

# 工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的 EQCM 研究

徐仰涛<sup>1,2</sup>, 黄凯<sup>1,2</sup>, 朱珍旭<sup>1,2</sup>

(1.兰州理工大学 a.省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 b.材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2.镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100)

**摘 要:** **目的** 通过电极表面质量的变化对工业电解液中 Ni 阴极沉积和阳极溶出过程进行研究, 同时考察温度对此过程的影响。 **方法** 采用循环伏安法 (CV) 研究硫化镍可溶阳极/混酸体系的工业电解液中, 镍在金电极表面的阴极沉积、阳极溶出过程以及温度对该过程的影响, 并利用电化学石英晶体微天平 (EQCM) 技术对此过程中电极表面的频率响应进行实时监测, 同时依据实验测定的  $M/n$  值对此过程中不同电位区间的电极过程进行研究。 **结果** 电解液温度为 30 °C 时, I 和 II 沉积区的  $M/n$  值分别为 30.8、29.3 g/mol, 与之对应的 III-1 和 III-2 溶出区的  $M/n$  值分别为 30.7、29.4 g/mol。改变实验温度后, 20 °C 时循环伏安实验将无法正常工作, 当电解液温度由 20 °C 逐步升高至 25、30、35 °C 时, 归属于沉积峰的  $M/n$  值依次为 30.3、30.9、26.3 g/mol。随着温度的升高, 镍的起始沉积电位逐渐正移, 阴极沉积过程进行完全时, 随着温度的升高, 沉积在电极表面的镍沉积层质量逐渐增加, 阳极溶解完全后, 残留在电极表面的镍沉积层质量逐渐减少。 **结论** 工业电解液中与镍沉积电位相近的金属离子 ( $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ) 与  $\text{Ni}^{2+}$  发生共同沉积, 并且种类随着温度的升高趋于复杂化。适当提高电解液的温度不仅有利于 CV 曲线中“形核环”和“溶出峰”的出现, 而且还有助于镍的沉积, 但同时也会形成结构疏松且易于溶解的沉积层。在 -1.4 V 时, CV 曲线电位扫描方向的转变, 使得沉积层结构发生变化, 导致溶出过程发生分区溶解, 并且溶出过程的分区现象随着温度的升高而越发明显。

**关键词:** 镍; 电解液; 电结晶; 阴极沉积; 阳极溶出; EQCM; 镀镍; 镍电解

**中图分类号:** TG174.44; TQ153.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0293-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.035

## EQCM of Nickel Cathode Deposition and Anode Dissolution in Industrial Electrolyte

XU Yang-tao<sup>1,2</sup>, HUANG Kai<sup>1,2</sup>, ZHU Zhen-xu<sup>1,2</sup>

(1.a. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal under the Province and the Ministry of Education, b. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the cathode deposition and anode dissolution of Ni in industrial electrolyte through the

收稿日期: 2019-02-20; 修订日期: 2019-04-20

Received: 2019-02-20; Revised: 2019-04-20

基金项目: 镍钴资源综合利用国家重点实验室资助

Fund: Project Supported by the State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization

作者简介: 徐仰涛 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为有色金属电结晶。邮箱: lanzhouxuyt@163.com

Biography: XU Yang-tao(1978—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: electrocrystallization of nonferrous metals. E-mail: lanzhouxuyt@163.com

change of electrode mass and investigate the effect of temperature on this process. Cyclic voltammetry (CV) was used to study the cathodic deposition and anodic dissolution process of nickel on gold electrodes in industrial electrolytes of nickel sulfide soluble anode/mixed acid system and the effect of temperature on this process. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) was applied to monitor the frequency on electrode surface during this process in real time. At the same time, the electrode process in different potential range was analyzed according to  $M/n$  determined by experiment. When the electrolyte temperature was 30 °C, the  $M/n$  values of the I and II deposition zones were 30.8 and 29.3 g/mol, respectively, and the  $M/n$  values of the III-1 and III-2 dissolution zones were 30.7 and 29.4 g/mol, respectively. After the experiment temperature was changed to 20 °C, cyclic voltammetry could not be conducted. When the temperature of the electrolyte was gradually increased from 25 °C to 30 °C and 35 °C, the  $M/n$  values of the deposition peaks were 30.3, 30.9 and 26.3 g/mol, respectively. As the temperature increased, the initial deposition potential of nickel was positively shifted. During cathode deposition, the mass of nickel disposition layer on electrode surface gradually increased with the increasing temperature. After anode dissolution, the mass of nickel disposition layer on electrode surface gradually decreased. Metal ions ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) close to the nickel ion in deposition potential will co-deposit with  $\text{Ni}^{2+}$ , and types tend to be complicated with increasing temperature. Properly increasing the temperature of the electrolyte not only facilitates the deposition of nickel, but also promotes the appearance of nucleation rings and dissolution peaks in CV curves. Besides, the deposition with loose structure and soluble properties can be formed. The change in the direction of potential scanning in the CV curve results in the change in the structure of nickel deposit layer during the deposition process at -1.4 V, thus causing stratified dissolution in the dissolution process, and the stratified dissolution in the dissolution process becomes more obvious with the increase of temperature.

