

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2026.06.003

低共熔溶剂中 SiC 颗粒对 Ni 电沉积行为的影响

朱理科¹, 郝建军¹, 刘洋¹, 代梦怡¹, 李妍妍²

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 可克达拉金海生物科技有限公司, 新疆 可克达拉 835219)

摘要: 在氯化胆碱(ChCl)-乙二醇(EG)体系的镀液中, 利用复合电沉积技术制备了 Ni-SiC 复合镀层。通过红外光谱(IR)和循环伏安(CV)进行分子结构分析、电化学反应机理研究, 借助 SEM 观察镀层的微观结构, 并利用 XRD 分析其物相组成。结果表明: CE、CE-NiCl₂ 和 CE-NiCl₂-SiC 体系中存在游离胆碱结构, SiC 加入对有机结构无显著影响。SiC 加入使还原峰正移, 峰值电流略有下降, Ni²⁺在该体系的电沉积过程为不可逆过程, 受扩散-动力学混合控制, 成核方式则从三维瞬时成核向三维连续成核转变。SiC 颗粒的加入显著细化了镀层晶粒。

关键词: 镍-碳化硅合金; 电沉积; 低共熔溶剂

中图分类号: TQ153; TG178 **文献标志码:** A

Influence of SiC particles on nickel electrodeposition behavior in deep eutectic solvents

ZHU Like¹, HAO Jianjun¹, LIU Yang¹, DAI Mengyi¹, LI Yanyan²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Kekedala Jinhai Biotechnology Co., Ltd., Kekedala 835219, China)

Abstract: In the choline chloride (ChCl)-ethylene glycol (EG) based electrolyte, Ni-SiC composite coatings were fabricated via composite electrodeposition. The coatings were systematically characterized by infrared spectroscopy (IR) for molecular structure analysis, cyclic voltammetry (CV) for electrochemical reaction mechanism investigation, SEM for microstructure observation, and XRD for phase composition determination. The results demonstrated that free choline structures exist in the CE, CE-NiCl₂, and CE-NiCl₂-SiC systems, with SiC addition showing negligible influence on the organic structure. The incorporation of SiC particles caused a positive shift in the reduction potential along with a slight decrease in peak current. The electrodeposition process of Ni²⁺ was identified as irreversible and controlled by mixed diffusion-kinetics, with the nucleation mechanism transitioning from three-dimensional instantaneous to progressive nucleation. Notably, the addition of SiC particles significantly refined the coating grain structure.

Keywords: nickel-silicon carbide alloy; electrodeposition; deep eutectic solvent

近年来, 环境问题日益严重, 促使化学研究从可再生资源中开发绿色产品和合成方案^[1-2]。溶剂在

化学工艺中用量大, 但传统有机溶剂因毒性高、挥发性强, 不符合绿色化学要求。因此, 寻找绿色、

收稿日期: 2025-05-08

修回日期: 2025-08-30

作者简介: 朱理科(1997—), 男, 硕士生, 研究方向为低共熔溶剂, e-mail: 2861130669@qq.com

通信作者: 郝建军, e-mail: hjj68881@163.com

引用信息: 朱理科, 郝建军, 刘洋, 等. 低共熔溶剂中 SiC 颗粒对 Ni 电沉积行为的影响[J]. 电镀与精饰, 2026, 48(6): 25-30.

ZHU Like, HAO Jianjun, LIU Yang, et al. Influence of SiC particles on nickel electrodeposition behavior in deep eutectic solvents[J]. Plating and Finishing, 2026, 48(6): 25-30.

安全的替代溶剂成为关键。低共熔溶剂(DESs)是一种由季铵盐、金属盐或氢键供体等成分组合而成的新型溶剂,具有低熔点、低毒性、高生物降解性等特点,适用于金属电沉积等领域^[3]。DESs与离子液体(ILs)在文献中常被混淆,但两者属于不同溶剂类型。DESs易于制备,成本较低,且对水分不敏感,但化学惰性一般较低^[4-7]。自2001年首次报道以来,DESs研究逐渐兴起。2003年,Abbott等^[8]通过氯化胆碱与尿素制备出熔点仅12℃的DES,其熔点降低的原因在于氢键供体削弱了盐离子间相互作用。

