sup>-1</sup> 增加到 30.0 g·L<sup>-1</sup> 时,DES 的电导率从 1480  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  增加到 1790  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。电导率的上升也归因于 DES 体系中 Ni<sup>2+</sup> 浓度的增加,使得体系中低聚物<sup>[21-22]</sup> 结构链断裂,体系中游离的 Ni<sup>2+</sup>、Ch<sup>+</sup> 以及 Cl<sup>-</sup> 的数目增加,导电离子数目增多,体系的电导率上升<sup>[23]</sup>。研究结果表明 DES 体系的黏度、电导率与 Ni<sup>2+</sup> 浓度的变化有关,这与 Abbott A P 等人<sup>[24-25]</sup> 提出的空穴理论研究的结果相一致。

### 2.2 电化学分析

图 2 研究了 DES, 15.0 g·L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>、0.8 g·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 15.0 g·L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>+0.8 g·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 在 DES 体系中的循环伏安曲线。从图 2 曲线 A 可以看出,DES 电化学稳定性窗口约为 -1.93~1.30 V。从曲线 B 看出, Ni<sup>2+</sup> 还原峰的电位为 -0.78 V,对应 Ni<sup>2+</sup> 的还原过程,见反应式(1),氧化峰电位为 +0.25 V,对应 Ni 的氧化过程,见反应式(2)。

从图 2 曲线 C 可以看出,当负扫至 -1.86 V 时,出现一个还原峰 C<sub>1</sub>,这是 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原成 Mo 的峰,对应于反应式(3),这种现象<sup>[26]</sup> 与水体系的现象不一致,因为水体系中 Mo 不能单独沉积出来<sup>[27]</sup>。

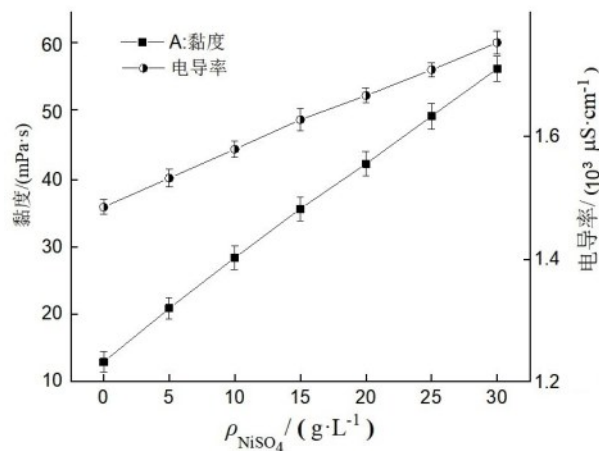
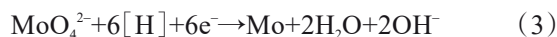


图 1 DES-NiSO<sub>4</sub> 体系的黏度、电导率随浓度变化的曲线

Fig.1 The viscosity and conductivity of DES-NiSO<sub>4</sub> system as a function of concentration

在正向扫描过程中未观察到明显的氧化峰,表明 Mo 单质在 DES 体系中仍具有较高的稳定性,不易被氧化。从图 2 曲线 D 可以看出,在负扫过程中未出现 -0.78 V 处的 Ni<sup>2+</sup> 还原峰,也未在 -1.86 V 出现 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原峰,仅在 -1.61 V 处观察到一个还原峰,此峰介于两者之间,从而推测可能是 Ni 诱导 Mo 共沉积的还原峰;当正扫至 +1.10 V 时,出现一个大的氧化峰,对应着 Ni、Mo 共沉积物的氧化峰。通过电化学分析表明,在 DES 体系中可以实现 Ni、Mo 的共沉积。



