

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

以硼氢化钠为还原剂化学镀镍的电化学研究

贾 飞 王周成*

(厦门大学化学化工学院, 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用线性电位扫描伏安法研究了以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍体系, 考查了镀液组成及工艺条件对化学镀镍阴极、阳极过程的影响, 结果表明: 乙酸镍和硼氢化钠含量的提高分别促进了 Ni^{2+} 的还原反应和 BH_4^- 的氧化反应; 乙二胺、氢氧化钠以及添加剂硫脲、糖精钠对阴、阳极反应均有不同程度的抑制作用, 同时添加剂中的硫元素加速了镍的氧化; 升高温度有利于阴、阳极反应的进行。

关键词: 化学镀镍; 阴极还原; 阳极氧化; 极化; 添加剂; 吸附

中图分类号: O646

Electrochemical Study on Electroless Nickel Plating Using Sodium Borohydride as the Reductant

JIA Fei WANG Zhou-Cheng*

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: We studied electroless Ni-B plating with sodium borohydride as the reductant by linear sweep voltammetry. The effects of bath solution composition and operating conditions on the cathodic reduction and anodic oxidation were studied. Increases in the concentrations of nickel acetate and sodium borohydride accelerated the reduction of Ni^{2+} and the oxidation of BH_4^- , respectively. Ethylenediamine, sodium hydroxide, thiourea and saccharin sodium inhibited both the cathodic and anodic reactions to varying degrees. Additionally, sulfur in the additives promoted the dissolution of nickel. High temperature was beneficial to both the cathodic reduction and anodic oxidation.

Key Words: Electroless nickel plating; Cathodic reduction; Anodic oxidation; Polarization; Additive; Adsorption

1 引言

镁合金具有重量轻、密度小、吸震性能高、比强度和比刚度大等诸多优良特性,¹⁻³ 可以广泛应用于汽车工业、航空工业、3C 产品等领域,⁴ 但镁合金耐腐蚀性差的缺陷严重限制了其潜力的发挥。化学镀镍可以显著提高镁合金耐腐蚀性, 镀液的还原剂主要为次磷酸盐、硼氢化物 and 二甲基硼烷。^{3,5} 相对于以次磷酸钠为还原剂获得的镍磷镀层, 镍硼镀层具有硬度

高、接触电阻低等优点。⁶ 以硼氢化物为还原剂的强碱性镀液可以有效地减缓镁合金的腐蚀, 提高镀层与基体的结合力; 镀液中避免使用氟离子, 减少了对环境和人体的危害, 便于实验室操作以及工业应用; 并且硼氢化物分子量小, 直接氧化反应为八电子过程,^{7,8} 还原当量远大于次磷酸钠。因此, 使用硼氢化物为还原剂的化学镀镍硼是一种经济有效的镁合金表面处理技术。

Received: September 23, 2010; Revised: November 25, 2010; Published on Web: January 18, 2011.

*Corresponding author. Email: zcwang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2180738.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20573086).

国家自然科学基金(20573086)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

目前,国内外对化学镀镍工艺及机理的研究多数为化学镀镍磷,而对化学镀镍硼方面的研究较少,特别是在镁合金基体上进行的化学镀镍硼工艺.文献⁹⁻¹³均采用以氯化镍为主盐,以 Tl^+ 或 Pb^{2+} 等重金属离子为稳定剂的化学镀液,分别在铜片、低碳钢、不锈钢以及铝合金表面进行镍硼合金的沉积,并系统考查了所制备镀层的结构、组成、硬度、抗摩擦、耐腐蚀等性能. Anik等¹³在不含主盐的镍硼镀液的循环伏安扫描中,发现了对应于电极镍和 $NaBH_4$ 的氧化峰,并研究了镀液成分对 $NaBH_4$ 氧化的影响,但对其中的机制未能做出较明确的解释.

在传统的化学镀镍磷工艺中,为减少 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等离子对镁合金基体的腐蚀,大多采用碱式碳酸镍作为主盐.^{14,15}碱式碳酸镍价格昂贵,且水溶性不好,一般需要用氢氟酸溶解.针对上述碱式碳酸镍的两大缺陷,本研究中化学镀镍硼工艺采用乙酸镍取代碱式碳酸镍,并不再使用重金属离子,获得的镀层均匀致密,但尚存在沉积速率较慢以及镀液易分解等问题.本文基于混合电位理论,用电化学方法对镀液性能进行研究,从而对化学镀镍硼的工艺过程进行现象解释和理论指导.

混合电位理论将化学镀反应分为局部的阴极反应和局部的阳极反应.⁵法拉第过程的速率只取决于电极电位,可以将阴、阳极过程分开来讨论,⁴通过极化曲线的测定来研究化学镀的阴极过程和阳极过程.本文采用线性电位扫描伏安法(LSV)测得不同条件下的极化曲线,研究镀液组成及工艺条件对镍离子还原过程和硼氢化物离子氧化过程的影响,用于指导工艺,优化实验.