**KEY WORDS:** nickel; electrolyte; electrical crystallization; cathodic deposition; anodic dissolution; EQCM; nickel plating; nickel electrolysis

镍的阴极沉积和阳极溶解过程是镀镍和镍电解等领域中的一个重要过程,但目前对其机理的认识并不十分清楚<sup>[1-2]</sup>。在实际生产中,某工厂用于制备电解镍的硫化镍可溶阳极/混酸体系的工业电解液成分复杂,含有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Co}^{2+}$  等多种杂质金属离子,其中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的沉积电位与  $\text{Ni}^{2+}$  的沉积电位相近。当过电位不断增大,某些金属离子可能会与  $\text{Ni}^{2+}$  共同沉积,并对镍的沉积过程产生未知影响。

目前关于电沉积的 EQCM 研究已有许多报道。Ki-Deok Song 等<sup>[3]</sup>采用 EQCM 技术研究了氢还原反应对镍电沉积初期的影响。Jaeyoung Lee 等<sup>[4]</sup>采用 EQCM 技术研究了  $\text{PbO}_2$  在 Au 和 Ti 基板上的电沉积。黄素清等<sup>[5]</sup>采用 EQCM 技术分别对镀铂和镀金的金电极上 As(III) 的电化学行为进行了深入研究。Mürsel Arici 等<sup>[6]</sup>采用 EQCM 技术对 Sn-Zn 在酸性镀液中的电沉积进行了研究。然而,采用循环伏安法对工业电解液体系中镍阴极沉积和阳极溶出过程进行 EQCM 研究尚未见报道。

电化学压电石英晶体微天平 (EQCM) 分析技术是压电化学和电化学技术相结合的一种分析技术,能够对镍的电沉积过程进行实时研究,包括析出电位、基体表面物质的沉积速率和沉积质量、多种金属共沉积等<sup>[7-8]</sup>。与此同时,该技术在电化学过程中基体表面纳克级质量变化的实时动态监测中也得到了广泛的应用<sup>[9-15]</sup>。若基体表面分布均匀的沉积层薄膜显刚性,则其沉积和溶解过程中的质量变化  $\Delta m$  (单位 g)

与频移值  $\Delta f$  (单位 Hz) 之间的关系将满足 Sauerbrey 方程,结合 Sauerbrey 方程 (式 (1)) 和 Faraday 定律 (式 (2)), 可得到频移值与电极反应过程中所消耗的电量 ( $Q$ , 单位 C) 之间的定量关系 (式 (3))。根据式 (3), 以  $\Delta f$  对  $Q$  作图, 可得到  $\Delta f$ - $Q$  曲线, 经线性回归后, 通过所得直线的斜率可得到一个有助于对不同电位区间内的电极过程进行研究的重要参数  $M/n$  值, 此即基体表面每转移 1 mol 电子所造成的表面质量变化量<sup>[16-17]</sup>。通过  $M/n$  值分别确定出基体表面沉积和溶出物质的摩尔质量, 可为基体表面反应机理的判定提供丰富的信息。

$$\Delta f = -2.264 \times 10^{-6} f_{0g}^2 \Delta m / A \quad (1)$$

$$\Delta m / M = Q / (nF) \quad (2)$$

$$\Delta f = -2.264 \times 10^{-6} f_{0g}^2 \frac{Q}{FA} \frac{M}{n} \quad (3)$$

式中:  $f_{0g}$  为压电石英晶片的基频,  $f_{0g}=9 \text{ MHz}$ ;  $A$  为电极表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $F$  为 Faraday 常数  $F=96485.33 \text{ C/mol}$ ;  $n$  为反应电子数;  $M$  为电化学过程中引起 EQCM 频率响应的表面相关物种的摩尔质量,  $\text{g/mol}$ <sup>[17]</sup>。

本文选用 QCM 金电极作为工作电极, 采用循环伏安法研究工业电解液中镍阴极沉积、阳极溶出过程以及温度对该过程的影响, 并利用电化学石英晶体微天平 (EQCM) 技术对此过程中电极表面的频率响应进行实时监测。拟以电极表面质量定量变化为出发点, 对成分复杂的工业电解液中, 镍在基体表面的沉

积和溶出过程进行研究。考虑到实际应用，采用直接取样于某公司工业生产线的硫化镍可溶阳极/混酸体系的工业电解液，成分比实验室制备的简单电解液更加复杂。

1 实验

电化学测试在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660C 电化学工作站上完成。采用常规的三电极系统，工作电极为直径 4.0 mm 的 QCM 金电极，辅助电极为碳棒，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），文中的所有电极电位均相对于 SCE 表示。EQCM 实验利用美国 Maxtek 公司生产的研究型 QCM 来精确记

录石英晶体的谐振频率（ $f$ ），采用北京辰晶电子有限公司生产的直径为 12.5 mm 的 AT 切 9 MHz 被金压电石英晶片，单面触液。QCM 金电极表面先用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体积比为 3 : 1 的混合液处理 3 s（共 3 次），水洗后，置于 0.1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行活化，之后利用亚铁氰化钾溶液进行表征。硫化镍可溶性阳极/混酸体系的工业电解液（以下简称工业电解液）取样于国内某公司的工业生产线，溶液的 pH 值经酸度计测定为 5.3，成分组成见表 1。电解液温度须经恒温水浴进行调节，当电解液的温度达到恒定之后，再进行相应的电化学实验，实验过程须在静止状态下进行。实验中所用的其他试剂均为分析纯，实验用水为电阻率大于  $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  的超纯水。

表 1 工业电解液的组成  
Tab.1 Composition of the industrial electrolyte

$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
75 g/L	70 g/L	40 g/L	3 mg/L	4 mg/L	20 mg/L	0.35 mg/L	5 g/L