如图 3 所示为不同 NiSO<sub>4</sub> 浓度在 DES 中的线性扫描伏安曲线。NiSO<sub>4</sub> 浓度从 5.0 g·L<sup>-1</sup> 增加到 30.0 g·L<sup>-1</sup> 时,还原峰电位不断负移,峰电流密度从 1.40 mA·cm<sup>-2</sup> 增加到 7.60 mA·cm<sup>-2</sup>,表明 Ni<sup>2+</sup> 浓度增加有利 Ni 的沉积。当 NiSO<sub>4</sub> 的浓度超过 25.0 g·L<sup>-1</sup> 时,电位从 -0.85 V 负移到 -0.91 V,这是由于随着 Ni<sup>2+</sup> 浓度的增加,DES 体系中的黏度增加导致还原电位出现较大的负移,故 Ni<sup>2+</sup> 浓度和体系黏度影响 DES 体系的化学镀镍。

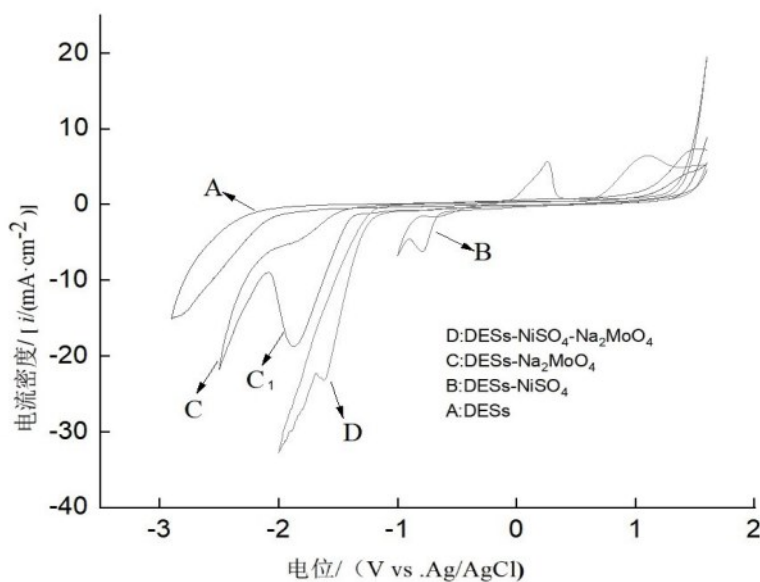


图2 循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry curves

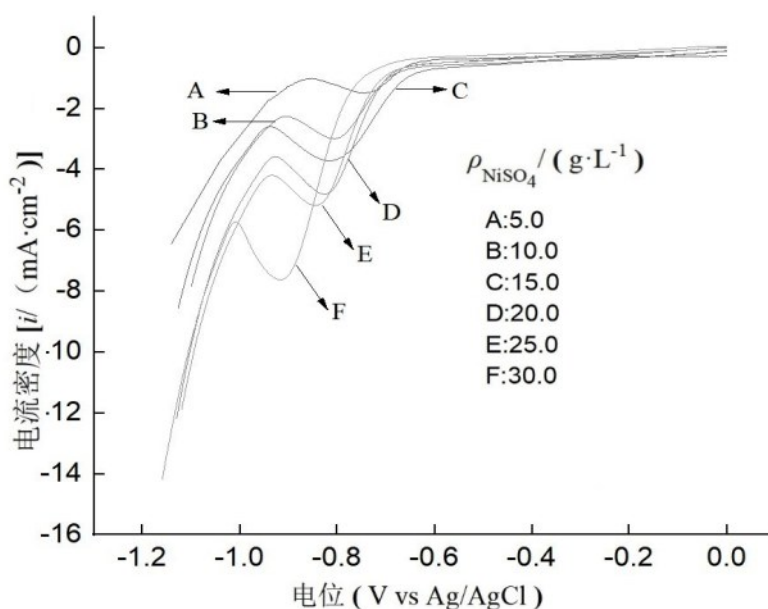


图3 不同浓度下NiSO₄的LSV曲线

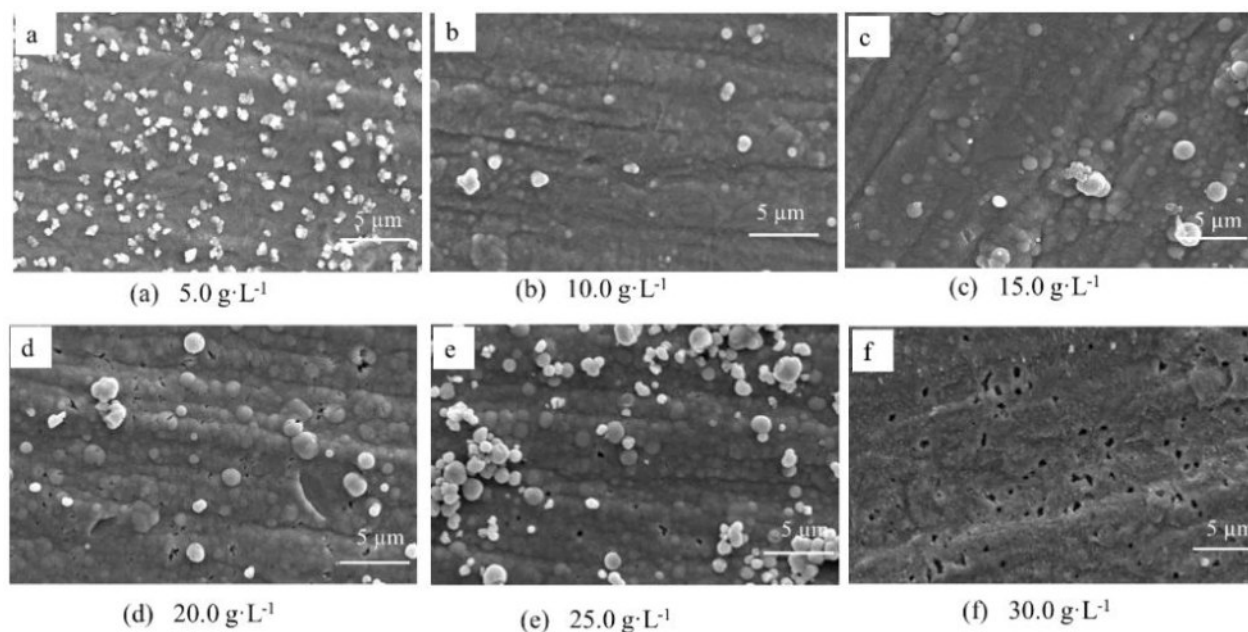