采用氯化胆碱/乙二醇(ChCl-EG)基深共晶溶剂(DES)作为电解液,电沉积含微纳米SiC颗粒的Ni基复合镀层^[9-11]。研究表明,微纳米SiC颗粒显著影响Ni的成核机制,并均匀沉积于复合镀层中。沉积参数和颗粒尺寸决定了SiC含量,镀层中微米级SiC最大含量可达12.80 wt.%,纳米级SiC最大含量可达5.37 wt.%^[12-13]。Wang等^[14-15]研究了在离子液体中电沉积Ni-SiC复合镀层的电化学行为,SiC颗粒的加入影响了Ni的电沉积行为。

研究以纳米SiC作为第二相固体颗粒,通过复合电沉积技术在ChCl-EG低共熔溶剂^[16]中制备Ni-SiC复合镀层^[17]。旨在系统地探讨在低共熔溶剂环境下,不同SiC颗粒添加量对Ni电沉积结晶行为、成核机制和沉积层物性的影响^[18],以期优化Ni-SiC复合镀层的制备工艺提供理论依据,弥补了现有研究的不足。

1 实验部分

1.1 镀液配制

把氯化胆碱放在真空干燥箱里,在85℃的温度下烘干24 h之后,将氯化胆碱和乙二醇按1:2的摩尔比混合,在70℃下搅拌至溶液呈无色透明状,制成基础镀液ChCl-EG(CE)。在ChCl-EG中添加0.2 mol/L的NiCl₂,持续搅拌至完全溶解,得到CE-NiCl₂镀液。在CE-NiCl₂镀液中分别加入2.5、5.0和7.5 g/L的纳米SiC颗粒,先通过磁力搅拌(2 h)初步分散,再超声处理(1 h)确保SiC颗粒在镀液中分散均匀,制备得到不同SiC含量的CE-NiCl₂-SiC复合镀液。

1.2 电沉积 Ni-SiC 合金工艺

以尺寸为5 cm×2 cm×1 mm的纯铜片作为基材,首先依次采用400、800、1200和2000目的砂纸进行打磨处理。随后,将其置于由38 g/L氢氧化钠、2 g/L

OP-10和10 g/L碳酸钠配制而成的除油液中,在70℃条件下进行6 min的除油操作。接着,在室温下利用质量分数为5%的盐酸进行30 s的酸洗,之后进行水洗并吹干,待后续电沉积使用。

在电沉积过程中,选用不溶性钛板作为阳极,相关工艺参数为:电流密度1.75 A/dm²,温度75℃,持续时间30 min。

1.3 Ni-SiC 合金共沉积的电化学分析

利用CHI660e型电化学工作站开展电化学测试,用以探究ChCl-铜离子(Cu²⁺)或铜盐(CU)体系中Ni-SiC合金共沉积的电化学特性。实验采用三电极体系,铂电极为辅助电极,Ag/AgCl电极为参比电极,工作电极是直径3 mm的玻碳电极,各电极均置于液面下1 cm。测试环境为70℃,循环伏安(CV)测试的扫描速率为100 mV/s,在-0.85~-0.7 V电位区间进行计时电流(CA)测试。

1.4 性能检测

采用70 V傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)检测基液的红外吸收光谱特征,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,采用溴化钾压片和液膜法进行样品处理。同时,使用SEM观察镀层的微观形貌,并利用XRD(Cu靶K α 射线,电压40 kV,电流30 mA,扫描范围10°~80°)分析镀层的物相结构。

此外,采用循环伏安法(CV)和计时电流法(CA)探究镍离子的氧化还原行为及成核机制。实验使用上海辰华公司的电化学工作站,测试前预热10 min,采用三电极体系:玻碳电极作为工作电极,银电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1为基液CE、CE-NiCl₂和CE-NiCl₂-SiC(含7.5 g/L SiC)的红外吸收光谱图,其中氯化胆碱的结构式为HOCH₂CH₂N(CH₃)₃Cl,乙二醇的结构式为(CH₂OH)₂。图1中可以看出,在3 300~2 800 cm⁻¹范围内出现了特征峰,反映了氯化胆碱与乙二醇混合后C-H键的伸缩振动。其中,3 000 cm⁻¹以上的峰源于不饱和碳的C-H伸缩振动,3 000 cm⁻¹以下的峰则来自饱和碳的C-H伸缩振动。3 200~3 500 cm⁻¹的宽峰由分子间氢键O-H伸缩振动引起。1 000~1 300 cm⁻¹的特征峰归因于C-O键的伸缩振动,而603和511 cm⁻¹处的峰由C-H键的变形振动产生。由图1还可以看出,CE中加入NiCl₂和7.5 g/L SiC颗粒