2 结果与讨论

2.1 CV 和 EQCM 研究

工业电解液中，金电极表面镍阴极沉积和阳极溶出过程的 CV 曲线和实时频率响应曲线如图 1 所示。依据式（3），可算得与各个电位区间相对应的  $M/n$  值（单位为  $\text{g/mol}$ ）。由 CV 曲线可知。Ni 的起始沉积电位为  $-0.97\text{ V}$ ，此时频率变化曲线中与之对应的频率几乎同步下降，说明电极表面质量同步增加。依据 CV 曲线和实时频率响应曲线的变化规律，此实验过程可被划分为 3 个电位区间，即 I、II 和 III 区。电位介于  $-0.97\sim 1.40\text{ V}$  之间的 I 区与镍的阴极沉积过程相对应，随着扫描电位在此区间内逐渐负移，出现一个阴极沉积峰，此时电极表面质量同步增加（频率下降）。II 区电位在  $-1.4\sim -0.63\text{ V}$  之间，随着电位正移，在能量减少的过程中，频率继续下降，说明此过程中，电极表面依然有物质沉积。电位介于  $-0.63\sim -0.60\text{ V}$  之间的 III 区则对应于镍的阳极溶出过程，随着扫描电位在此区间内逐渐正移，出现一个阳极溶出峰。此时电极表面质量随着电位的正移而逐渐减少（频率上升），并且  $\Delta f$  曲线中频率上升的起始电位略正于 CV 曲线中沉积层溶出的起始电位。这是由于结构致密的镍沉积层溶出时，晶格离解破坏，吸附态 Ni 原子失去电子，变成  $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$  经过扩散，从电极表面进入本体溶液，这些过程皆需要一定的能量。另外，从图 1 中还可观察到，Au 电极上，电位扫描循环 1 周后的振动频率改变了  $20.81\text{ kHz}$ 。说明在一定的电位区间范围内，当电位经过 1 周的扫描循环后，仍有部分沉积物残留在 Au 电极表面。

通过软件对所得数据进行处理，将经积分得到的

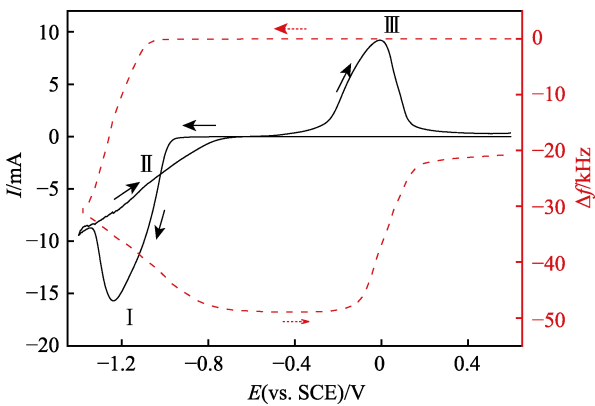


图 1 工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的循环伏安曲线与频率变化曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curve (solid line) and frequency change curve (dotted line) of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolyte

电量（ $Q$ ）对图 1 相应电位下的频率变化作图<sup>[18]</sup>，结果如图 2a 所示。 $\Delta f-Q$  曲线的变化趋势与图 1 中的 3 个电位区间相对应：I 区为电位负移过程中镍的电沉积过程；与 I 区相反，II 区为能量逐步削减（电位正移）的镍电沉积过程；III 区则为镍的溶出过程，表现出明显的分区溶解，并且可划分为 III-1 和 III-2 溶出区。当电位经过 1 周的扫描循环后，镍的阴极沉积和阳极溶解过程中， $\Delta f-Q$  曲线的斜率在各电位区间皆呈规律性变化，分别对各区间的  $\Delta f-Q$  曲线进行线性回归，即可得到归属于不同电位区间的  $M/n$  值。因此，可以依据实验测定的  $M/n$  值来指出不同区域所对应的电极过程，为镍的电沉积研究提供进一步的理论支撑。

图 2b 为 I 区沉积过程的  $\Delta f-Q$  曲线，依据曲线的变化趋势可知，随着电位的负移， $M/n$  值逐渐增大，回归后得到归属于沉积峰的  $M/n$  值为  $30.8\text{ g/mol}$ ，回

归线性良好。图 2c 为 II 区沉积过程的  $\Delta f$ - $Q$  曲线, 依据曲线的变化趋势可知, 随着电位的正移,  $M/n$  值逐渐增大。回归后, 得到相应电位区间的  $M/n$  值为 29.3 g/mol。图 2d 为 III 区溶出过程的  $\Delta f$ - $Q$  曲线, 回归后得到归属于 III-1 和 III-2 溶出区的  $M/n$  值分别为 30.7、29.4 g/mol。归属于 I 和 II 沉积区的  $M/n$  值与 III-1 和 III-2 溶出区的  $M/n$  值对应关系良好, 说明镍沉积层在沉积过程中出现了分层现象, 归因于电位在 -1.4 V 时扫描方向发生转变, 使得沉积层结构发生改变。与此同时, 阴极沉积过程 (I 区) 的  $M/n$  值 (30.8 g/mol) 和阳极溶出过程 (III-1 区) 的  $M/n$  值 (30.7 g/mol) 几近一致, 说明过电位的增大使得与  $\text{Ni}^{2+}$  沉积电位相近的某些金属离子 ( $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ) 和  $\text{Ni}^{2+}$  发生了共同沉积, 对镍的沉积过程产生扰动。在工业电解液中,  $\text{Ni}^{2+}$  可依照反应式 (4) 在阴极沉积生成 Ni。



依据式 (4), 计算所得的  $M/n$  理论值为 29.5 g/mol。 $\text{Co}^{2+}$  阴极沉积的  $M/n$  理论值与  $\text{Ni}^{2+}$  基本相同, 而  $\text{Cu}^{2+}$

阴极沉积的  $M/n$  理论值则为 32 g/mol。由此可得,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  发生共同沉积的  $M/n$  理论平均值为 30.75 g/mol,  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  发生共同沉积的  $M/n$  理论平均值为 30.33 g/mol。由此可知,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  发生共同沉积的  $M/n$  理论平均值 (30.75 g/mol) 与实验结果基本一致, 进一步证实了在此条件下  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  发生了共同沉积的事实, 同时也说明在 I 区沉积过程是按照反应式 (4) 进行的。III 区溶出过程前期与反应式 (4) 的  $M/n$  理论值基本一致, 表明 III 区阳极溶出过程是按照反应式 (4) 逆过程进行的。与此同时, 在 I 区后期的阴极沉积和 III 区前期的阳极溶出过程中, 与之对应的  $\Delta f$ - $Q$  曲线在回归之后线性关系良好的线段都仅有一条, 这有力地说明了在工业电解液中, 镍的阴极沉积和阳极溶出都是涉及两个电子的过程<sup>[18]</sup>。另外, 从图 2 中还可看出, III 区阳极溶出过程后期的  $M/n$  值 (64.8 g/mol) 偏大, 归因于沉积层过厚, 使得溶出时贴合电极表面的沉积层先溶解, 导致沉积层成块脱落。