Fig.3 LSV curves of NiSO₄ at different concentrations

### 2.3 Ni²⁺浓度变化对镀层形貌的影响

利用扫描电镜观察了不同NiSO₄浓度下在85℃下沉积4 h得到的Ni-Mo-P合金镀层的表面形貌,结果如图4所示。NiSO₄浓度为5.0~15.0 g·L⁻¹时,晶粒尺寸逐渐增大,分布均匀,直径约为0.10 μm。当NiSO₄浓度在20.0~25.0 g·L⁻¹时,晶胞逐渐团聚在一起,镀层表面出现了明显的孔洞。浓

度增加到30.0 g·L⁻¹时,镀层表面的孔洞越来越多,这归因于体系中存在过量的NiSO₄,使部分的Ni²⁺不能被DES体系络合,而这些未被络合的自由Ni²⁺极易被次亚磷酸钠还原成胶体镍原子,分散在镀液中导致镀液分解。未被镀层覆盖的铜基体由于受到镀液中游离Ch⁺的侵蚀,从而出现如图4(f)所示的孔状腐蚀形貌。因此NiSO₄浓度宜控制在15.0 g·L⁻¹。



图 4 不同  $\text{NiSO}_4$  浓度下镀层表面形貌的 SEM 图Fig.4 SEM images of the surface morphology of the coating at different concentrations of  $\text{NiSO}_4$ 