2 实验方法

镀液基本组成与工艺条件: $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $30.0 \text{ g} \cdot L^{-1}$; $H_2NCH_2CH_2NH_2$, $100.0 \text{ mL} \cdot L^{-1}$; $NaOH$, $46.0 \text{ g} \cdot L^{-1}$; $NaBH_4$, $0.8 \text{ g} \cdot L^{-1}$; CH_3N_2S , $0.5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$; $C_7H_4O_3NSNa \cdot 2H_2O$, $2.0 \text{ g} \cdot L^{-1}$. 所用试剂均为分析纯,采用去离子水配制溶液.镀液pH值大于13.0,施镀温度为 $85.0^\circ C$.

极化曲线的测定使用CHI-660C电化学工作站(上海辰华仪器公司).采用三电极体系,工作电极为镍电极($\phi=5.0 \text{ mm}$),每次实验前用6#金相砂纸打磨 $\rightarrow Al_2O_3$ 粉抛光 \rightarrow 水洗 \rightarrow 超声清洗;辅助电极为铂片电极($1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$);参比电极为饱和甘汞电极.测定阳极极化曲线时,电解液为不含 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot$

$4H_2O$ 的镀液;阴极极化曲线测定时,电解液为不含 $NaBH_4$ 的镀液.采用玻璃三室电解池,每次电解液用量为 50.0 mL .如非特别说明,测试温度为 $(85.0 \pm 0.2)^\circ C$,电位扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot s^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 不同组成电解液的阴、阳极极化曲线

如图1所示,测定了不同组成电解液的阴极极化曲线,用于考查阴极极化过程所发生的电极反应,明确每个电流峰的具体含义.曲线A为含有 $46.0 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 氢氧化钠以及少量添加剂(硫脲 $0.5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ +糖精钠 $2.0 \text{ g} \cdot L^{-1}$)电解液获得的阴极极化曲线,电位在 -1.20 V 以后出现明显的阴极电流, H^+ 在镍电极表面吸附并发生还原反应,工作电极上伴有大量肉眼可见的气泡冒出.此时电解液pH值在13.0以上,故析氢反应电位较负.乙二醇导致电解液pH值进一步提高,且可能吸附于电极表面,析氢反应的有效面积减小,造成曲线B的起波电位负移,电流密度减小.曲线C电解液含有乙酸镍和添加剂,从 -0.60 V 开始阴极电流增大,并在 -1.20 V 附近出现还原峰,对应 $Ni^{2+}+2e \rightarrow Ni$ 的阴极还原反应.接近于中性的电解液造成电极电位在 -1.30 V 后析氢反应强烈,曲线剧烈波动,故省略.曲线D为加入乙二醇和氢氧化钠后的极化曲线,镍离子的还原峰并未消失,较曲线C,析氢反应也有所减缓.

二价金属离子阴极还原为金属的过程大多为两步还原过程,且第一步控制着整个电极反应的速度,而第二步的还原速度很快.¹⁶曲线D上 Ni^{2+} 的还原过程明显可以分为两个区域: $-1.10 - -1.25 \text{ V}$,电流密度随电位缓慢增大,推测为 $Ni^{2+} \rightarrow Ni^+$ 的过程,反应速

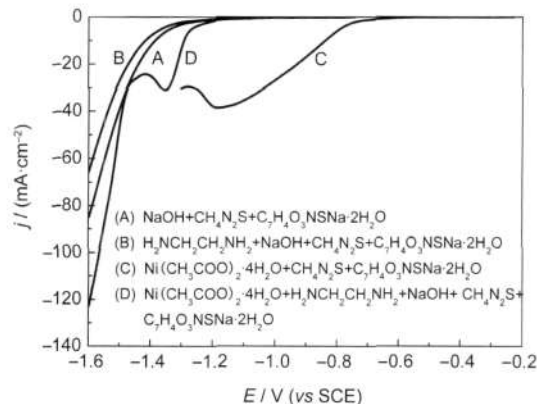


图1 不同组成电解液的阴极极化曲线
Fig.1 Cathodic polarization curves of different electrolytes

率较慢; -1.25 V 以后出现明显的电流峰, 可能对应于 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$ 的电极反应。

文献^{17,18}提出, 镍粉对 BH_4^- 的阳极氧化具有催化作用. 文献¹⁹也在硼氢化钠于泡沫镍电极上的阳极极化扫描中发现比较明显的氧化峰, 氧化峰电位为 -0.574 V (参比电极为氧化汞电极). 图2为不同组成电解液获得的阳极极化曲线. 电解液中不含硼氢化钠时, 在较负的电位范围内 ($-1.30 - -0.75\text{ V}$), 曲线A和曲线B未出现明显的氧化峰. 曲线C在相同的电位范围内出现一个宽的氧化峰, 推测为 BH_4^- 氧化反应的电流峰. BH_4^- 的氧化过程中可能发生水解反应, 并伴有大量氢气产生, 造成阳极氧化曲线产生波动. 乙二胺的加入导致 BH_4^- 的氧化峰电位正移到 -0.75 V 左右, 如曲线D所示, 说明乙二胺在一定程度上抑制了 BH_4^- 的氧化. 工艺实验发现, 不含乙二胺的化学镀液在制备过程中就因反应速率过快而分解. 当乙二胺含量为 $100.0\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 正常的镍硼镀层的沉积速率则下降为 $5.3\text{ }\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, 镀液的稳定性也大大提高. 同时, 曲线D在 $-0.70 - -0.60\text{ V}$ 出现了明显的电流峰, 可能为镍的溶出峰. 随后电流密度迅速减小, 接近于零且不随电位变化, 表明镍电极表面进入钝化状态。