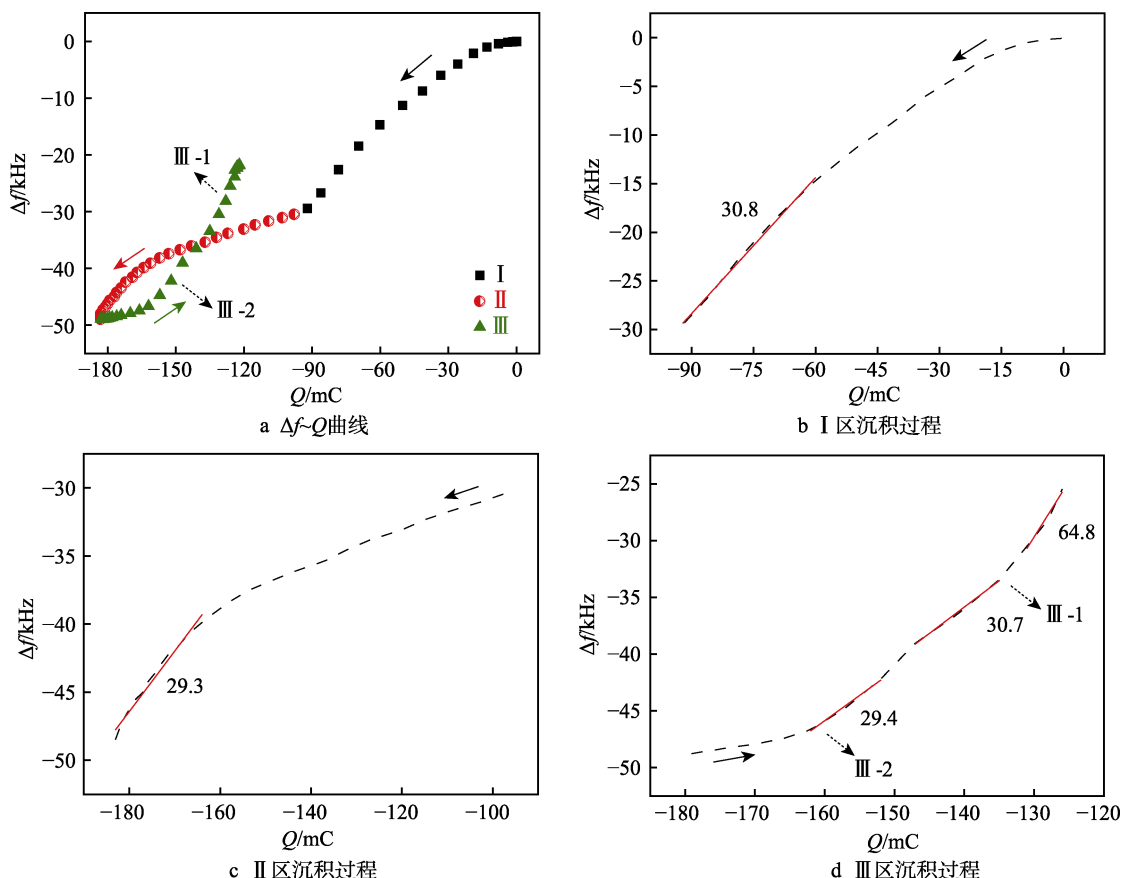


图 2 工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的  $\Delta f$ - $Q$  曲线 (图中标出的数字为各电位区间的  $M/n$  值)

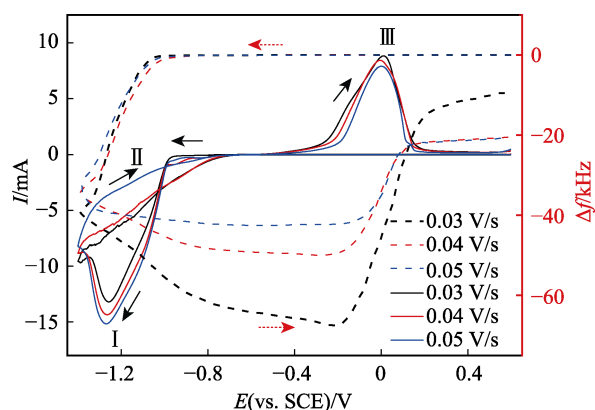
Fig.2  $\Delta f$ - $Q$  curve of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolyte (the number marked in the figure is the  $M/n$  value of each potential interval)

依据式 (1) 和式 (2), 可通过计算得出与各个电位区间相对应的  $\Delta m$  值。当  $n=2$  时, 通过式 (1) 和式 (2) 对 Ni 的溶出过程 (-0.094~-0.044 V) 进行检验, 通过 Sauerbrey 方程和 Faraday 定律计算可得

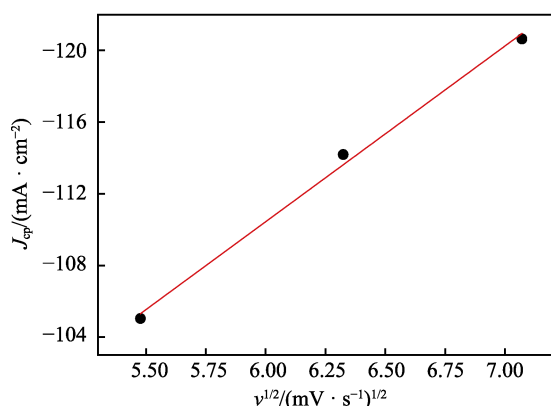
$\Delta m_1 = 3.057 \mu\text{g}$ ,  $\Delta m_2 = 3.051 \mu\text{g}$ , 则  $(\Delta m_1 - \Delta m_2) / \Delta m_1 \times 100\% = 0.1963\%$ , 在误差允许范围内。这说明此过程确实是涉及两个电子的过程, 并且进一步证实了频率变化曲线所得数据可信度。误差产生的原因可能是由