## 2.4 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度对镀层成分的影响

如图 5 所示,考察了  $\text{NiSO}_4$  在不同浓度下对镀层成分的影响。当  $\text{NiSO}_4$  浓度为  $15.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,镀层中 Ni 含量从  $87.80 \text{ wt.}\%$  下降到  $80.20 \text{ wt.}\%$ ,而 Mo 含量从  $11.49 \text{ wt.}\%$  增加到  $19.20 \text{ wt.}\%$ 。浓度在  $20.0 \sim 30.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, Ni、Mo、P 含量趋于稳定。因此,  $\text{NiSO}_4$  浓度为  $15.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, Mo 含量达到最大值。

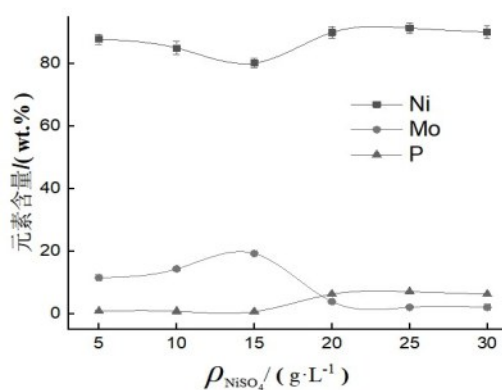
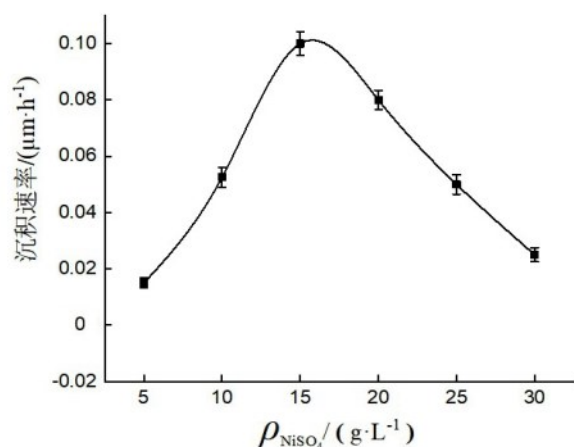


图 5 镀层中各元素的含量变化

Fig.5 Content changes of each element in the coating

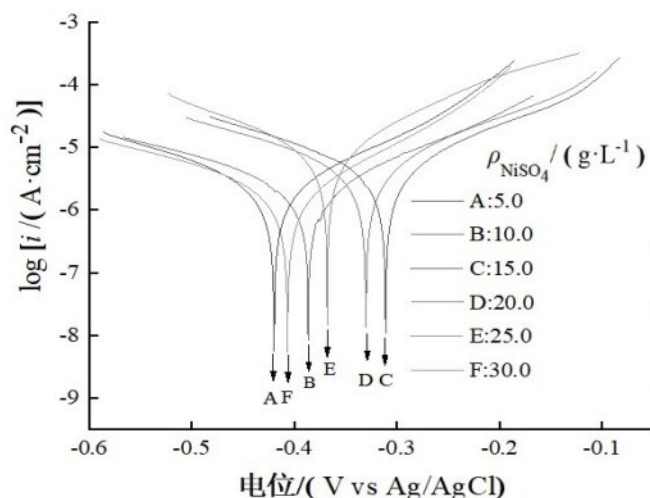
## 2.5 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度对沉积速率的影响

$\text{Ni}^{2+}$  浓度变化对沉积速率的影响如图 6 所示。在  $5.0 \sim 15.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度范围内,随着  $\text{NiSO}_4$  浓度增大,沉积速率呈现急剧上升的趋势;在  $15.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,沉积速率的最大值为  $0.10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ;当  $\text{NiSO}_4$  浓度超过  $15.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,沉积速率开始下降。在  $5.0 \sim 15.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度范围内,随着  $\text{NiSO}_4$  浓度增大,自由  $\text{Ni}^{2+}$  数量增多,加快了沉积速率。浓度为  $30.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,出现镀液分解,沉积速率下降。沉积速率下降的原因:一方面是 DES 体系中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度的增加,黏度增大,影响传质过程。在化学镀过程中,界面处的自由  $\text{Ni}^{2+}$  被耗尽而体系中的镍络合物由于体系黏度较大不能及时扩散到界面处,成核及生长过程变得缓慢,沉积速率下降。另一方面会导致胶体 Ni 原子分散在镀液中而不是沉积在基体表面,引起镀液的逐渐分解,表现为镀速下降。

