

硫酸铈对镍电结晶行为及沉积层晶粒细化的作用

徐仰涛^{1,2}, 彭 尹^{1,2}, 杜海洋^{1,2}, 李艳红^{1,2}, 仲志强^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 研究添加不同浓度硫酸铈 ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) 对工业电解液电沉积过程中镍沉积层晶粒细化的作用。通过线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 曲线、循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 曲线和计时电流 (chronoamperometry, CA) 曲线分析不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 对镍电结晶行为的影响; 利用扫描电子显微镜分析沉积层微观组织形貌; 利用原子力显微镜分析沉积层晶粒尺寸高度波动范围以及表面均方根粗糙度; 通过X射线衍射分析其择优取向和晶体结构。结果表明: 添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 会使镍的起始沉积电位发生负移, 阴极极化程度增大, 过电位增加, 形核弛豫时间 t_m 缩短, 加快镍电沉积过程中的形核速率, 从而使沉积层晶粒细化。但添加 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 并不会改变镍的电结晶形核机理, 同时也不会改变镍沉积层的晶体结构, 其仍为面心立方结构 (fcc)。当添加 0.6 g/L 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 晶粒生长取向由(111)面转变为(111)面和(220)面双向择优生长, 此时沉积层晶粒分布均匀, 晶粒发生明显细化。

关键词: 镍沉积层; 电结晶行为; 晶粒细化; 微观组织

中图法分类号: TG146.1⁺5; TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1273-10

1 引言

镍作为一种重要的战略储备金属, 由于其具有良好的导热性, 热稳定性, 高强度, 高硬度, 耐磨性, 耐腐蚀性, 优异的附着力和高催化性等特点, 被广泛应用于磁记录介质、磁记录磁头、光电器件、磁传感器和集成电路等元器件^[1-2], 随着应用广泛增加, 对高纯度镍镀层的需求日益增长。目前, 镍镀层的生产工艺主要为电沉积法制备高纯度电积镍, 这种生产方法效率高, 制备的电积镍纯度较高, 但生产同时也存在一定问题, 如阴极沉积物出现孔洞、长粒子以及表面出现分层等, 这些均会影响电积镍质量^[3], 为解决这些问题, 提高产品质量, 在生产过程中通常选择加入添加剂来改善。添加剂的作用包括: 作为增亮剂提高沉积层亮度、提高电解液分散能力、增加电流密度、改善沉积层平整性和细化晶粒等^[4]。在镍电沉积过程中加入的传统添加剂有 1-4 丁炔二醇^[5]、柠檬酸盐^[6-7]、甘氨酸^[8]、糖精和十二烷基硫酸钠等^[9]。与传统添加剂相比, 稀土元素在金属沉积过程中可以起到特性吸附作用、诱导剂作用、导体作用和提供晶核位点等作用^[2], 同时稀土元素的加入也可以提高金属沉积速率, 提高阴极还原电流和电流效率, 使晶粒细化^[10]。

这是由于稀土元素自身的高活泼性和特性吸附性能

可以脱去合金中的杂质元素, 在熔体中具有强化基体和细化晶粒的作用^[11]。其析出电位一般在 -2.4 V 左右, 电负性较低, 很难从水溶液中直接电解沉积进入沉积层。但当稀土离子与其它金属离子发生异常共沉积时, 可以有效改善沉积层表面平整度。在电沉积过程中, 稀土元素的加入可以提高沉积速率, 增加阴极极化程度, 使沉积层晶粒细化^[12-13], 提高沉积层的硬度和耐蚀性等^[14]。而工业电解液中 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Co^{2+} 等复杂金属离子的存在为稀土离子与镍离子发生共沉积提供可能。例如稀土铈离子和钕离子对瓦特液中镍电结晶过程和沉积层微观组织结构会产生直接影响^[13-15]。在柠檬酸盐体系中加入 La^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Y^{3+} 离子进行电化学镀镍时发现, Y^{3+} 相较于 La^{3+} 和 Nd^{3+} 更能提高电解液的稳定性, 抑制无机杂质的形成。Li 等^[16]研究发现稀土离子和金属离子的电负性差异决定能否发生共沉积。Wang 等^[17]研究发现微量稀土 La 会与金属离子发生共沉积, 形成金属间化合物从而细化沉积层晶粒。Ji 等^[18]发现稀土元素的加入, 特别是 La 或 Ce 的加入, 直接导致铸钢宏观组织和微观组织的变化, 进而影响钢制品的后续成形工艺和性能。由于关于稀土元素对镍沉积层组织结构和性能影响的研究报告相对较少, 因此本实验通过在工业电解液中加入稀土 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 取代传统添加剂, 来研究 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 对镍沉积层