3.2 主盐乙酸镍浓度的影响

工艺实验结果表明, 在一定范围内 (小于 $42.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 增加乙酸镍的浓度, 沉积速率上升, 但浓度过高会造成镍的沉积颗粒变大, 镀层变得粗糙, 甚至导致镀液自发分解. 在维持络合剂乙二胺含量不变的情况下, 增加乙酸镍含量, 镀液中自由镍离子越多, 扩散通量越大, 到达电极表面的镍离子数目增多, 缩小了浓差极化. 文献³提出, 溶液中的镍浓度只对镀速产生轻微影响, 没有显著的浓度依赖关系。

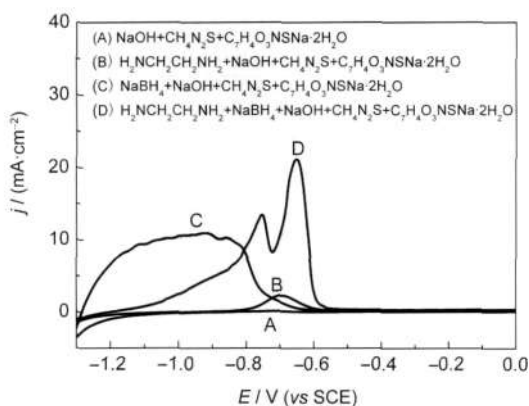


图2 不同组成电解液的阳极极化曲线

Fig.2 Anodic polarization curves of different electrolytes

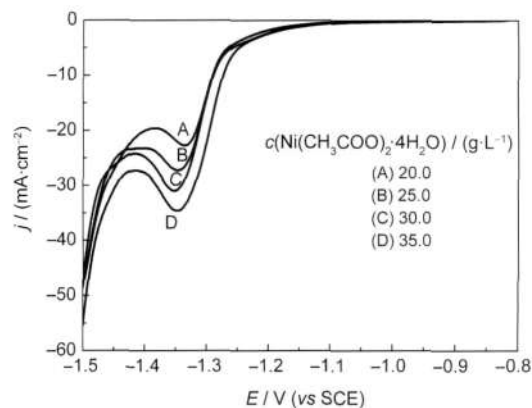


图3 乙酸镍浓度对阴极还原过程的影响

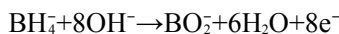
Fig.3 Influences of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ concentration on cathodic reduction processes

图3中, 随着电解液中乙酸镍含量的增加, 镍离子还原反应的起波电位以及 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$ 反应的电流密度无明显变化, 但还原峰电流增加. 说明乙酸镍促进了 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$ 的电极反应, 又由于其反应速率远大于 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$ 反应, 所以对总还原反应速率影响不大. 同时, 发现乙酸镍含量的增加对析氢反应的影响也并不明显。

3.3 还原剂硼氢化钠浓度的影响

图4为不同硼氢化钠浓度的阳极极化曲线. BH_4^- 氧化反应的阳极峰电流密度随硼氢化钠含量的增加显著增大, 在硼氢化钠浓度大于 $1.2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 曲线C和D均出现波动, 说明 BH_4^- 的水解反应严重. 水解反应造成大量氢气堆积在电极表面, 抑制了镍的氧化反应。

硼氢化物离子的直接氧化反应为:



是一个8电子的转移过程.^{7,8} 文献²⁰采用循环伏安

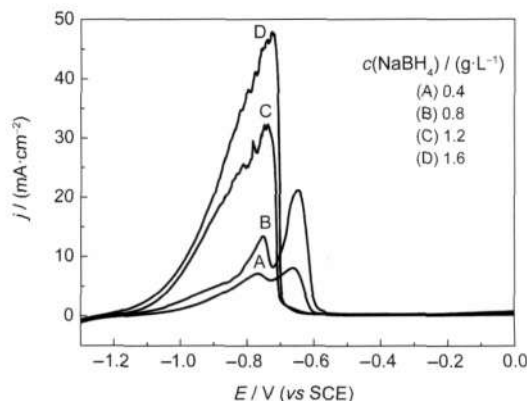
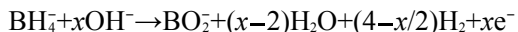


图4 硼氢化钠浓度对阳极氧化过程的影响

Fig.4 Influences of NaBH_4 concentration on anodic oxidation processes

法,发现在氢的氧化反应的电位区间范围内,存在对应于 BH_4^- 离子水解反应的几个重叠的电流峰,并提出水解等副反应造成 BH_4^- 离子在 NaOH 溶液中的氧化变为4-6电子的转移过程,实际的反应方程式为:



x 的数值取决于催化剂种类及副反应情况等因素.²¹水解反应造成还原剂的利用率下降,因此对水解反应的抑制显得尤为重要,也是提高镀液稳定性的关键因素.