图6 不同NiSO<sub>4</sub>浓度下的沉积速率Fig.6 Deposition rates at different concentrations of NiSO<sub>4</sub>

## 2.6 Ni<sup>2+</sup>浓度对镀层耐蚀性能的影响

对不同浓度下NiSO<sub>4</sub>制备的Ni-Mo-P三元合金镀层进行耐腐蚀性测试。结果如图7所示,NiSO<sub>4</sub>浓度在5.0~15.0 g·L<sup>-1</sup>时,随着NiSO<sub>4</sub>浓度的增加,腐蚀电位出现正移,腐蚀电流密度减小。当NiSO<sub>4</sub>浓度超过20.0 g·L<sup>-1</sup>时,腐蚀电位出现负移。相关参数如表1所示,15.0 g·L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>的极化电阻要比其他浓度的极化电阻高,表明随着Ni<sup>2+</sup>浓度的升高,在15.0 g·L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>制备的镀层平整均匀,镀层较厚,镀层中Mo元素的含量达到最大值19.20 wt.%,此时镀层耐蚀性能最佳。

图7 不同NiSO<sub>4</sub>浓度下制备的Ni-Mo-P合金镀层的动电位极化曲线Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of Ni-Mo-P alloy coatings prepared at different concentrations of NiSO<sub>4</sub>表1 不同NiSO<sub>4</sub>浓度制备的合金镀层极化实验结果Tab.1 Experimental results of electrokinetic polarization curves of alloy coatings prepared at different concentration of NiSO<sub>4</sub>

$\rho_{\text{NiSO}_4}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
5.0	-0.42	$7.69\times 10^{-7}$	$1.96\times 10^7$
10.0	-0.38	$7.11\times 10^{-7}$	$1.99\times 10^7$
15.0	-0.31	$6.90\times 10^{-7}$	$2.27\times 10^7$
20.0	-0.33	$1.52\times 10^{-6}$	$9.91\times 10^6$
25.0	-0.37	$3.43\times 10^{-6}$	$4.48\times 10^6$
30.0	-0.41	$7.11\times 10^{-7}$	$2.13\times 10^7$

使用电化学阻抗进一步分析了Ni-Mo-P合金镀层的耐蚀性能,如图8与表2所示。电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )反映腐蚀过程中电荷传递及转移的难易程度。容抗弧半径和电荷转移电阻越大,电荷转移难度越大,抗腐蚀能力越强。NiSO<sub>4</sub>浓度为5.0~15.0 g·L<sup>-1</sup>时,随着Ni<sup>2+</sup>浓度增加, $R_{\text{ct}}$ 值从 $3.80\times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $4.80\times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 。NiSO<sub>4</sub>浓度为20.0 g·L<sup>-1</sup>时, $R_{\text{ct}}$ 值开始减小。随着NiSO<sub>4</sub>浓度增加,镀层厚度增加,不利于电子传递,使得体系的转移电阻增加。当NiSO<sub>4</sub>浓度超过15.0 g·L<sup>-1</sup>时,镀速变慢且镀层孔洞数量随Ni<sup>2+</sup>浓度的增加而增多,这促进了Cl<sup>-</sup>的传输,使体系转移电阻减小<sup>[28]</sup>。研究表明,NiSO<sub>4</sub>浓度为

15.0 g·L<sup>-1</sup>时,制备的镀层电荷转移电阻最大 ( $4.80 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),耐蚀性能最佳,与极化曲线 ( $E_{\text{corr}}=0.31 \text{ V}$ ,  $I_{\text{corr}}=6.90 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )的结果一致。

