

离子液体中电铸镍研究

钱建刚, 殷英, 李鑫, 胡笑天, 李菁, 李铁军

(北京航空航天大学 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191)

摘要: 鉴于传统水溶液中电铸镍普遍存在的析氢问题以及离子液体这种新型介质的巨大优势, 系统地研究了在离子液体中温度、电流密度对电铸镍层形貌和结构的影响, 并首次测定了离子液体中电铸镍件的抗拉强度和显微硬度。结果表明: 110~130 °C 是较理想的电铸镍温度, 升高温度能明显提高电铸镍层的结晶程度, 并使晶粒的择优取向由 (111) 向 (200) 转变; 1 mA/cm² 是较理想的电流密度, 随电流密度的增大晶粒逐渐变小, 结晶性能也随之减弱; 此外, 与水溶液相比, 离子液体中的电铸镍层有更高的抗拉强度和显微硬度。

关键词: 离子液体; 电铸镍; 形貌; 抗拉强度; 显微硬度

中图分类号: TQ153.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3058-05

电铸技术从发明至今已有近 200 年的历史, 因其能低成本、高精度地复制复杂形状轮廓, 目前已经广泛应用在航空航天、仪器仪表、模具制造乃至国防军工等领域^[1-4]。其中电铸镍金属由于强度、韧性、耐腐蚀性和磁性等性能良好^[5], 成为研究热点之一。然而目前电铸镍大都在水溶液中进行, 镍的电化学电位与氢差距较小, 阴极沉积镍的同时极易伴随析氢副反应, 导致电铸镍件上存在大量气孔, 这极大地降低了电铸镍件的力学性能, 阻碍了其广泛应用。尽管向电铸液中添加某些添加剂或施加超声会在一定程度上减少电铸镍层中的针孔, 但难以除干净, 而且添加剂的过量加入会降低电铸镍的性能^[6,7], 超声波的长期使用对人体健康有不可逆的伤害^[8]。

相比之下, 离子液体这种新型介质的诸多优势就凸显出来。离子液体也叫做室温熔融盐, 通常在室温及室温附近呈液态, 完全由阴离子与阳离子组成。早在 1914 年, 第一种离子液体硝基乙胺就被人们所发现, 但由于其性能限制, 其研究进展较缓慢。直到 1992 年, Wikes 等人合成了低熔点、稳定性强、抗水解的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (EMIMBF₄) 离子液体, 离子液体的相关研究才迅速发展起来^[9]。与水溶液相比, 离子液体的优势主要体现在以下几个方面: 不含水不会析氢、蒸气压小不易挥发、电导率高、电化学窗口宽、电化学稳定性高等, 不仅可以取代水溶液体系电沉积出性能更加优越的 Ni^[10]等, 还能制备出水溶液中无法电沉积的金属, 如 Ir^[11]、Al^[12]、镧^[13]等, 因

而被广泛应用到电沉积领域。其中, 离子液体中电沉积镍已有很多人研究, W. Freyland^[14]等研究了在离子液体 AlCl₃-[BmIm]⁺Cl⁻中镍的二维成相和三维成相生长过程, 发现镍的二维成相为单层生长, 三维成相时簇状镍在过电位下呈三维柱状生长。M. J. Deng 等^[15]研究了 Ni 在离子液体 EMI-DCA 中的成核机理, 发现 Ni(II)在该离子液体中以 [Ni(DCA)₄]²⁻ 的形式存在, 经一步电子转移过程被还原成镍单质, 而且在玻碳电极和多晶铜电极上, Ni 的沉积都是扩散控制的三维连续成核。O. Mann^[16]等研究了在离子液体 BMIC/AlCl₃ 中纳米晶镍的三维过电势电沉积。Y. L. Zhu^[17]等研究发现, 在疏水的酰胺类离子液体 BMPTFSA 中, Pt 基体上沉积 Ni 的起始阶段为扩散控制的三维瞬时成核。该课题组还研究了丙酮、硫脲等添加剂对 BMPTFSA 中电沉积镍的影响^[18], 发现它们均可提高镍镀层的表面光滑程度。此外, 高丽霞^[19]、K. R. Saravanan^[20]、李瑞乾^[21]、刘东光^[22]、Abbott 等^[23]也都研究了 Ni 在各种离子液体中的成核机理或电沉积行为, 对本文筛选合适的离子液体体系和电铸温度、电流密度等工艺参数有很大的参考价值。