3.4 络合剂乙二胺的影响

络合剂的浓度大小不仅会对系统的热力学性质有重要影响,而且也会影响动力学性质. Ambat等¹⁴在 Ni-P 化学镀过程中发现,络合剂柠檬酸/ Ni^{2+} 比例的增加会导致化学镀沉积速率减慢,比例过高或过低都会造成无法施镀.图5(a)中,在电极溶液界面双电层充电后,镍离子还原反应的起波电位和峰电位都随络合剂乙二胺含量的增加而负移,峰电流也有所减小,说明乙二胺对镍离子的还原有一定的抑制作用.在强碱性的镀液环境中,乙二胺与镍离子发生络合反应,使镍离子不至生成氢氧化镍造成镀液的快速分解;同时络合反应也造成电极表面附近的镍离子含量下降,镍络离子络合级数的提高也会增加其放电的活化能,还原反应速率减慢.另外,可能由于乙二胺的竞争吸附作用和对电解液 pH 值的影响,导致析氢反应减缓,电流密度下降,与图1结果一致.

文献²²研究了乙二胺在化学沉积 Ni-B 合金中的机理,发现乙二胺可以改善镀液的稳定性,其含量的增加会使还原剂的氧化电流和合金的还原电流减小;红外光谱显示乙二胺在镍基体表面发生化学吸附,从而抑制了还原剂的氧化,降低了 Ni-B 的化学

沉积速率.图5(b)中,随着电解液中乙二胺含量的增加, -0.8 V 左右的 BH_4^- 的氧化峰电流密度减小,同时镍的溶出峰电流密度也减小.二者反应受到抑制,可能都是由于乙二胺上的氨基原子通过其孤对电子与电极表面镍原子的 $3d$ 空轨道形成配位键,发生化学吸附,从而减小放电表面积造成的.

3.5 添加剂硫脲的影响

图6(a)为不同硫脲浓度电解液的阴极极化曲线.由图可见,硫脲浓度对镍离子还原反应的峰电流密度没有明显的影响,放大区域电流密度的增大可能是由于硫脲的吸附作用所致.文献²³在硫脲对镍电沉积作用的研究中发现,硫脲对镍晶核的形成有阻碍作用,硫脲浓度越大,成核所需的过电位越高;但在无需成核的电极表面上,硫脲对镍的电沉积主要是通过影响电化学控制步骤而起作用,促进了镍晶粒的成长.镍电极上无需成核,在基体的活性点上就可以沉积镀层.²⁴硫脲使 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+$ 反应电流密度略微增大,与文献结果一致.

图6(b)所示的阳极极化曲线表明,硫脲浓度的增大抑制了硼氢化物离子的氧化反应,却有利于镍的溶出. Han与Jing²⁵得到了类似的结论:硫脲对 Ni-P 化学镀的阴极过程无明显影响,却明显减小了 H_2PO_2^- 的阳极氧化电流.根据化学沉积理论,化学沉积的速率控制步骤一般为还原剂的氧化反应,²⁶这就不难理解工艺实验中随着硫脲含量的增加,化学镀沉积速率降低的现象.文献²⁷研究了 BH_4^- 在铜电极上电化学氧化行为的影响,提出在硫脲分子中,由于 $\text{C}=\text{S}$ 以及 $-\text{NH}_2$ 基团的存在,硫脲分子的硫原子上的电荷密度较大,故与金属铜的结合能力强,吸附作用大,易于在电极表面形成一层吸附层.推测由于该

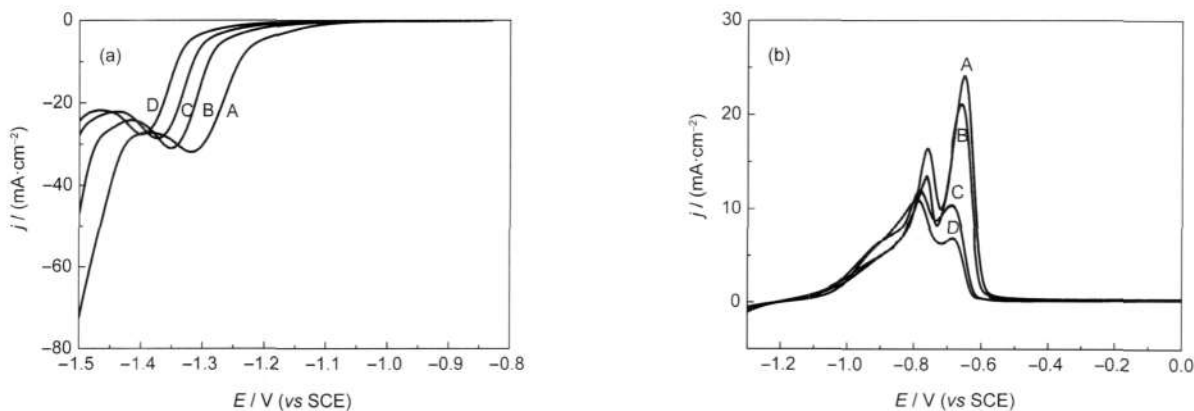


图5 乙二胺浓度对阴极还原(a)和阳极氧化(b)过程的影响

Fig.5 Influences of $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ concentration on processes of cathodic reduction (a) and anodic oxidation (b)
 $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) / (\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$: (A) 50.0, (B) 100.0, (C) 150.0, (D) 200.0