后,这些特征峰位置几乎不变,表明SiC颗粒的加入未改变基液CE的有机结构。

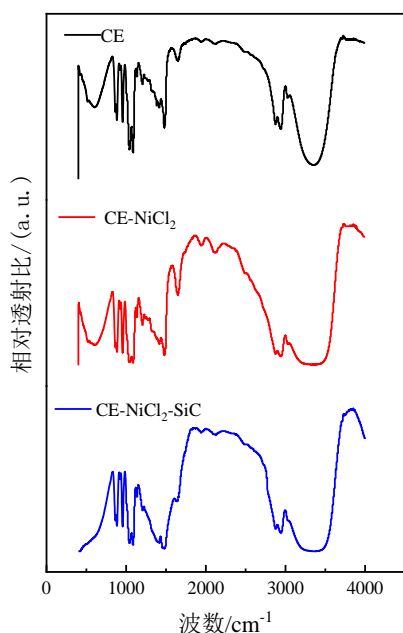


图1 基液CE、CE-NiCl₂和CE-NiCl₂-SiC的红外吸收光谱

Fig.1 Infrared absorption spectra of base solution CE、CE-NiCl₂ and CE-NiCl₂-SiC

2.2 Ni-SiC复合镀层的微观形貌及物相组成分析

图2表明, SiC含量对镀层形貌的影响呈“先细化后粗化”的规律:无SiC时,镀层由约5 μm球形镍晶粒组成,表面裂纹明显;引入2.5 g/L SiC后,晶粒尺寸减小,裂纹减少;增至5 g/L时,晶粒进一步细化至0.5~1 μm,组织均匀致密;继续增至7.5 g/L,晶粒反而长大,出现团聚与粗糙化。该变化提示5 g/L为临界值,过量SiC会抑制镍沉积并诱导颗粒聚集。

为了研究纳米SiC颗粒的添加量对电沉积镍的影响,分别对未添加和添加不同含量SiC颗粒的镀层进行XRD测试研究。图3为加入不同含量SiC复合镀层的XRD谱图,由图3可知,镀层均为单相镍的面心立方结构(FCC),在44.5°、51.85°和76.37°处出现的衍射峰分别属于Ni的(111)、(200)和(220)晶面,而且在纯镍镀层和Ni-SiC复合镀层中晶体生长的择优取向都是(111)。由图3还可看出,随着SiC颗粒浓度的增加,镍衍射峰强度逐渐增加,表明SiC颗粒的加入影响了镍的电沉积,在35.62°处检测到微弱的SiC衍射峰(7.5 g/L SiC镀层中),表明在7.5 g/L SiC的条件下,有少量SiC颗粒的团聚而夹杂在镍层中,这与图2(d)的检测结果一致。