收稿日期: 2024-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(52261011)

作者简介: 徐仰涛, 男, 1978 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973939, E-mail: lanzhouxuyt@163.com

的晶粒细化作用。

2 实验

2.1 电解液成分及实验条件

实验所用电解液为工业生产电解液,经酸碱检测仪对电解液进行测试得出电解液 pH 值为 3.0 且实验过程中 pH 不随时间变化而改变,其化学成分如表 1 所示。

电沉积实验中电解液配制方法:在基础工业电解液中分别加入 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 g/L 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,混合均匀后待用,实验中使用的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 为分析纯。

电沉积实验选择参数:电流 1.8 A/dm^2 ,沉积时间 60 min,沉积温度为 65°C 。

2.2 哈林槽实验

实验所使用电沉积槽为其中盛装 500 mL 电解液的哈林槽;电源为可调直流稳压电源;阳极为 $3 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的有色金属冶炼压延制品(钛网上涂二氧化铅);阴极试片为双面镜面抛光的黄铜片,尺寸为 $0.2 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$ 。

阴极试片预处理流程:超声波清洗 30 s→蒸馏水冲洗→3% 稀盐酸冲洗(去油污、活化阴极试片)→蒸馏水冲洗→吹干。

电沉积实验流程:阴极试片预处理→电解液加入哈林槽→加热棒、打气泵通电→加热温度至 65°C →放入阴、阳极试片→将哈林槽接通电源→电流调整为 2 A→沉积 60 min→关闭电源→取出阴极试片→蒸馏水冲洗、吹干至表面无水痕→抽真空密封。

2.3 电化学实验

使用普林斯顿电化学工作站(多通道系统 PARSTAT MC)进行电化学实验。实验温度为室温,使用的电解槽为标准实验用三电极电解池体系,其工作电极为镍电极(工作面积 $4\pi \text{ mm}^2$),对电极为铂片电极($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),实验中所有的电极电位均相对于 SCE 表示。电化学测试示意图如图 1 所示。

实验前需对镍工作电极进行预处理:用 5000#、7000# 砂纸将镍电极表面研磨光滑→镍电极放在抛光机上使用 $0.05 \mu\text{m}$ 的氧化铝抛光粉末抛光表面→使用蒸馏水将镍电极表面冲洗干净→超声清洗→吹干。

2.4 分析方法

使用普林斯顿电化学工作站测试添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电解液电沉积过程的 LSV 曲线、循环伏安曲线

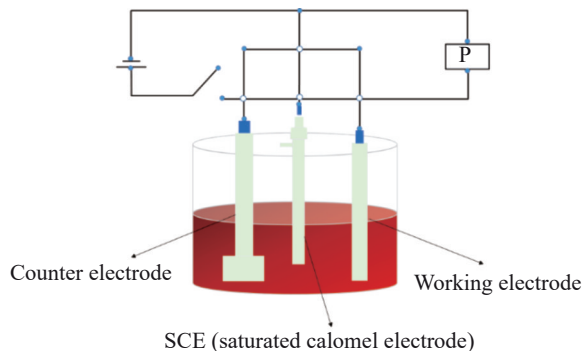


图 1 电化学测试图

Fig.1 Electrochemical test diagram

(CV)和计时电流曲线(CA)。

采用 TESCAN MIRA3 场发射扫描电镜观察镍沉积层微观组织形貌;美国-赛默飞-Thermo Scientific ESCALAB Xi+ 原子力显微镜分析沉积层表面粗糙度;D8-ADVANCE 型多晶 X 射线衍射仪分析沉积层的物相组成及晶面择优取向变化。

3 结果与分析

3.1 线性扫描伏安曲线

图 2 为在工业电解液中添加不同浓度(0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L)的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 条件下,镍电极上的 LSV 曲线。电位动态扫描速率参数为 0.5 mV/s ,电位范围参数为 $-0.5 \sim -1.1 \text{ V}$,单次扫描持续时间为 1200 s。