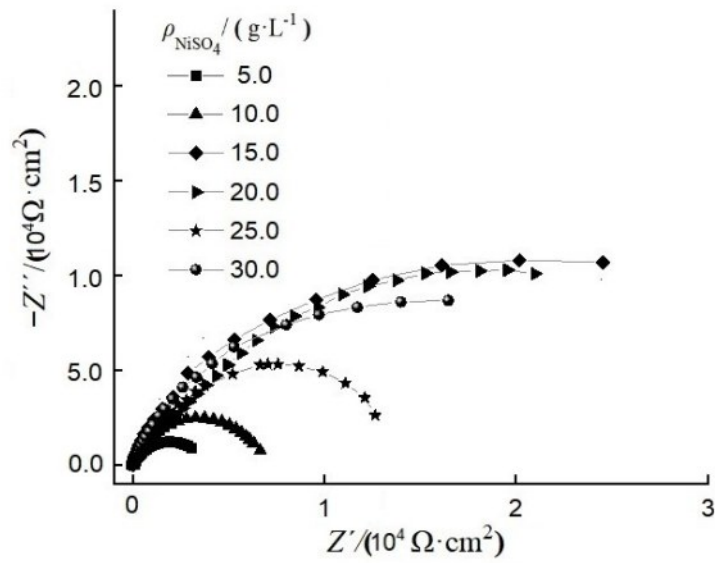


图 8 不同 NiSO<sub>4</sub>浓度下制备的 Ni-Mo-P 合金镀层的电化学阻抗曲线

Fig.8 Electrochemical impedance curves of Ni-Mo-P alloy coatings prepared at different NiSO<sub>4</sub> concentrations

表 2 电化学阻抗谱拟合结果

Tab.2 Fitting results of electrochemical impedance spectrum

$\rho_{\text{NiSO}_4}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
5.0	16.40	$3.80 \times 10^3$	78.90
10.0	5.60	$2.40 \times 10^3$	80.40
15.0	8.30	$4.80 \times 10^4$	94.60
20.0	7.20	$3.60 \times 10^4$	83.20
25.0	11.20	$1.10 \times 10^4$	82.10
30.0	7.90	$1.20 \times 10^4$	70.10

$R_s$ :溶液电阻; $Q$ :膜层电容; $R_{\text{ct}}$ :Ni-Mo-P 合金镀层的电荷转移电阻。

3 结语

以低共熔溶剂(ChCl-2EG)化学镀体系溶剂,研究了 Ni<sup>2+</sup>浓度对镀液体系的物理性能、电化学性能以及对 Ni-Mo-P 三元合金镀层性能的影响。

通过对 DES 体系物理性能的研究表明,随着 Ni<sup>2+</sup>浓度的增加,DES 体系的黏度和电导率均随之增加。电化学研究结果显示,随着 Ni<sup>2+</sup>浓度的增加,还原峰电位出现负移且峰电流密度增加,表明化学镀 Ni-Mo-P 三元合金不仅受 Ni<sup>2+</sup>浓度的影响,还受

体系的黏度和电导率的影响。  
通过结果分析,当 NiSO<sub>4</sub>浓度为 15.0 g·L<sup>-1</sup>时,沉积速率达到 0.10 μm·h<sup>-1</sup>,镀层平整,致密性好,镀层中的 Mo 含量为 19.2 wt.%,所制备 Ni-Mo-P 三元合金镀层的耐蚀性能最佳。  
综上,本文所开发的 DES 体系化学镀 Ni-Mo-P 三元合金的镀液体系具有绿色环保的特点,所制备的三元合金镀层具有较高耐腐蚀性能,可广泛用于航空、航天、电子及防腐等领域。

参考文献

[1] Ouchi T, Shimano N, Homma T, et al. CoNiP electroless deposition process for fabricating ferromagnetic nanodot arrays[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(26): 9575-9580.  
[2] Shacham-Diamand Y, Osaka T, Okinaka A, et al. 30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems[J]. Microelectronic Engineering, 2015, 132: 35-45.  
[3] Ohno I, Wakabayashi O, Haruyama S, et al. Anodic oxidation of reductants in electroless plating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(10): 2323-2330.  
[4] Anik T, Touhami M E, Himm K, et al. Influence of pH solution on electroless copper plating using sodium hypophosphite as reducing agent[J]. International Journal of