然而, 目前关于离子液体中电沉积镍的研究大多沉积时间较短, 沉积层很薄, 主要侧重镍沉积时的成核机理或添加剂对表面形貌的影响, 尚无关于离子液体中电铸镍的研究, 而电铸是将电沉积理论与现实应用联系起来的重要桥梁, 有巨大的使用价值。鉴于离子液体的诸多优势以及前人对其电沉积机理的研究

收稿日期: 2016-10-04

基金项目: 航空科学基金 (2012ZE51058)

作者简介: 钱建刚, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191, 电话: 010-82339870, E-mail: qianjg@buaa.edu.cn

基础, 本实验选用它取代传统的水溶液体系进行电铸镍研究, 在只用一种简单主盐氯化镍、无添加剂、无超声作用的体系中, 首次制备出拥有较高抗拉强度和硬度的电铸镍件, 分别讨论了温度、电流密度两因素对电铸镍层形貌、结构的影响, 并比较了离子液体与水溶液中电铸镍的抗拉强度和硬度的差别。

1 实验

离子液体选用 N-丁基吡啶四氟硼酸盐(BpyBF₄, 纯度大于 99%, 上海成捷化学有限公司), 乙二醇(EG, AR, 北京化工厂), 六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O, AR, 西陇化工股份有限公司), 高纯镍板(纯度大于 99.96%), 不锈钢基底。

取适量六水合氯化镍固体于真空干燥箱中 200 °C 下干燥 10 h, 以去除结晶水, 充分研磨后得到无水 NiCl₂ 粉末。取体积比为 1:1 的离子液体 BpyBF₄ 和乙二醇 EG 适量于反应容器中混合均匀, 形成均相体系, 添加乙二醇的目的是降低离子液体的粘度并增大氯化镍在离子液体中的溶解度。再加入适量无水 NiCl₂ 使其充分溶解, 最终得到 c(NiCl₂)=59 g/L 的电铸镍液。

电铸过程中, 电源用直流电源, 阳极采用高纯镍板, 阴极采用不锈钢基底, 搅拌方式为磁力搅拌, 并控制磁子转速为 400 r/min。在实验之前要对阳极镍板进行充分除油和清洗。除油方法如下: 按 10 g/L NaOH, 50 g/L Na₂CO₃, 50 g/L Na₃PO₄, 8 g/L Na₂SiO₄ 配制除油液, 在 75 °C 除油 30 min 以上。阴极不锈钢基底则依次进行表面整平、除油、弱酸浸蚀、钝化处理等前处理步骤, 每步之后都要用去离子水冲洗干净。其中弱酸浸蚀是在室温下用 120 mL/L 的稀硫酸溶液对不锈钢基底浸蚀 3~5 min。钝化处理是将不锈钢基底置于 50 °C 的 20 g/L 的重铬酸钾和 200 mL/L 的稀硝酸混合溶液中加热 30 min。阴、阳极前处理后均须充分干燥才能放入电铸液中, 以防水分进入体系。

电铸结束后脱模得到电铸镍层。用扫描电子显微镜(SEM, Quanta-250)观察 Ni 层的表面形貌。用 X 射线衍射仪(XRD, Shimadzu-6000, 铜靶)分析其结构。用电子万能材料试验机(Instron 8801)测量镍铸层的抗拉强度, 拉伸速率为 0.2 mm/min。用恒一维氏硬度计(FM-800)测镍层的维氏硬度, 载荷为 0.49 N, 保持时间 10 s。