于电极在封装过程中, 真实电极面积会有所差异。

不同扫描速度下, 工业电解液中镍电沉积的 CV 曲线和实时频率响应曲线如图 3 所示。由图 3a 可知, 随着扫描速度的增大, 同一电位区间内的沉积时间缩短, 导致同一电位区间内沉积在电极表面的镍质量逐渐减少 ( $\Delta f$  减小); 此外, 镍沉积层的起始溶出电位逐渐正移, 说明扫描速度的改变使得沉积层的结构发生了相应变化, 导致镍沉积层溶出所需能量改变。同时还可以看出, 当电位经过 1 个周期的扫描循环后, 随着扫描速度的增大, 残留在金电极表面的沉积物质将会逐渐增多, 说明适当增大扫描速度可以有效提高沉积层质量。由图 3b 可知, 随着扫描速度的增大, Ni 的沉积峰峰值电位逐渐负移, 其电流值与扫描速度的 1/2 次方成线性关系, 表明工业电解液中镍的沉积过程为扩散控制。



a 循环伏安曲线和频率变化曲线



b 峰电流与扫描速率的关系

图 3 不同扫描速度下工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的循环伏安曲线与频率变化曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry curve (solid line) and frequency change curve (dotted line) of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolytes at different scanning speed

## 2.2 温度的影响

室温下 (20 °C), 工业电解液中, 镍阴极沉积和阳极溶出的 CV 曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 在较低温度下, 即使改变扫描速度, 其所得 CV 曲线的

“形核环”和“溶出峰”仍然较难出现。说明低温对镍的形核和溶出过程皆有抑制作用, 归因于低温使得离子的活性降低, 液体的黏度增高, 导致电导率下降, 致使沉积和溶出过程皆被抑制。因此, 为了研究镍的阴极沉积和阳极溶出过程, 应适当提高电解液温度, 增加液体的电导率, 使电流密度相应地随之增大, 最终使得界面反应速度得到提高。

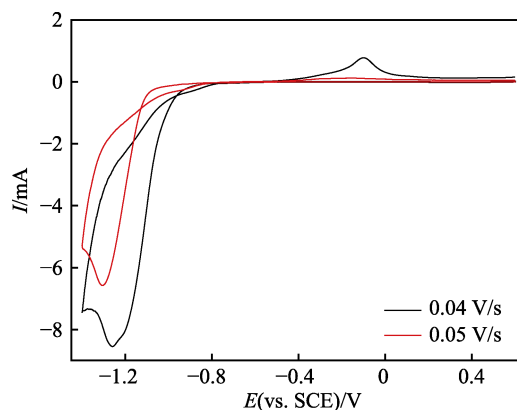


图 4 室温下 (20 °C) 工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curve of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolyte at room temperature (20 °C)

不同温度下, 工业电解液中, 镍阴极沉积和阳极溶出的 CV 曲线和实时频率响应曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 在 I 区负向电位扫描中, 随着温度的升高, 起始沉积电位逐渐正移, 归因于温度的升高导致反应速度加快, 极化作用减小, 过电压降低, 使得  $\text{Ni}^{2+}$  还原所需的活化能变小, 从而使得  $\text{Ni}^{2+}$  的还原反应更易进行。与此同时, 电极表面的频率以相同规律发生变化, 进一步说明了温度的升高使得电极表面 Ni 开始沉积的时间点逐渐提前。随着温度的升高, 阴极沉积峰的峰值电流逐渐增大, 说明适当地提高温度能够使得通过金电极表面的电流密度增大。在任一温度下, 频率变化曲线中与阴极沉积峰峰值电位相对应的点处, 斜率皆达到最大, 说明在这一时刻, Ni 的阴极沉积速度达到最大。在 II 区, 随着电位开始正向扫描直至溶出起始电位, 电极表面的频率依然在持续下降。说明此过程中, 电极表面依然有物质在沉积, 并且同一电位区间内, 随着温度的升高, 电极表面沉积物的质量逐渐增加。在 III 区, 电位正向扫描过程中, 随着温度的升高, 阳极溶出峰峰值电流逐渐增大。与此同时, 频率也几乎线性增加, 说明温度的升高有利于沉积层的溶出。与沉积峰和溶出峰相对应的电位范围也随着温度的升高而变宽, 频率也以相同的规律发生变化, 进一步说明温度的升高, 导致沉积在电极表面的物质质量增大。经过 1 周的电位扫描循环后, 随着温度的升高, 电极表面频率的最终差值 ( $\Delta f$ ) 逐渐减小 ( $\Delta m$  逐渐减少), 归因于过高的电流密度使镍离子



沉积速度加快的同时,也导致了基体表面镍离子缺陷造成的浓差极化和阴极上析氢反应的增加,以及电流效率的降低,从而导致镍沉积层质量降低并易于溶出。与此同时,过高的电流密度还引起了沉积过程中电极表面发热量的增大,导致镍沉积层变得粗糙、易脱落。