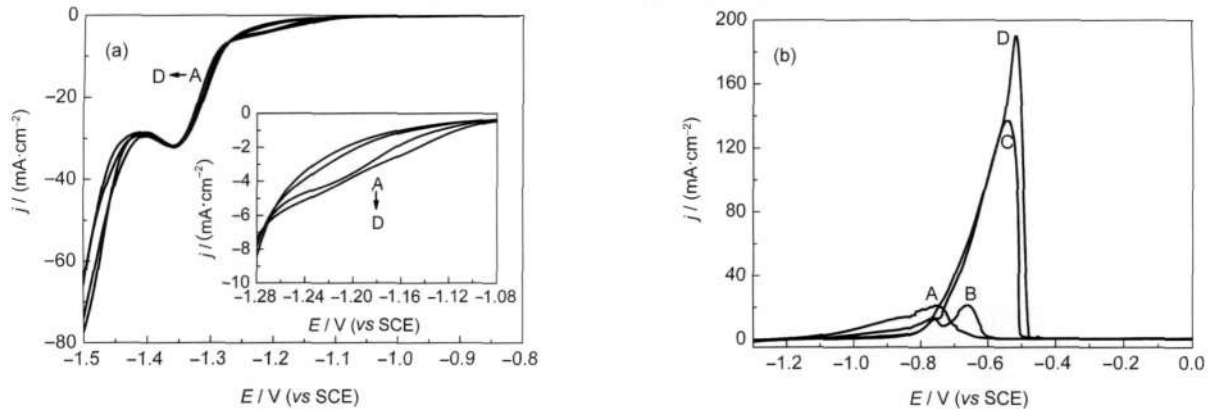


图6 硫脲浓度对阴极还原(a)和阳极氧化(b)过程的影响

Fig.6 Influences of $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ concentration on processes of cathodic reduction (a) and anodic oxidation (b)
 $c(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: (A) 0.5, (B) 1.0, (C) 1.5, (D) 2.0

吸附层的存在, 抑制了 BH_4^- 的氧化反应.

另外, 硫脲也是一种有效的 BH_4^- 催化水解抑制剂.²⁷ 文献²⁰ 研究发现, 在 NaOH 溶液中, 当硫脲/硼氢化钠的摩尔浓度比为 0.6 时, 可以阻止反应中氢的自发传递, 很好地抑制 BH_4^- 的水解. 图 6(b) 中, 硫脲浓度由 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, BH_4^- 氧化峰区域的曲线由波动变为平滑, 也说明硫脲抑制了 BH_4^- 的水解反应. 但是硫脲浓度过高会造成 BH_4^- 的氧化反应受阻, 使化学镀反应无法进行, 因此应严格控制硫脲的含量. 工艺及电化学实验表明, 硫脲的最佳用量为 $0.5\text{--}1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.6 添加剂糖精钠的影响

糖精以及糖精钠是电镀镍中最常用的初级光亮剂, 它通过细化晶粒以及整平的双重作用, 达到使镀层光亮的目的, 随着沉积过电位的增大, 新晶核的形成速度迅速增大, 镀层的晶粒会细化; 镀层表面微观凹凸处的扩散传质速率不同, 不同浓度的整平剂

对金属沉积的抑制作用不同, 从而获得平整的镀层.²⁸ 图 7(a) 显示的极化曲线表明, 糖精钠浓度的增加会增加镍沉积的过电位; 化学镀工艺实验的电镜结果也表明, 镀层的胞状颗粒随糖精钠浓度的提高而减小, 镀层表面更加平整, 说明糖精钠是一种有效的镀镍光亮剂.

图 7(b) 所示为糖精钠浓度对阳极氧化过程的影响. 糖精钠对 BH_4^- 的氧化反应影响不大, 却显著增加了镍的溶出峰电流. Benballa 等²⁹ 在锌镍合金共沉积时, 通过电化学以及表面分析等手段发现, 糖精减小了合金组成随镀层厚度的变化程度, 但降低了镀层的耐蚀性, 并提出耐蚀性的降低可能与镀层均匀度提高和残余应力降低等因素有关. 文献²⁸ 中也有记载, 电镀镍中添加糖精可以减小镀层的张应力, 增加镀层的延展性; 若加入量过多, 会使镀层产生过大的压应力, 也会导致镀层发脆.