2 结果与讨论

2.1 温度对离子液体中电铸镍表面形貌的影响

在 c(NiCl₂)=59 g/L 的 BpyBF₄-EG 电铸镍液中, 保持磁力搅拌速度 400 r/min, 恒定电流密度为 1 mA/cm², 分别在 70, 90, 110, 130 °C 的温度下电铸 24 h。取出样品后充分清洗和干燥。先用肉眼观察表面, 记录铸镍层宏观样貌, 然后用扫描电子显微镜观察电铸镍层的微观形貌, 结果如图 1 所示。实验发现, 当电铸镍液温度为 70 和 90 °C 时, 得到的铸镍层目测外观较暗, 无金属光泽且极易开裂。SEM 表明, 较低的电铸温度下得到的铸镍层在微观上主要由球形颗粒构成, 其生长表现出各向同性。其中, 70 °C 时粒径 1~2 μm 的球形颗粒极易在局部区域团聚成大颗粒簇, 优先生长, 而其他区域的颗粒则缓慢生长, 这种不均匀生长导致铸层不致密, 甚至出现裂纹, 最终表现为宏观上的无金属光泽和开裂。90 °C 时颗粒细小、分散均匀、不易团聚, 但颗粒间结合力较差, 排列疏松, 颗粒间隙明显, 宏观上仍然极易开裂。随着电铸镍液温度升到 110 和 130 °C, 铸镍层表面逐渐平整均匀细腻, 整体出现银灰色金属光泽。SEM 显示, 随着电铸温度升至 110 °C, 球形颗粒逐渐转变成棱角分明的多面体形, 有择优生长的趋势, 且紧密堆积形成层状结构, 若干层状结构又构成花状物。温度继续升至 130 °C 时, 多面体结构的尖锐棱角逐渐模糊、变平滑, 堆积成的多层结构也变平滑, 但开始出现导电性差的杂质。

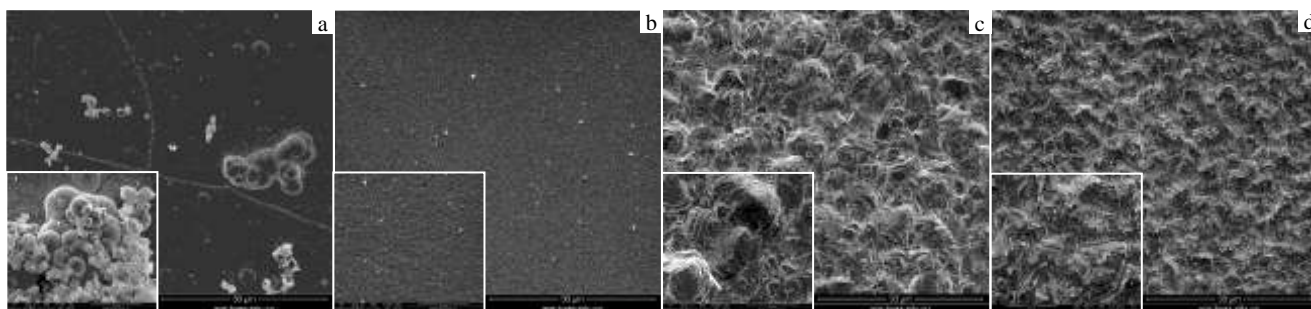


图 1 不同温度下电铸镍层的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of electroformed Ni at different temperatures: (a) 70 °C, (b) 90 °C, (c) 110 °C, and (d) 130 °C