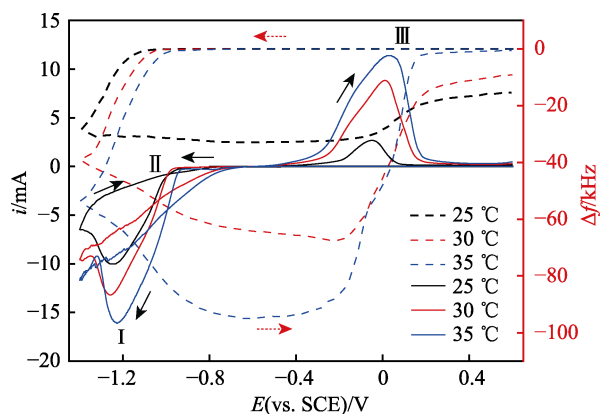


图5 不同温度下工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的循环伏安曲线与频率变化曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curve (solid line) and frequency change curve (dotted line) of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolytes at different temperature

综上所述,阴极沉积过程进行完全时,随着温度的升高,沉积在电极表面的镍沉积层质量逐渐增加。阳极溶解完全后,随着温度的升高,残留在电极表面的镍沉积层质量逐渐减少。这充分说明了适当升高温度有利于镍的沉积,但同时溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  扩散速度的提高,也会导致沉积速度过快,形成结构相对疏松粗糙且易于溶解的沉积层。

不同温度下,工业电解液中,镍阴极沉积和阳极溶出的  $\Delta f-Q$  曲线如图6所示。回归后可得到不同温度下,归属于不同电位区间的  $M/n$  值。如图6a所示,在不同温度下得到的  $\Delta f-Q$  曲线虽有所差异,但其变化趋势却与 CV 曲线中各电位区间相对应。经过1周的电位扫描循环后,随着温度的升高,各电位区间所对应的  $\Delta f-Q$  曲线的细节性差异趋于明朗,说明适度提高温度有利于对 Ni 阴极沉积和阳极溶出过程的研究。

图6b为I区沉积过程的  $\Delta f-Q$  曲线,可得到25、30、35 °C时归属于沉积峰的  $M/n$  值依次为30.3、30.9、26.3 g/mol。随着温度的升高,归属于沉积峰的  $M/n$  值与反应式(4)的  $M/n$  理论值(29.5 g/mol)的偏差逐步增大。与此同时,若  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共同沉积,其  $M/n$  的理论平均值为30.75 g/mol;若  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  共同沉积,其  $M/n$  的理论平均值为30.33 g/mol。由此可知,与  $\text{Ni}^{2+}$  沉积电位相近的金属离子与镍发生共同沉积时,所得到的  $M/n$  理论值与图6b所得到的不同温度下归属于沉积峰的  $M/n$  实际值更接近。这说明镍电沉积过程中,与  $\text{Ni}^{2+}$  沉积电位相近的某些金属

离子和  $\text{Ni}^{2+}$  发生了共同沉积,并且随着温度的升高,共同沉积过程更趋复杂化。归因于温度的升高,使得电解液中各种金属离子还原所需的活化能变小,导致与  $\text{Ni}^{2+}$  沉积电位相近的金属离子( $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )更易与镍离子发生共同沉积,由此对镍的沉积过程产生影响,并且影响程度随着温度的升高逐渐增大。

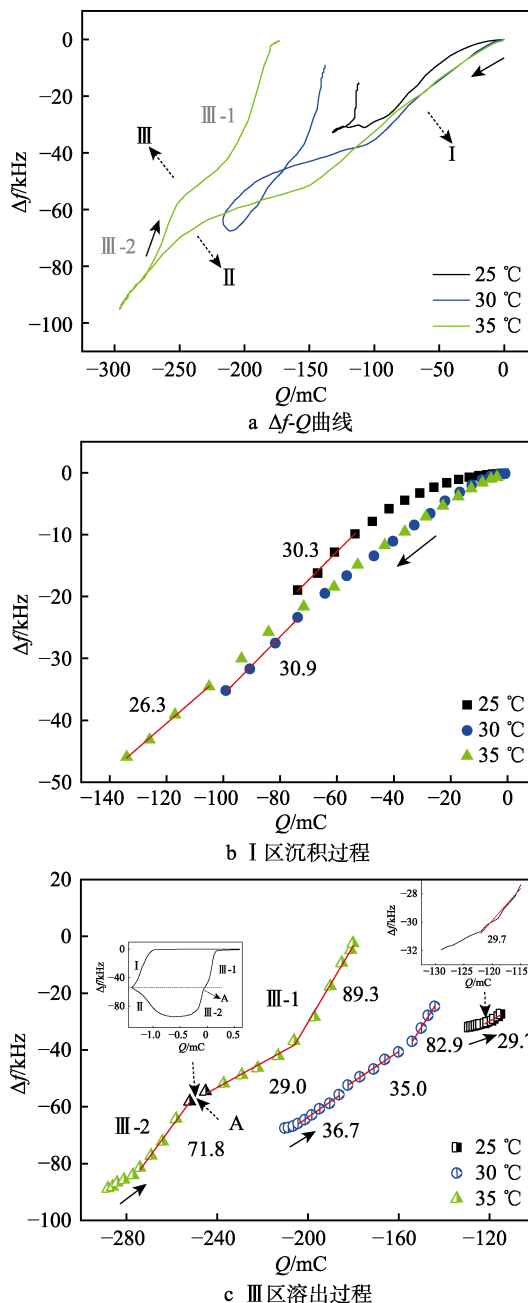


图6 不同温度下工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的  $\Delta f-Q$  曲线(图中标出的数字为各电位区间的  $M/n$  值)

Fig.6  $\Delta f-Q$  curve of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolyte at different temperature (the number marked in the figure is the  $M/n$  value of each potential interval)

图6c为III区溶出过程的  $\Delta f-Q$  曲线。可以看出,25 °C时归属于相应电位区间的  $M/n$  值为29.7 g/mol;30 °C时归属于相应电位区间的  $M/n$  值依次为36.7、