由图 2 可以得出,镍的起始沉积电位为 -0.78 V ,当添加不同浓度的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 后,镍的起始沉积电位开始发生负移,这一现象表明 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入,使镍电沉积的阴极过电位增大。随着添加浓度增大,阴极过电位先增大后减小,当 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度为 0.6 g/L 时,阴极过电位最大,表明在该添加浓度下电沉积镍极化程度最大,其为 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 最佳添加浓度。从沉积动力学角度来看^[2],阴极极化程度越高,阴极过电位越大,形成晶核所需的形核功越小,形核率越大,晶核越容易形成,晶粒数目越多,沉积层越致密。这是因为稀土元素具有特殊的 4f 层未填满的电子层结构特点和较小电负性性质,其化学性质活泼,有较强吸附能力,可以将更多金属离子吸附到阴极表面,降低其表面能,为沉积层上晶粒形核提供较多形核位点,有利于晶粒的形核,减缓晶粒生长速率,细化沉积层晶粒^[19-20]。

随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度超过 0.6 g/L 时,起始沉积电位不再随添加浓度增加负移,而是小幅度正移,当添加浓度为 0.8 和 1.0 g/L 时,其起始沉积电位比未添加时起始沉积电位值要正。这是由于稀土元素特性吸附,其在电沉积过程中,阴离子吸附在阴极表面,当阴极表面吸附达到饱和后,阻碍镍离子在基体表面继续沉积,产生去极化

表 1 工业电解液主要化学成分

Table 1 Chemical composition of industrial electrolyte (wt%)

Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Na^{2+}	Fe^{2+}	Cl^-	Zn^{2+}	Pb^{2+}
7.0	≤ 0.0005	≤ 0.0002	4.0	≤ 0.0004	≤ 0.01	≤ 0.00003	≤ 0.000035

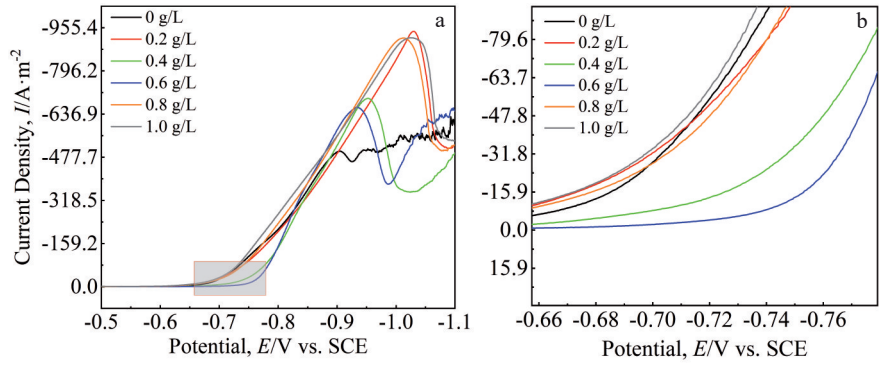


图2 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍LSV曲线及局部放大图

Fig.2 LSV curves of nickel electrodeposited with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (a) and local magnification diagram (b)

效应,阳离子发生特性吸附,零电荷电位朝正向移动^[20]。

3.2 循环伏安曲线

图3为添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍循环伏安曲线,电位动态扫描速率参数选择为0.05 V/s,电位范围参数选择为0.2~−1.4 V。

采用循环伏安法研究添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的镍电极表面电结晶过程中电化学行为,其测试电位首先从正向开始扫描至反方向−1.4 V,然后再由反方向开始扫描至正向0.2 V的第1圈循环伏安曲线。从图中得出未添加 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 时,负向扫描在−1.19 V左右出现一个明显的阴极峰,此峰对应镍的还原峰,峰值电压为−1.19 V,峰值电流为−9.96 mA,正向扫描在−0.05 V时出现阳极峰,此峰为镍的氧化峰,峰值电压为−0.05 V,峰值电流为3.89 mA,从还原波峰与氧化波峰的对称关系,可以推断电活性位置在电极表面反应的可逆程度。由于两波峰位置不对应,可知其过程为不可逆,同时还原波峰电位随着稀土添加浓度增加,其峰值电位总体表现为向电位更负方向移动,也证明镍电极表面沉积还原过程为不可逆,其过程受扩散控制^[21-22]。

当 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度为0~0.6 g/L,起始沉积电位发

生负移,还原峰对应的电流也发生负移,当添加浓度为0.6 g/L时,起始沉积电位负向移动程度最大,沉积峰电流达到最大值0.0148 A。添加浓度超过0.6 g/L,沉积电位和还原波峰对应电流都不再随 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度增加发生负移,反之朝着正向移动,由此得出稀土的加入应控制适量才能够使其较好吸附在阴极表面,降低反应所需活化能,促进镍电沉积过程,这与图2的线性扫描伏安曲线结果一致^[2,22]。