这可能是由于温度较低时，离子液体体系的粘度相对较大，传质较缓慢，导致反应的不均匀性。随着温度升高，离子液体体系的粘度降低，离子扩散速率增大，传质变快，有利于反应的均匀性。而且温度升高能降低电铸镍层的内应力，从而提高电铸镍层的宏观质量。但是温度过高会加快乙二醇的挥发速度，使体系组分浓度发生剧变，甚至分解变质，造成铸镍层夹杂杂质，性能下降，故温度不能过高。综上所述，110~130 °C 是较理想的电铸镍温度。

2.2 温度对离子液体中电铸镍结构的影响

将上面不同温度下制得的电铸镍层进行 XRD 测试，所得 X 射线衍射图谱如图 2 所示。从图中可以清楚地看出，不同温度下制备的电铸镍结构差异较大。由于 70 和 90 °C 下所得的铸镍层有裂纹，所以两者均在 74.8 附近表现出不锈钢基底的峰，而 110 和 130 °C 下得到的铸镍层致密，只表现出镍的峰。其中，70 °C 下得到的铸镍层仅在 44.507°处有 1 个很宽的峰，说明该温度下得到的镍结晶性不好。90 °C 时在 44.507°、51.846°、76.370°的 3 处均有峰，这与镍的 pdf 卡片 04-0850 刚好吻合，说明该温度下铸镍层为面心立方结构，3 个峰分别对应镍的 (111)、(200)、(220) 晶面，但该温度下镍的结晶程度不高，晶粒尺寸较小。随着温度升到 110 °C 以上，镍的结晶程度明显提高，晶粒尺寸增大，且表现为 (111) 择优取向，即晶粒优先沿 (111) 晶面生长，(200) 取向也较强。当温度升至 130 °C 时，结晶程度继续提高，晶粒尺寸增大，铸镍层的择优取向发生巨大变化，变成 (200) 择优取向，晶粒主要沿 (200) 晶面生长。这说明电铸温度影响铸镍层的结构，对电铸镍层的结晶程度和择优取向均有较大影响，晶粒尺寸随温度升高呈增大的趋势，这与文献[17]的研究结果基本一致。

2.3 电流密度对离子液体中电铸镍层表面形貌的影响

保持电铸温度为 110 °C，磁力搅拌速度 400 r/min，在 c(NiCl₂)=59 g/L 的 BpyBF₄-EG 电铸镍液中进行不同电

流密度下电铸相同厚度的镍层研究。结果发现，随着电流密度的增大，电铸速率也增大，即获得相同厚度的电铸镍层所需时间缩短；而所得镍铸层的宏观质量随电流密度的增大先升高后降低，电流密度大于 2 mA/cm² 时铸镍层开始变粗糙并易结瘤。如图 3 所示，在 0.5 mA/cm² 的小电流密度下，电铸速率较慢，晶粒尺寸较大，电铸镍层表面出现明显的 2 种结构，最外层由较规整的单个多面体（多为表面平整光滑的四棱锥）组成，内层是由小多面体层层密堆形成的复杂棱柱，两种结构排列均较疏松。这大概是由于电流密度较小，导致形核和晶粒生长、团聚过程缓慢所致。1 mA/cm² 时，电铸速率适当，只看见棱角分明的多面体密堆积形成的层状结构，若干层状结构又构成花状物，表面致密。随着电流密度进一步增大到 2 mA/cm² 时，多面体结构的棱角逐渐模糊、消失，转变成球形。3 mA/cm² 时电铸镍层表面全是密集堆积的球形颗粒。这是由于阴极电流密度增加可提高过电位，阴极极化程度增大，晶核形成概率增加且生长速度加快，获得晶粒相对细小的组织，且晶粒生长的各向同性增强。但是电流密度过大时，生长过快的晶核在有限的空间受到挤压，导致内应力增大，宏观易开裂，铸层质量大大降低。因而，1 mA/cm² 是较理想的电流密度。