35.0、82.9 g/mol; 35 °C 时归属于相应电位区间的  $M/n$  值依次为 71.8、29.0、89.3 g/mol。随着温度的升高, 溶出过程中归属于不同电位区间的  $M/n$  值与反应式 (4) 的  $M/n$  理论值 (29.5 g/mol) 的偏差逐渐增大。归因于温度的升高促进了沉积层的溶出, 使得沉积层在溶出过程中与电极表面贴合的部分先溶出, 致使沉积层成块脱落, 从而导致 III 区溶出过程的  $\Delta f-Q$  曲线呈现出与理论不符的变化。值得注意的是, 温度越高, 溶出过程的分区现象越趋明显。特别是当温度达到 35 °C 时, 溶出过程以 A 点为区域分割点, 将 III 区划分为 III-1 和 III-2 溶出区, 并且 A 点频率与 -1.4 V 时相近。III-1 和 III-2 溶出区的频率变化与沉积过程 I 和 II 区相对应 (图 6c 插图), 归因于电位在 -1.4 V 时, 扫描方向发生转变, 致使沉积过程中沉积层结构在此处发生改变, 从而导致 III 区溶出过程在 A 点发生明显转变, 并且 A 点电位随着温度的升高而发生变化。

不同温度下, 获得的频率-电位图和与之对应的电量-电位图的对比结果如图 7 所示。由图 7 可知, 当实验温度为 25 °C 时, 电量-电位图与频率-电位图的变化趋势几乎完全一致。当实验温度逐步提高至 30、35 °C 时, 电量-电位图与频率-电位图的变化趋势逐渐产生差异, 并不断增大, 进一步说明温度的升高使得电极表面的阴极沉积和阳极溶出过程变得复杂。

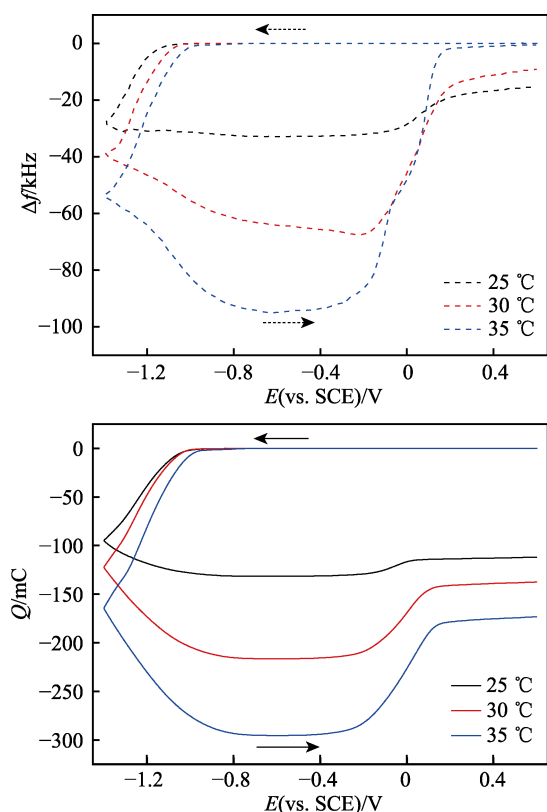


图 7 不同温度下工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的  $\Delta f-E$  曲线与  $Q-E$  曲线的对比 (扫描速率为 30mV/s)

Fig.7 Comparison of  $\Delta f-E$  curve and  $Q-E$  curve of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolyte at different temperature (scan rate is 30mV/s)

### 3 结论

首次利用 EQCM 技术研究了工业电解液中镍的阴极沉积和阳极溶出过程, 并研究了温度对这一过程的影响, 得出以下结论:

1) 当电解液的温度为 30 °C 时, I 和 II 沉积区的  $M/n$  值分别为 30.8、29.3 g/mol, 与之对应的 III-1 和 III-2 溶出区的  $M/n$  值分别为 30.7、29.4 g/mol。过电位的增大, 导致  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  发生共同沉积。当电解液温度由 25 °C 逐步提高至 30、35 °C 时, 归属于沉积峰的  $M/n$  值依次为 30.3、30.9、26.3 g/mol。温度的升高导致和  $\text{Ni}^{2+}$  沉积电位相近的金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ ) 与  $\text{Ni}^{2+}$  发生共同沉积, 并且随着温度的升高, 与  $\text{Ni}^{2+}$  发生共同沉积的金属离子种类趋于复杂化。

2) 适当提高温度有利于 CV 曲线中“形核环”和“溶出峰”的出现, 并且有利于镍的沉积, 但同时也会形成结构疏松且易于溶解的沉积层。

3) 在 -1.4 V 时, CV 曲线电位扫描方向的转变, 使得沉积层结构发生变化, 导致溶出过程发生分区溶解, 并且溶出过程的分区现象随着温度的升高而趋于明显。

### 致谢

感谢湖南师范大学化学化工学院谢青季教授在电化学沉积及 EQCM 研究中给予的帮助。

### 参考文献:

- [1] CHASSAING E, WIART R. Epitaxial growth and electrode impedance of copper electrodeposits[J]. *Electrochimica acta*, 1984, 29(5): 649-660.
- [2] JARDY A, LASALLE-MOLIN A L, KEDDAM M, et al. Copper dissolution in acidic sulphate media studied by QCM and rrde under ac signal[J]. *Electrochimica acta*, 1992, 37(12): 2195-2201.
- [3] SONG K D, KIM K B, HAN S H. A study on effect of hydrogen reduction reaction on the initial stage of Ni electrodeposition using EQCM[J]. *Electrochemistry communications*, 2003, 5(6): 460-466.
- [4] LEE J, VARELA H, UHM S, et al. Electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  onto Au and Ti substrates[J]. *Electrochemistry communications*, 2000, 2(9): 646-652.
- [5] 黄素清, 黄钊, 谷铁安, 等. 电镀铂/金的金电极上 As(III) 电化学行为的电化学石英晶体微天平研究[J]. *分析化学*, 2011, 39(7): 978-984.  
HUANG Su-qing, HUANG Zhao, GU Tie-an, et al. An electrochemical quartz crystal microbalance study on electrochemical behavior of As(III) at Au/Au and Pt/Au electrodes[J]. *Chinese journal of analytical chemistry*, 2011, 39(7): 978-984.