而另一些文献提出了不同的看法, 糖精在具有

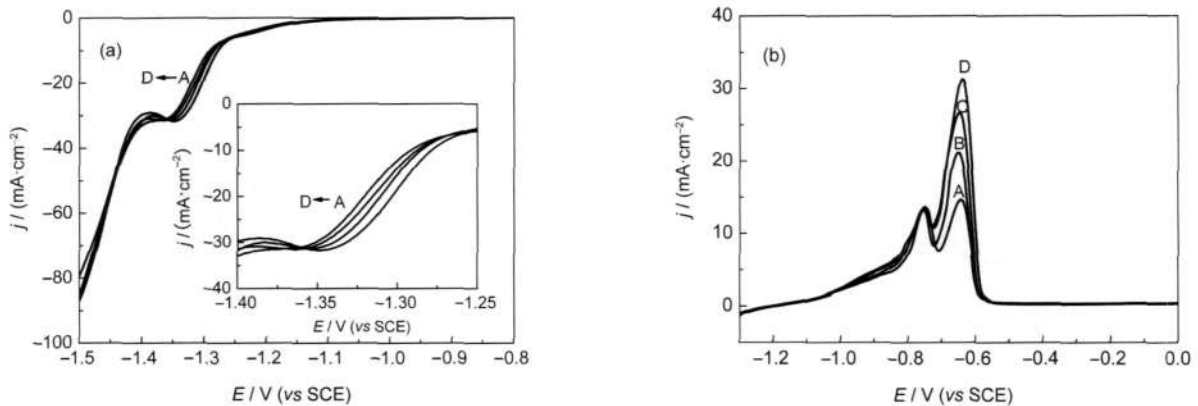


图7 糖精钠浓度对阴极还原(a)和阳极氧化(b)过程的影响

Fig.7 Influences of $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration on processes of cathodic reduction (a) and anodic oxidation (b)
 $c(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: (A) 1.0, (B) 2.0, (C) 3.0, (D) 4.0

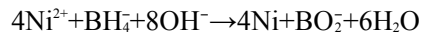
催化活性的沉积表面上可能被产生的[H]或H₂还原,并随着Ni²⁺的电沉积夹杂进沉积层中,形成含硫Ni,提高Ni沉积层的电化学活性;同时也影响电结晶过程中晶粒的生长,从而导致沉积层晶粒细化及织构的变化.³⁰文献³¹提出了更为详细的含硫添加剂降低镀层耐蚀性的机理:(1)硫元素会聚集吸附在镀层表面颗粒的边缘处,减弱金属-金属键的强度,降低金属原子溶解的活化能;(2)吸附的硫元素会占据OH⁻的吸附位点,减缓金属表面钝化膜的形成;(3)镍的选择性溶解造成硫的阳极隔离,导致这些区域的进一步腐蚀,另外镍离子的水解造成局部pH值降低,加速了镍的腐蚀。

3.7 pH值调节剂氢氧化钠的影响

镀液中加入氢氧化钠是为了维持还原剂硼氢化钠稳定存在的强碱性环境,防止硼氢化物离子的自发水解,图8(b)中BH₄⁻氧化峰曲线由波动变为平滑证明了这一结论。文献²¹提出,在碳载金电极或银电极上,硼氢化物电氧化反应的燃料效率强烈依赖于溶液中[OH⁻]/[BH₄⁻]的浓度比。当浓度比在5以上时,

BH₄⁻的氧化反应接近8电子传递过程;而浓度比为1时,析氢反应严重,电氧化过程下降为3电子过程。本工艺中,除了在镀液中添加硫脲外,大量氢氧化钠的使用是抑制BH₄⁻离子水解的又一有效措施。

同时,Ni-B化学镀的反应方程式为:³



可见,氢氧化钠为化学镀反应的反应物之一,其含量的增加理应促进化学镀反应的进行。图8为不同氢氧化钠含量镀液获得的阴、阳极极化曲线,随着氢氧化钠含量的增加,镍离子还原反应和BH₄⁻氧化反应的峰电流都相应减小。究其原因,可能是OH⁻参与了Ni²⁺的络合反应,造成Ni²⁺放电速率减慢;同时,高浓度的氢氧化钠造成电解液的粘度增加,导致反应物离子达到电极附近的速度减慢。另外,由于镀液pH值的提高,镍的溶出反应困难,峰电流密度显著减小,维钝电位也有负移趋势。

3.8 温度的影响

温度是影响化学镀镍沉积速度的最重要参数,化学镀镍的催化反应一般只能在加热条件下实现,

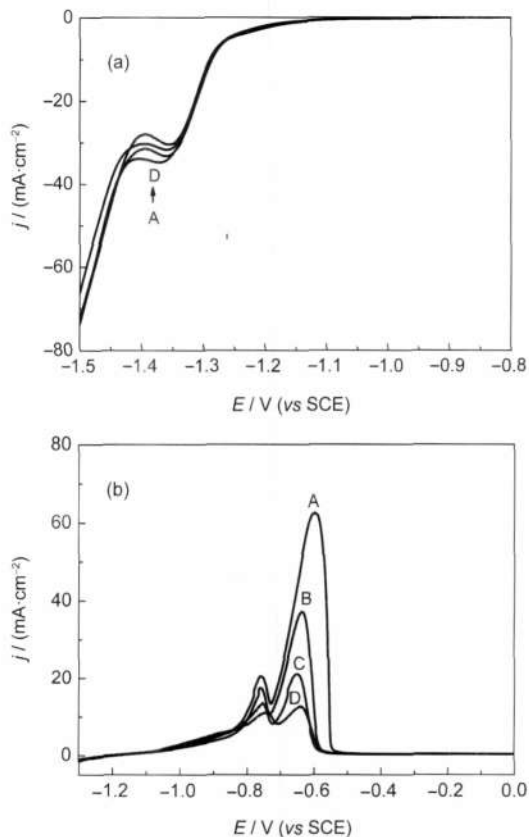


图8 氢氧化钠浓度对阴极还原(a)和阳极氧化(b)过程的影响
Fig.8 Influences of NaOH concentration on processes of cathodic reduction (a) and anodic oxidation (b)
c(NaOH) / (g·L⁻¹): (A) 30.0, (B) 38.0, (C) 46.0, (D) 54.0