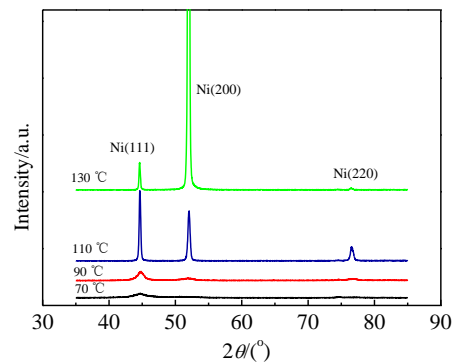


图 2 不同温度下电铸镍层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of electroformed Ni at different temperatures

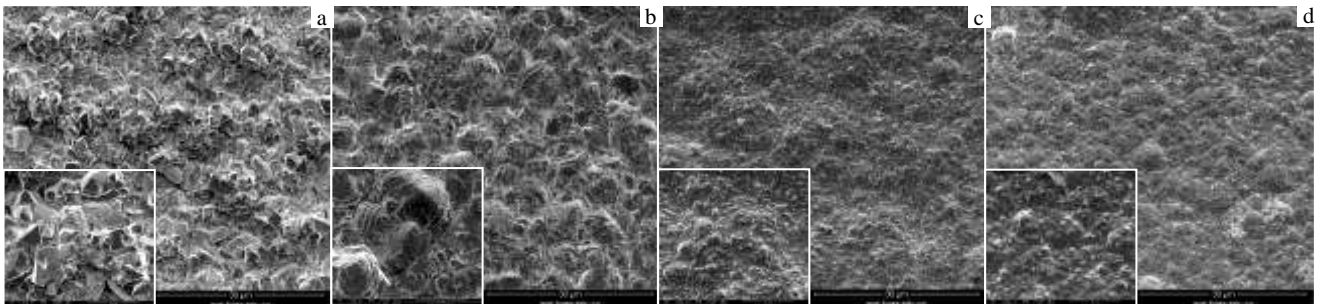


图 3 不同电流密度下电铸镍层的SEM照片

Fig.3 SEM images of electroformed Ni at different current densities: (a) 0.5 mA/cm², (b) 1 mA/cm², (c) 2 mA/cm², and (d) 3 mA/cm²

2.4 电流密度对离子液体中电铸镍结构的影响

图 4 为 110 °C 时，不同电流密度下获得的相同厚度的电铸镍层的 X 射线衍射图谱。从中可以清楚地发现，尽管电流密度不同，4 条 X 射线衍射图谱在 44.507 °、51.846 °、76.370 ° 3 处均有峰，这与镍的 pdf 卡片 04-0850 刚好吻合，说明 4 种电流密度下得到的铸镍层均为面心立方结构。图谱上的 3 个峰分别对应镍的 (111)、(200)、(220) 晶面，44.507 ° 处的峰明显高于其他 2 个峰，表明晶粒是 (111) 择优取向，优先沿该方向生长。随着电流密度从 0.5 mA/cm² 增加到 3 mA/cm²，3 个衍射峰的强度均减弱，说明电流密度的增加使铸镍层的结晶性能减弱，而晶粒尺寸也随电流密度的增加而减小，这与文献[21]的研究结果基本一致。综上所述，电流密度主要影响铸镍层的晶粒尺寸和结晶性能。

2.5 离子液体中电铸镍材料的力学性能分析

根据前面的研究结果，110~130 °C 是较合适的电铸温度，但随着电铸镍层厚度增加到 270 μm，小于 120 °C 时电铸的镍层易开裂。而电流密度大于 1 mA/cm² 时电铸厚镍层表面尤其粗糙难以达到实际应用的要求。因而最终保持 1 mA/cm² 的电流密度，分别在 120, 125 和 130 °C 下电铸 270 μm 厚的镍层，并进行拉伸测试和维氏硬度测试，结果如图 5 所示。从中可看出，在 120~130 °C 范围内，铸镍层（未进行热处理）的抗拉强度和显微硬度均随温度的升高先增大后减小，都在 125 °C 时达到最大值。其中，抗拉强度最大为 863 MPa，显微硬度最大为 7.02 GPa，远远大于水溶液中电铸镍的性能：如文献[24]中记载不含添加剂的氯化镍水溶液体系中电铸镍的抗拉强度最高为 688 MPa，维氏硬度只有 2.40 GPa；文献[25]中未热处理的铸镍层抗拉强度为 625 MPa，维氏硬度 1.93~2.63 GPa；文献 [2 6] 在