- Electrochemical Science, 2012, 7: 2009-2018.
- [5] Wu F B, Tien S K, Chen W Y, et al. Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy comings[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 177: 312-316.
- [6] Jung M Y, Nam C S, Lee B S, et al. Study on the effect of the thiourea on nano-mechanical properties and microstructures of the electroformed thin Ni-P foil[J]. Korean J Met Mater, 2020, 58 (1): 1-6.
- [7] M'hanni N, Galai M, Anik T, et al. Influence of additives selected calix[4]arenes on electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent[J]. Surface Coatings Technology, 2017, 310: 8-16.
- [8] Elhaloui T, Anik K, Touhami M E, et al. Investigation of ammonium acetate effect on electroless Ni-P deposits[J]. Mater Environ Sci, 2015, 6 (7): 2028-2036.
- [9] Zhang D, Okajima T, Lu D, et al. Electroless deposition of platinum nanoparticles in room-temperature ionic liquids[J]. Langmuir, 2013, 29(38): 11931-11940.
- [10] Uraz C. Effect of room temperature ionic liquids for electroless nickel plating on acrylonitrile butadiene styrene plastic[J]. Medziagotyra, 2019, 3(25): 276-280.
- [11] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. Chemical Communications, 2003(1): 70-71.
- [12] 高琼, 胥灵兴, 丁杰, 等. 离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐对化学镀铜的影响[J]. 电镀与精饰, 2012, 34 (5): 1-4.
- [13] 王钰蓉, 周阳, 王文昌, 等. 氯化胆碱溶液中铜置换银机理及动力学研究[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(10): 5-9.
- [14] Rimsza J M, Corrales L R. Adsorption complexes of copper and copper oxide in the deep eutectic solvent 2: 1 urea-choline chloride[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 987: 57-61.
- [15] Tian G C, Li L I, Hua Y X, et al. Application of ionic liquids in hydro-metallurgy of nonferrous metals[J]. Non-ferrous Metals Society, 2010, 20(3): 513-520.
- [16] Azizi N, Batebi E, Bagherpour S, et al. Natural deep eutectic salt promoted regioselective reduction of epoxides and carbonyl compounds[J]. RSC Adv, 2012, 2(6): 2289-2293.
- [17] Durand E, Lecomte J, Villeneuve P, et al. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(4): 379-385.
- [18] Bi W, Tian M, Row K H, et al. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1285: 22-30.
- [19] De Maria P D, Maugeri Z. Ionic liquids in bio-transformations: From proof of concept to emerging deep- eutectic-solvents[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2011, 15(2): 220-225.
- [20] 王明, 张庆芳, 等. 硫酸镍对 Ni-W-P 化学镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2016, 36(6): 25-27.
- [21] 邱学军. 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中电解制备微细铜粉以及铜离子稳定形态的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [22] Abbott A P, Frisch G, Haptle J, et al. Anodic dissolution of metals in ionic liquids[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2015, 25(6): 595-602.
- [23] 李苗, 陈必清, 何敏, 等. 氯化胆碱-尿素低共熔离子液体的粘度和电导率[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2018, 40(1): 96-102.
- [24] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S, et al. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2007, 111 (18): 4910-4913.
- [25] Abbott A P. Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids[J]. ChemPhysChem, 2004, 5 (8): 1242-1246.
- [26] 吴玉程, 解挺, 郑玉春, 等. 化学沉积 Ni-Mo-P 合金[J]. 材料保护, 1997(1): 17-19.
- [27] Costovici S, Manea A C, Visan T, et al. et al. Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids[J]. Electrochimica Acta, 2016(207): 97-111.
- [28] 赵旭山. Ni-SiC 复合沉积电极过程动力学及镀层电化腐蚀行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.