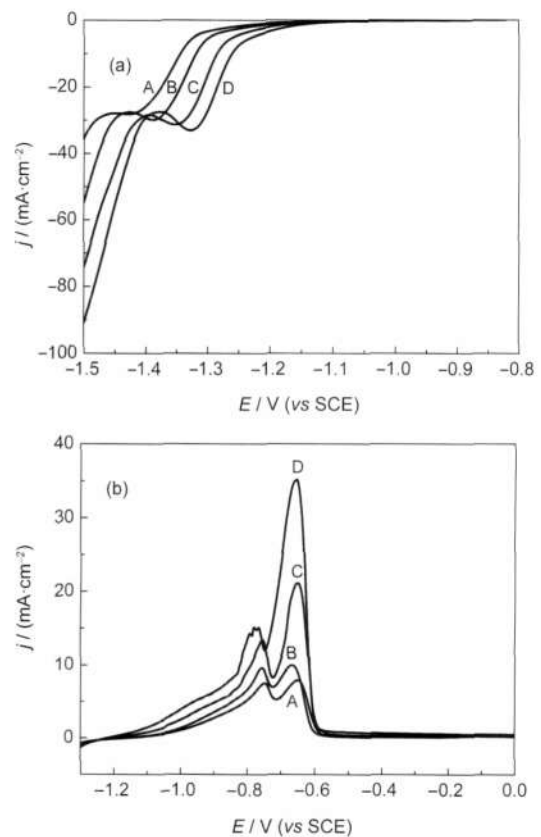


图9 温度对阴极还原(a)和阳极氧化(b)过程的影响
Fig.9 Influences of bath temperature on processes of cathodic reduction (a) and anodic oxidation (b)
T / °C: (A) 65, (B) 75, (C) 85, (D) 95

许多化学镀镍的单个反应步骤在 50 °C 以上才有明显的沉积速率, 温度大于 80 °C 时才有较快的沉积速率.³ 随着温度升高, 图 9(a) 中镍离子还原峰电位正移, 电流密度有所增加; 图 9(b) 中 BH_4^- 氧化峰电位负移, 电流密度显著增大. 温度的升高造成反应物向电极表面扩散速率加快, 生成物的解离速率也加快,³² 即传质速率加快; 并提供反应所需的活化能, 即传荷反应加快. 二者的共同作用有利于化学镀阴、阳极反应的进行, 沉积速率提高. 但过高的温度会导致镀液自发分解, 镀液快速挥发, 并且造成能源浪费; 并可能导致镀层的加速腐蚀, 由图 9(b) 可见, 镍的溶解电流随温度升高而迅速增大. 因此, 应根据实际情况选择合适的温度, 增加空气搅拌避免局部过热, 并尽量保持温度恒定.

4 结 论

根据混合电位理论, 利用电化学方法获得的化学镀镍硼的镀液组成及工艺条件对化学镀阴、阳极过程的影响, 可以用来指导工艺研究:

(1) 乙酸镍浓度的增加加速了镍离子的还原速率; NaBH_4 浓度增加, BH_4^- 的氧化和水解反应都随之加快, 但镍的阳极溶解反应却受到抑制.

(2) 乙二胺可以提高镀液的稳定性, 防止镀液自发分解. 但由于其络合作用和竞争吸附作用, 对阴极镍沉积反应和析氢反应、阳极 BH_4^- 氧化和镍溶出反应均有一定程度的抑制.

(3) 添加剂硫脲和糖精钠在工艺上均有减缓沉积速率, 使镀层平整光亮的作用, 但分别是通过对阳极过程和阴极过程的抑制来实现的, 并且由于硫元素的引入导致镍溶解反应的峰电流显著增大.

(4) NaOH 维持了还原剂稳定存在的强碱性环境, 但其含量的增加, 造成阴、阳极反应速率均有所减慢; 提高温度有利于阴、阳极反应的进行, 考虑到能源消耗, 应选择适宜的温度施镀.

References

(1) Deng, Y. Y.; Zhu, J.; Li, L. *Chemical Techno-Economics* **2002**, 20 (4), 9. [邓玉勇, 朱江, 李立. 化工技术经济, **2002**, 20 (4), 9.]

(2) Yao, S. J.; Zhang, Y.; Chu, B. W.; Liang, D. M. *World Nonferrous Metals* **2005**, 1, 26. [姚素娟, 张英, 褚丙武, 梁冬梅. 世界有色金属, **2005**, 1, 26.]

(3) Hu, W. B.; Liu, L.; Wu, Y. T. *Electroless Nickel Plating Technology on Hard-Coated Substrates*; Chemical Industry

Press: Beijing, 2003; pp 14–25, 35–37. [胡文彬, 刘磊, 仵亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术. 北京: 化学工业出版社, 2003: 14–25, 35–37.]