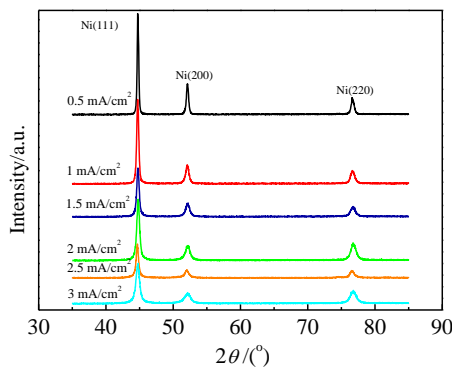


图 4 不同电流密度下电铸镍层的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of electroformed Ni at different current

densities

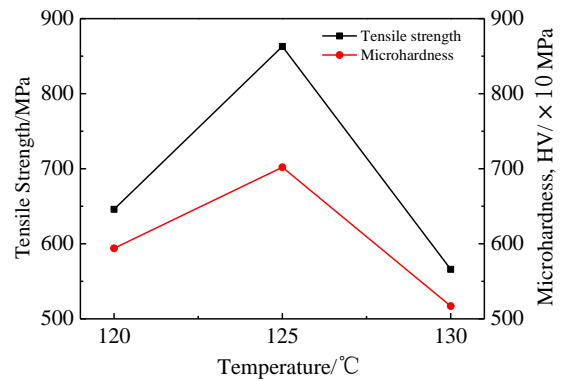


图 5 不同温度下电铸镍层的抗拉强度和显微硬度

Fig.5 Tensile strength and microhardness of electroformed Ni at different temperatures

水溶液中直流电铸镍的硬度小于 4.0 GPa。这主要得益于离子液体体系的特殊性：电化学窗口宽，不含水不会发生阴极析氢反应，因而组织结构致密，使镍层整体的抗拉强度和硬度大大提高。

3 结 论

- 1) 当电铸温度由 70 °C 升高到 130 °C 时，电铸镍层的微观形貌由球形颗粒向多面体转变，外观由灰暗、开裂向银白色、致密转变，110~130 °C 是较理想的电铸镍温度。
- 2) 升高温度能明显提高电铸镍层的结晶程度，并使晶粒的择优取向由 (111) 向 (200) 转变。
- 3) 随着电流密度由 0.5 mA/cm² 增加到 3 mA/cm²，电铸速率增大，但电铸层质量先提高后降低，1 mA/cm² 是较理想的电流密度。
- 4) 电流密度的增加使铸镍层的结晶性能减弱，晶粒尺寸减小。
- 5) 离子液体中电铸镍层可以达到较水溶液中更高的抗拉强度（863 MPa）和显微硬度（7.02 GPa）。

参考文献 References

[1] Huang Chao(黄超). *Experimental Study on Composite Electroforming Technology by Bipolar Pulse Current*(双向脉冲复合电铸技术实验研究) [D]. Xiamen: Huaqiao University, 2011

[2] Jia Wanming(贾万明), Zhang Quanzhao(张全孝), Bai Zhiguo(白志国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(9): 1511