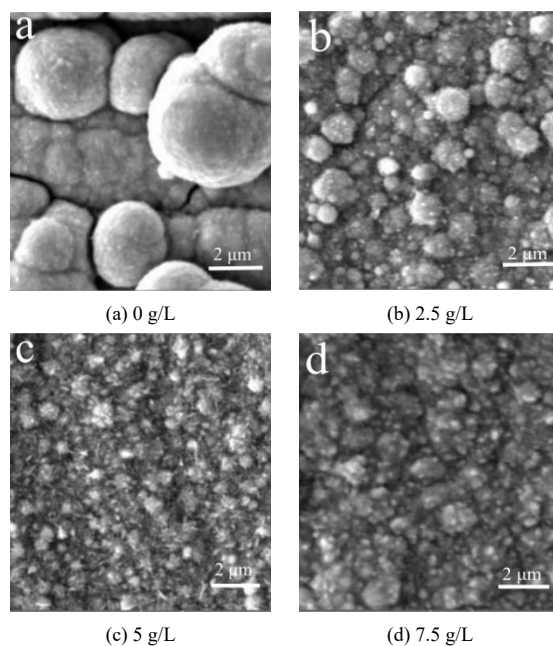


图2 不同SiC含量的复合镀层的SEM图

Fig.2 SEM images of composite coatings with different SiC contents

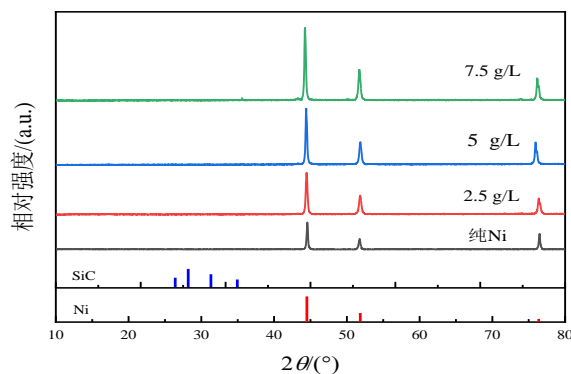


图3 加入不同含量SiC得到的复合镀层XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of composite coatings obtained by adding different SiC contents

2.3 电化学行为

2.3.1 循环伏安分析

将基液CE(a)、CE-NiCl₂(b)和CE-NiCl₂-SiC(c)通过循环伏安扫描得到图4,由图4(a)可知,CE的电化学稳定范围约为-1.5~1.1 V,表明CE的电化学窗口为2.6 V,所以加入NiCl₂和纳米SiC颗粒后的循环伏安曲线测试范围为-1.5~1.5 V,扫描方向为先负向扫描后正向扫描。

观察图4(a),曲线a在负扫到0.8 V时出现了一个小的还原峰,通过查阅文献资料^[19-20],得知此还原峰为胆碱阳离子的还原。曲线b对应仅含Ni²⁺的循环伏安曲线。当负向扫描至-0.86 V时,阴极电流上升,

表明Ni²⁺开始还原, 反应式见式(1):



继续负扫至-1.17 V时, 电流达峰值, 形成还原峰。正扫过程中阳极电流在-0.25 V时开始增加, Ni在此时开始被氧化, 所对应的反应式见式(2):



扫描到0.13 V时阳极电流最大, 形成Ni的氧化峰。曲线c为加入5 g/L SiC颗粒后的循环伏安曲线, 负扫至-0.60 V时阴极电流开始增加, 到-0.88 V达到峰值, 对比曲线b和曲线c, 加入SiC后还原电位和还原峰位置正移, 峰值电流略微降低, 这是由于电极表面Ni²⁺浓度的降低或者SiC的物理阻挡导致电极表面积的减小。

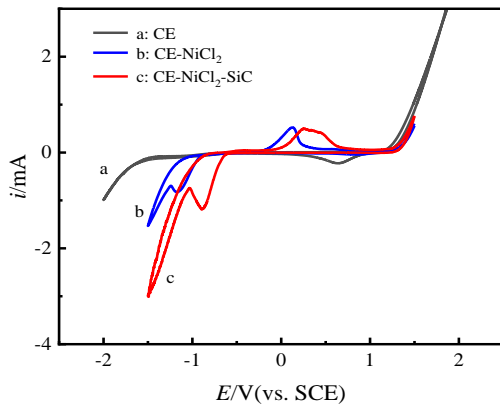


图4 基液CE、CE-NiCl₂和CE-NiCl₂-SiC的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of base solution CE, CE+NiCl₂ and CE+NiCl₂+SiC

图5为不同扫描速率下CE-NiCl₂-SiC体系的循环伏安曲线。表1为CE-NiCl₂-SiC体系在不同扫描速率下的循环伏安图数据。图5显示CE-NiCl₂-SiC体系的CV曲线随扫描速率增大而出现峰分离加剧和不对称性增强; 当扫描速率从30 mV/s增加到70 mV/s时, 还原峰电位从-0.843 V负移到-0.905 V, 变化了62 mV。同时, 阳极还原峰与阴极还原峰的电流比在30 mV/s时为0.35, 70 mV/s时为0.48, 均远小于1。表1数据进一步揭示阴阳极峰电流比显著偏离1, 且负移62 mV, 共同证实Ni沉积为不可逆过程, 受扩散-动力学混合控制。表中每个符号代表的含义分别为: v 为循环伏安扫描速率, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; E_{pc} 为阴极还原峰电位($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$), V (vs. Ag AgCl); i_{pc} 为阴极还原峰电流(负值, 取绝对值记录), mA; E_{pa} 为阳极氧化峰电位($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$), V (vs. Ag AgCl); i_{pa} 为阳极氧化