3.3 计时电流曲线

图4为添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍计时电流曲线,实验过程中采点密度参数设为每0.01 s采集一个点,阶跃电位参数选择为−0.85~−1.0 V,以−0.05 V为梯度,分为−0.85、−0.90、−0.95和−1.0 V 4个电位,在恒定电压下检测电流随时间变化而发生的改变,扫描持续时间为100 s。

由图4得知,添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 时,曲线电流均随时间推移而增大,当达到峰值后又减小至一个平稳值,阶跃电位越负这种现象越明显,表明电极表面的电结晶过程是典型扩散控制下的三维生长特征。起始阶段,电极表面发生金属离子氧化还原反应生成晶核,电流快速

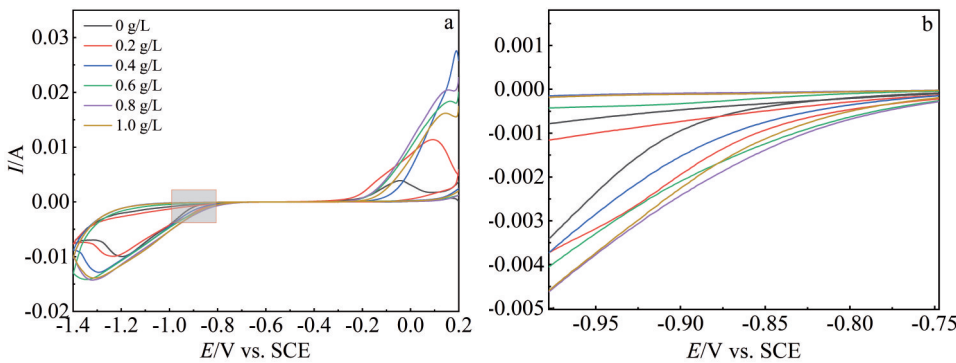


图3 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍循环伏安曲线及局部放大图

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of electrodeposited nickel with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (a) and local magnification diagram (b)