(4) Jiang, X. X.; Shen, W. *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating*; National Defence Industry Press: Beijing, 2002; pp 11–25, 181–201. [姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践. 北京: 国防工业出版社, 2002: 11–25, 181–201.]

(5) Li, L. *Practical Technology of Electroless Plating*; Chemical Industry Press: Beijing, 2004; pp 47–56. [李宁. 化学镀实用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 47–56.]

(6) Li, L.; Yuan, G. W.; Li, D. Y. *Theory and Technology of Electroless Nickel Alloy Plating*; Harbin Institute of Technology Press: Harbin, 2000; pp 62–88. [李宁, 袁国伟, 黎德育. 化学镀镍基金理论与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 62–88.]

(7) Morris, J. H.; Gysling, H. J.; Reed, D. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 51.

(8) Amendola, S. C.; Onnerud P.; Kelly, M. T.; Petillo, P. J.; Sharp-Goldman, S. L.; Binder, M. *J. Power Sources* **1999**, 84, 130.

(9) Delaunois, F.; Petitjean, J. P.; Lienard, P.; Jacob-Duliere, M. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 124, 201.

(10) Sankara Narayanan, T. S. N.; Krishnaveni, K.; Seshadri, S. K. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 82, 771.

(11) Rao, W. L.; Bi, G.; Lu, Q. H.; Wang, H. W. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 240, 28.

(12) Krishnaveni, K.; Sankara Narayanan, T. S. N.; Seshadri, S. K. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 190, 115.

(13) Anik, M.; Körpe, E.; Sen, E. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, 1718.

(14) Ambat, R.; Zhou, W. *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 179, 124.

(15) Zhang, D. J.; Shao, H. H.; Jiang, X. Y. *Corrosion and Protection* **2008**, 29, 391. [张道军, 邵红红, 蒋小燕. 腐蚀与防护, **2008**, 29, 391.]

(16) Guo, H. T.; Yao, S. W. *Basic Electrochemistry and Its Measurement*; Chemical Industry Press: Beijing, 2009; pp 176–178. [郭鹤桐, 姚素薇. 基础电化学及其测量. 北京: 化学工业出版社, 2009: 176–178.]

(17) Liu, B. H.; Li, Z. P.; Suda, S. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3097.

(18) Liu, B. H.; Li, Z. P.; Arai, K.; Suda, S. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 3719.

(19) Wang, L. Study on the Electrochemical Behavior of Sodium Borohydride. M.S. Dissertation. Chongqing University, Chongqing, 2007. [王丽. 硼氢化钠的电化学行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.]

(20) Martins, J. I.; Nunes, M. C.; Koch, R.; Martins, L.; Bazzaoui, M. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6443.

(21) Liu, B. H.; Yang, J. Q.; Li, Z. P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, 34, 9436.

(22) Wang, S. L. *Electrochemistry* **2005**, 11, 430. [王森林. 电化学, **2005**, 11, 430.]

(23) Hu, G. H.; Wu, H. H.; Yang, F. Z.; Wang, S. L. *Electrochemistry* **2004**, 10, 94. [胡光辉, 吴辉煌, 杨防祖, 王森林. 电化学,

- 2004, 10, 94.]
- (24) Yang, Y. G.; Xu, Y. H.; Zhou, X. *Journal of Northern Jiaotong University* **2002**, 26 (3), 74. [杨玉国, 许韵华, 周 曦. 北方交通大学学报, **2002**, 26 (3), 74.]
- (25) Han, K. P.; Jing, L. F. *Metal Finishing* **1997**, 2, 73.
- (26) Ohno, I. *Mater. Sci. Eng.* **1991**, A146, 33.
- (27) Cui, W. K.; Sun, Y. P.; Wu, A. L. *Journal of Taiyuan University of Technology* **2007**, 38, 499. [崔文科, 孙彦平, 武爱莲. 太原理工大学学报, **2007**, 38, 499.]
- (28) Zhang, L. M.; Fang, J. L.; Yuan, G. W.; Shen, P. H. *Practical Additives in Electroplating*; Chemical Industry Press: Beijing, 2007; pp 17–50, 356–359. [张立茗, 方景礼, 袁国伟, 沈品华. 实用电镀添加剂. 北京: 化学工业出版社, 2007: 17–50, 356–359.]
- (29) Benballa, M.; Nils, L.; Sarret, M.; Müller, C. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 123, 55.
- (30) Yang, F. Z.; Xu, J. Y.; Xie, Z. X.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1995**, 11, 223. [杨防祖, 许家园, 谢兆雄, 许书楷, 周绍民. 物理化学学报, **1995**, 11, 223.]
- (31) Cheong, W. J.; Luan, B. L.; Shoesmith, D. W. *Corrosion Sci.* **2007**, 49, 1777.
- (32) Yang, F. Z.; Yang, B.; Lu, B. B.; Huang, L.; Xu, S. K.; Zhou, S. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, 22, 1317. [杨防祖, 杨 斌, 陆彬彬, 黄 令, 许书楷, 周绍民. 物理化学学报, **2006**, 22, 1317.]