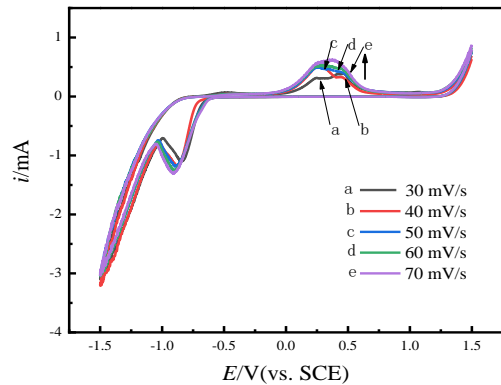


图5 不同扫描速率下CE-NiCl₂-SiC体系的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of CE-NiCl₂-SiC system at different scanning rates

表1 CE-NiCl₂-SiC体系在不同扫描速率下的循环伏安数据
Tab.1 Cyclic voltammetric data of CE-NiCl₂-SiC system at different scanning rates

| $v/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$ | E_{pc}/V | i_{pc}/mA | E_{pa}/V | i_{pa}/mA |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 30 | -0.843 | -1.08 | -0.476 | 0.378 |
| 40 | -0.887 | -1.17 | -0.259 | 0.550 |
| 50 | -0.882 | -1.18 | -0.256 | 0.508 |
| 60 | -0.903 | -1.24 | -0.274 | 0.536 |
| 70 | -0.905 | -1.29 | -0.377 | 0.621 |

峰电流, mA。

图6为还原峰值电流 i_{pc} 与 $v^{1/2}$ 的关系。电化学反应的控制通常涉及电极表面反应和扩散传质两个部分。为了探究Ni在CE-NiCl₂-SiC体系中的还原机制, 研究了还原峰值电流(i_{pc})与电位扫描速率平方根($v^{1/2}$)的关系。如图6所示, 还原峰值电流(i_{pc})与电

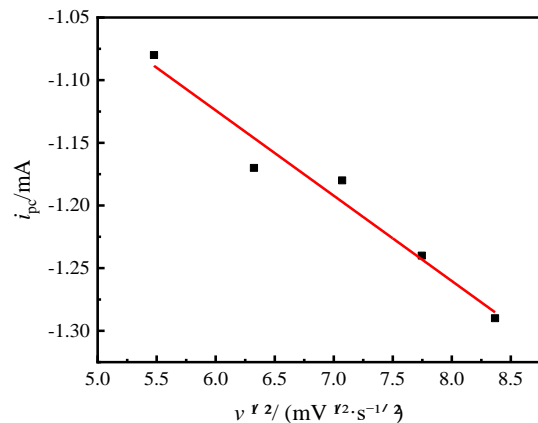


图6 还原峰值电流 i_{pc} 与 $v^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.6 Relationship curve between peak reduction current i_{pc} and $v^{1/2}$

位扫描速率平方根($v^{1/2}$)呈线性正相关,但拟合直线并未经过原点。这些结果表明,Ni在该体系中的沉积过程同时受到扩散和动力学因素的限制。

2.3.2 计时电流分析

为了研究在CE低共熔溶剂中电沉积Ni的成核生长机制,在一系列跃阶电位下进行了计时电流(CA)测试。图7中显示了在 $-0.85\sim-0.7$ V的电势下,在CE-NiCl₂体系中和不加SiC颗粒测得的计时电流曲线,从图中可以看出无论SiC颗粒是否存在,所有计时电流曲线的趋势相似,初始阶段工作电极表面发生双电层充电,形成大量活位点,新品核和新相不断形成,导致阴极电流迅速上升至峰值。然后在一个时间(t_m)达到最大电流(i_m)时,电流有规律地减小最后趋于平缓。计时电流曲线的趋势说明了Ni的成核过程是典型的受扩散控制,并且是三维形核生长。从图7中可以看到,随着电位变负,总体上 i_m 增大, t_m 缩短,这说明过电位的增大可以促进成核过程,对比图7(a)(b)可以看出,在CE-NiCl₂体系中SiC颗粒的存在导致 i_m 降低, t_m 增加,这进一步说明,当非导电SiC颗粒吸附在电极表面时,电极表面的有效成核面积减小。