(下转第 314 页)

- behavior and finishing performance[J]. Journal of materials processing technology, 2018, 260: 20-29.
- [9] MISRA A, PANDEY P M, DIXIT U S. Modeling of material removal in ultrasonic assisted magnetic abrasive finishing process[J]. International journal of mechanical sciences, 2017, 131-132: 853-867.
- [10] KITAJIMA K, YAMAMOTO A, IZAWA M. A try for improvement of performance in dry barrel finishing by centrifugal disc type[J]. Key engineering materials, 2007, 329: 279-284.
- [11] BUJ-CORRAL I, VIVANCOS-CALVET J, COBA-SALCEDO M. Modelling of surface finish and material removal rate in rough honing[J]. Precision engineering, 2014, 38(1): 100-108.
- [12] 邵新智. 离心式滚磨光整加工工艺实验研究及表面粗糙度预测模型的建立[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- SHAO X Z. Experimental study on centrifugal barrel finishing process and establishment of surface roughness prediction model[D]. Taiyuan: Taiyuan university of technology, 2017.
- [13] 王程伟, 李秀红, 李文辉, 等. 主轴式滚磨光整加工中介质流场的数值模拟及作用机理分析[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 261-268.
- WANG C W, LI X H, LI W H, et al. Analysis on numerical simulation and mechanism of medium flow field in spindle barrel finishing process[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 261-268.
- [14] 李敏, 吕冰海, 袁巨龙, 等. 剪切增稠抛光材料去除数学模型[J]. 机械工程学报, 2016, 52(7): 142-151.
- LI M, LV B H, YUAN J L, et al. Material removal mathematics model of shear thickening polishing[J]. Journal of mechanical engineering, 2016, 52(7): 142-151.
- [15] TSAI K M, WANG P J. Comparisons of neural network models on material removal rate in electrical discharge machining[J]. Journal of materials processing technology, 2001, 117(1-2): 111-124.

(上接第 299 页)

- [6] ARICI M, NAZIR H, AKSU M L. Investigation of Sn-Zn electrodeposition from acidic bath on EQCM[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 5: 1534-1537.
- [7] SASSI W, DHOUIBI L, BERCOT P, et al. Study of the electroplating mechanism and physicochemical properties of deposited Ni-W silicate composite alloy[J]. Electrochimica acta, 2014, 117(4): 443-452.
- [8] RENATA V, KONSTANTINAS L, DALIA V, et al. EQCM study of anomalous Zn-Ni codeposition in acid sulfate electrolyte[J]. Chemija (vilnius), 2001, 12(4): 236-240.
- [9] 黄钊, 贾学恩, 谢青季, 等. 电化学石英晶体微天平研究碱性介质中单层级铂原子修饰的金电极上甲醇的电催化氧化[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(8): 1105-1113.
- HUANG Zhao, JIA Xue-en, XIE Qing-ji, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance study on Au-supported Pt adlayers for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline solution[J]. Scientia sinica (chimica), 2010, 40(8): 1105-1113.
- [10] OLIVEIRA P R, SCHIBELBAIN A F, NEIVA E G C, et al. Nickel hexacyanoferrate supported at nickel nanoparticles for voltammetric determination of rifampicin[J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2018, 260: 816-823.
- [11] TUNA K, KILIAN A, RESSLER T. EQCM and EIS characterization of electrochemical deposition of tin from aqueous solution containing pyrophosphate[J]. Electrochimica acta, 2019, 296: 224-234.
- [12] CHATENET M, OLIVIER Y S, CHAINET E, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance determination of nickel formal partial charge number during nickel-underpotential deposition on platinum in sulphate media[J]. Electrochemistry communications, 2007, 9(7): 1463-1468.
- [13] XIE Qing-ji, XIANG Can-hui, YANG Xiao-hui, et al. Simultaneous impedance measurements of two one-face sealed resonating piezoelectric quartz crystals for in situ monitoring of electrochemical processes and solution properties[J]. Anal chim acta, 2005, 533: 213-224.
- [14] ZHOU Qing-mei, XIE Qing-ji, FU Ying-chun, et al. Electrodeposition of carbon nanotubes-chitosan-glucose oxidase biosensing composite films triggered by reduction of p-benzoquinone or  $H_2O_2$ [J]. J phys chem B, 2007, 111(3): 11276-11284.
- [15] MECH K. Influence of organic ligands on electrodeposition and surface properties of nickel films[J]. Surface and coatings technology, 2017, 315: 232-239.
- [16] BUTTRY D A, WARD M D. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance[J]. Chemical reviews, 1992, 92(6): 1355-1379.
- [17] 谭月明, 谢青季, 黄金花, 等. 电化学石英晶体微天平研究普鲁士蓝薄膜的两电极系统伏安行为[J]. 中国科学: 化学, 2008, 38(7): 567-577.
- TAN Yue-ming, XIE Qing-ji, HUANG Jin-hua, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance study on the two-electrode-system cyclic voltammetric behavior of prussian blue films[J]. Scientia sinica (chimica), 2008, 38(7): 567-577.
- [18] 陈国良, 周剑章, 林仲华, 等. 酸性介质中丙烯基硫脲对铜阳极溶出和阴极沉积过程影响的 EQCM 研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(9): 1699-1702.
- CHEN Guo-liang, ZHOU Jian-zhang, LIN Zhong-hua, et al. EQCM study of effect of allyl thiourea on anodic dissolution and cathodic deposition of Cu in acidic media[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2006, 27(9): 1699-1702.