[3] Mcgeough J A, Leu M C, Rajurkar K P *et al. CIRP*

- Annals-Manufacturing Technology*[J], 2001, 50(2): 499
- [4] Monzon M D, Dolores M M, Nizardo B A *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 176(1/3): 273
- [5] Wang Ruiyong(王瑞永), Long Jinming(龙晋明), Pei Hezhong(裴和中) *et al. Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2009, 3: 10
- [6] Rashidi A M, Amadeh A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 204(3): 353
- [7] Dini J W, Johnson H R, Saxton H J *et al. Electrodeposition and Surface Treatment*[J], 1974, 2(3):165
- [8] Si Keyu(司珂瑜), Zhang Xiaowei(张小伟), Gao shuai(高 帅) *et al. Journal of Anhui Agricultural Sciences*(安徽农业科学)[J], 2013, 34: 13 340
- [9] Zhang Yingfeng(张英锋), Li Changjiang(李长江), Bao Fushan(包富山) *et al. Chinese Journal of Chemical Education*(化学教育)[J], 2005, 26(2): 7
- [10] Zhu Y, Katayama Y, Takashi M T *et al. Electrochimica Acta* [J], 2010, 55: 9019
- [11] Qian Jiangang(钱建刚), Luan Haijing(栾海静), Li Pengrui(李彭瑞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(9): 1969
- [12] Ma Ying(马 颖), Liu Yongguang(刘永广), Hao Yuan(郝 远). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(S2):765
- [13] Yang Feilong(杨飞龙), Chen Chang'an(陈长安), Wang Xiaoying(王小英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(3): 763
- [14] Freyland W, Zell C A, Endres F *et al. Electrochimica Acta* [J], 2003, 48: 3053
- [15] Deng M J, Sun I W, Chen P Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53: 5812
- [16] Mann O, Pan G B, Freyland W. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54: 2487
- [17] Zhu Y L, Kozuma Y, Katayama Y. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54: 7502
- [18] Zhu Y L, Katayama Y, Takashi Miura T. *Electrochimica Acta* [J], 2012, 85: 622
- [19] Gao Lixia(高丽霞), Wang Lina(王丽娜), Qi Tao(齐 涛) *et al. Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2012, 28 (1): 111
- [20] Saravanan K R, Sathyamoorthi S, Velayutham D *et al. Electrochimica Acta* [J], 2013, 98: 88
- [21] Li Ruiqian(李瑞乾), Liang Jun(梁 军), Chu Qingwei(初青伟). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(7): 1839
- [22] Liu Dongguang(刘东光), Hu Jianghua(胡江华). *Electronics Process Technology*(电子工艺技术)[J], 2014(3): 160
- [23] Abbott A P, Ttaib K E, Ryder K S *et al. Transactions of the Institute of Metal Finishing* [J], 2008, 86(4): 234
- [24] Chen Junwu(陈钧武), He Shihuan(何士桓). *Electroforming Principles and Processes* (电铸原理与工艺)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 94
- [25] Luo Yang(罗扬), Tian Wenhui(田文怀), Shi Gaofeng(石高锋) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2014 (4):40
- [26] Wang Lei(王 雷), Li Chunhua(李春华), Cheng Shengwei(成生伟) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2010, 33(2): 37

Study on Electroforming Ni in Ionic Liquid

Qian Jiangang, Yin Ying, Li Xin, Hu Xiaotian, Li Jing, Li Tiejun

(Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In light of the common problem of hydrogen evolution in traditional electroforming nickel and the huge advantages of this new medium ionic liquid, the effects of temperature, current density on electroformed nickel's morphology and structure as well as the tensile strength and microhardness of electroformed nickel in ionic liquid were studied. The results show that the suitable temperature range is from 110 °C to 130 °C. XRD tests show electroforming temperature can also significantly improve the degree of crystallinity of electroformed nickel layer, and promote the transformation of preferred orientation of grains from (111) to (200). The best current density is 1 mA/cm². With the increasing of it, the surface of Ni looks rougher and rougher, but grain size and the degree of crystallinity of Ni decrease. In addition, compared with in aqueous solution, Ni electroformed in ionic liquid has higher tensile strength and microhardness.

Key words: ionic liquid; electroformed nickel; morphology; tensile strength; microhardness

Corresponding author: Qian Jiangang, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing