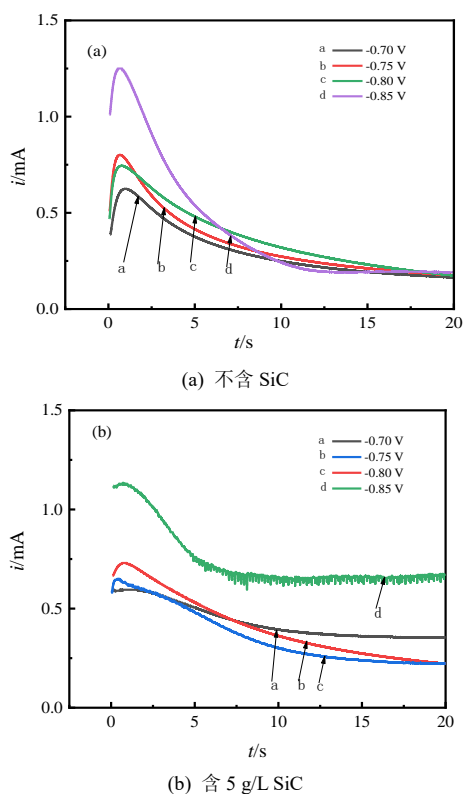


图7 CE-NiCl₂体系中不同电位的计时电流曲线

Fig.7 Chrono current curves of different potentials in CE-NiCl₂ system

金属成核通常为三维成核,为了更深入地研究Ni的成核方式,分别运用式(3)和式(4)对图7实施无因次化处理,结果见图8。

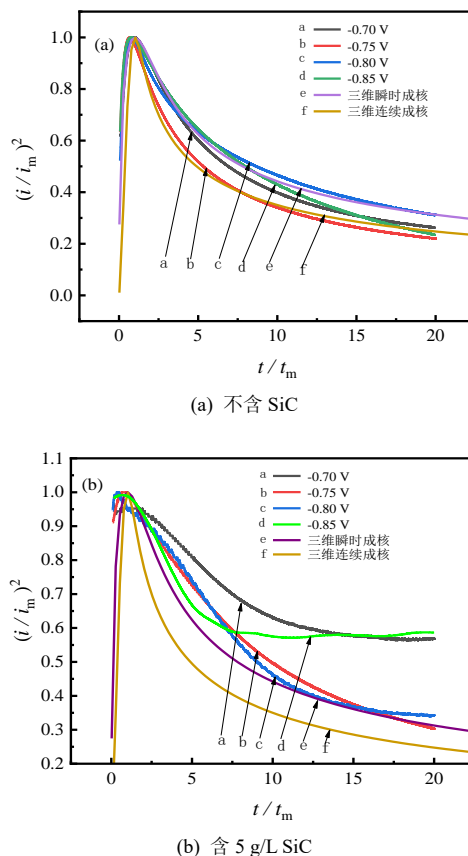


图8 无量纲时间-电流曲线与三维成核模型比较

Fig.8 Comparison between dimensionless time-current curve and three-dimensional nucleation models

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{三维瞬时成核: } (i/i_m)^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1} \\ \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2 \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{三维连续成核: } (i/i_m)^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1} \\ \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2 \end{array} \right. \quad (4)$$

式中: i_m 为计时电流曲线的最大电流; t_m 为计时电流曲线的最大对应时间。

图8为拟合后的无量纲时间-电流曲线与三维成核模型比较,图8(a)显示了Ni在CE低共熔溶剂中的成核生长过程,结果表明,当施加电位相对较正时,成核过程最接近于三维连续成核,当施加电位相对为负时,成核过程比较接近于三维瞬时成核,从图8(b)可知,当SiC加入到CE-NiCl₂体系中后Ni的成核方式首先比较趋近于三维瞬时成核,但随着电位变负有向三维连续成核方式转变的趋势,这些结

果与戈麦斯报告非常吻合。由此可见SiC的添加会影响Ni的形核方式。

3 结论

(1) 在氯化胆碱-乙二醇(CE)、CE-NiCl₂和CE-NiCl₂-SiC体系中均存在游离胆碱结构,且SiC颗粒的加入不改变体系的有机结构。镀液中加入SiC颗粒后,由于SiC的物理阻挡作用,Ni²⁺还原峰电位从-1.17 V移动至-0.88 V,且还原峰峰值电流略有下降。Ni²⁺在该体系的电沉积过程为不可逆过程,受扩散-动力学混合控制。成核机制分析显示,镀液中未添加SiC时,Ni的成核方式从三维连续成核向三维瞬时成核转变,加入SiC后,成核方式则从三维瞬时成核向三维连续成核转变。

(2) 形貌分析表明, SiC颗粒的加入细化了纯镍镀层中的结节状结构,当SiC含量为5 g/L时,镀层表面均匀致密;但当SiC含量增至7.5 g/L后,镀层表面颗粒尺寸增大,结晶粗糙,形成SiC颗粒团聚。

参考文献

- [1] SHARMA S, DAS J P, BRAJE M W D, et al. Front cover: a glimpse into green chemistry practices in the pharmaceutical industry[J]. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 2020, 13(11): 2802.
- [2] FABRIZIO C, GABRIELE C, SIGLINDA P, et al. Sustainable industrial chemistry[J]. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 2009, 2(10): 911-921.
- [3] 杜俊荣, 王焕磊, 石晶, 等. ChCl-EG 低共熔溶剂中 Ni 电沉积行为研究[J]. *辽宁化工*, 2020, 49(9): 1221-1225.
- [4] 成洪业, 漆志文. 低共熔溶剂用于萃取分离的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(12): 4896-4907.
- [5] 徐思语, 张俊, 李凡, 等. 低共熔溶剂电解沉积制备金属锌研究进展[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(3): 76-85.
- [6] 石升友, 李水娥, 刘祥伟. 低共熔溶剂的应用研究现状[J]. *化学通报*, 2022, 85(5): 583-589.
- [7] 崔家宁, 战充波, 王媛媛, 等. 低共熔溶剂中 Ni-Co 合金电沉积的工艺研究[J]. *沈阳理工大学学报*, 2022, 41(1): 68-73, 94.
- [8] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains[J]. *Chemical Communications*, 2001, 19(19): 2010-2011.
- [9] CHEN S, LI W, WANG Z, et al. Electrodeposition of Ni-SiC composite coatings with different particle sizes and their tribological properties[J]. *Materials Letters*, 2023, 346: 133333.
- [10] ZHANG Y, LI X, WANG Y, et al. Study on the electrochemical deposition behavior of Ni-SiC composite coatings in deep eutectic solvents[J]. *Electrochemical Acta*, 2024, 459: 141987.
- [11] CHEN W, LEE J-W. Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84(1): 67-74.
- [12] ZHANG Q, LI X, CHEN G, et al. Fabrication and properties of Ni-SiC composite coatings prepared by electroless plating in deep eutectic solvents[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 423: 127567.
- [13] LIU M, WANG X, ZHANG Y, et al. Influence of SiC nanoparticles on the electrochemical deposition and properties of Ni-SiC composite coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 436: 140698.
- [14] WANG Y, LI J, ZHANG H, et al. Electrodeposition of Ni-SiC composite coatings in ionic liquid and its electrochemical behavior[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 872: 114123.
- [15] 吴双全, 任鑫, 初鑫, 等. 基于双向脉冲电沉积下的 Ni-纳米 TiC 复合镀层结构及耐磨性能[J]. *材料导报*, 2020, 34(24): 24080-24085, 24096.
- [16] 李瑞乾, 梁钧, 初青伟. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中电沉积纳米晶 Ni 的研究[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(7): 1839-1845.
- [17] 王斌, 徐律, 张晓明, 等. 电流密度对发动机轴瓦喷射电沉积镍-纳米氧化铝复合镀层的影响[J]. *电镀与精饰*, 2024, 43(9): 44-50.
- [18] 张斌, 于佳正, 赵明. 泡沫镍电沉积负载海水析氢材料制备研究进展[J]. *电池*, 2025, 55(6): 58-66.
- [19] 崔家宁, 战充波, 王媛媛, 等. 低共熔溶剂中 Ni-Co 合金电沉积的工艺研究[J]. *沈阳理工大学学报*, 2022, 41(1): 68-73, 94.
- [20] 赵旭山, 谭澄宇, 陈文敬, 等. Ni-SiC 复合镀层电结晶初期动力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(5): 823-828.