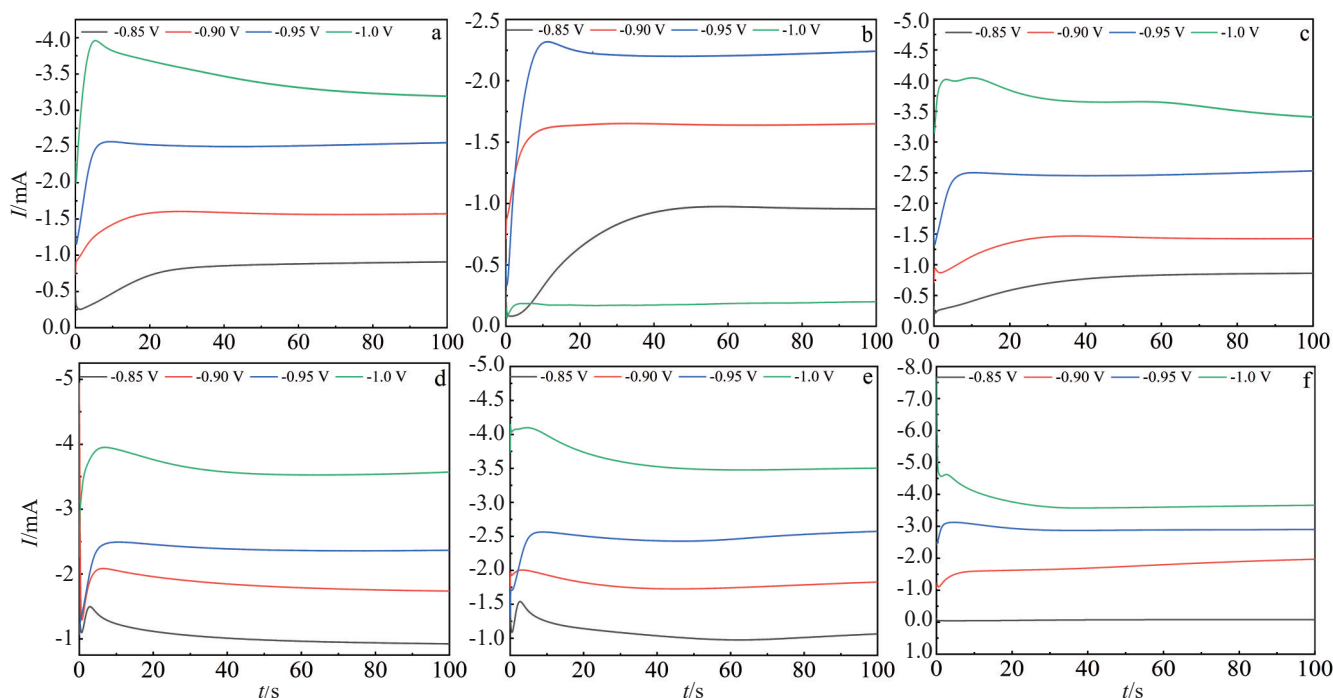


图4 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍计时电流曲线

Fig.4 Chronoamperometry curves of electrodeposited nickel with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: (a) 0 g/L, (b) 0.2 g/L, (c) 0.4 g/L, (d) 0.6 g/L, (e) 0.8 g/L, and (f) 1.0 g/L

上升,随着晶核数量增加以及溶液局部出现浓差极化,使电流达到峰值后逐渐衰减,下降一定程度后晶核周围又开始出现新的扩散层,电流最后趋于稳定^[23]。

从图中可知,保持添加剂浓度不变,过电位越高,形核速率越快,形核弛豫时间越短。随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度不断增加,在相同阶跃电位下,添加量为0.6 g/L时峰值电流最小且形核弛豫时间最短。这是因为在内亥姆霍兹层中,阳离子在量子力学效应作用下在阴极表面发生特性吸附,由于外加稀土阳离子强吸附性的影响,会在电极表面形成极薄且整齐排列的电位离子层。阴离子及水合金属离子因内亥姆霍兹层中阳离子的静电引力和浓度提升以及紧密压缩而进入外亥姆霍兹层中,使亥姆霍兹双电层向溶液内部延伸数百纳米厚的扩散双电层内阴离子及水合金属离子减少,扩散双电层减薄^[22-24]。

随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入,电解液流动性得到改善,其扩

散层减薄,使放电离子向阴极表面的扩散阻力减小,放电离子向阴极表面扩散速度变快,形核弛豫时间缩短,促进镍的电沉积过程^[24]。

将图4中计时电流曲线进行数据处理,获得结果如表2所示。从表2中数据可知,起始沉积过电位越大形核速率越快,形核弛豫时间越短,峰值电流越大,符合电结晶形核理论^[19,25]。同时得出随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度增加,形核弛豫时间整体呈现为先减小后增大趋势,当 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度为0.6 g/L时,形核弛豫时间最短,形核速率最快,沉积层晶粒细化效果较明显^[26],该浓度为 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 最优添加浓度,表明工业电解液中稀土的添加应控制在适量范围内。

分析形核机理通常采用两种典型形核模型:连续形核和瞬时形核模型,验证形核模型方法是由Scharifker和Hills确定故称为Scharifker-Hills(SH)经典理论模型。关

表2 $I-t$ 曲线数据处理

Table 2 Processing table of $I-t$ curve data

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration/g·L ⁻¹	-0.85 V		-0.90 V		-0.95 V		-1.0 V	
	t_m/s	I_m/mA	t_m/s	I_m/mA	t_m/s	I_m/mA	t_m/s	I_m/mA
0	99.91	0.91	27.45	1.61	9.39	2.57	5.33	3.96
0.2	57.97	0.98	32.49	1.65	11.18	2.32	99.12	0.2
0.4	98.57	0.86	37.26	1.47	99.39	2.53	10.03	4.05
0.6	0.01	2.42	0.01	4.94	10.55	2.49	6.71	3.95
0.8	0.01	1.93	2.92	2.01	99.37	2.57	0.08	4.15
1.0	0.01	0.12	99.98	1.97	4.65	3.13	0.02	7.67

于瞬时形核和连续形核模型的方程通过SH模型可以推导出如下计时电流实验中暂态电流无因次理论关系式^[27]：

瞬时形核：

$$\frac{I^2}{I_m^2} = 1.9542 \frac{t_m}{t} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

连续形核：

$$\frac{I^2}{I_m^2} = 1.2254 \frac{t_m}{t} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (2)$$

式中， t_m 表示计时电流曲线中峰值电流所对应时间， I_m 表示计时电流曲线中峰值电流。将图4中所得实验数据按照公式(1)和公式(2)进行无量纲处理计算得到 $I^2/I_m^2-t/t_m$ 曲线图。将得到结果与已经绘制完成的SH理论模型连续形核曲线和瞬时形核曲线作对比如图5所示。

当添加 $Ce_2(SO_4)_3$ 浓度为0~0.6 g/L时，从拟合图中可以得出 $t < t_m$ 时，阶跃电位在-0.85~-1.0 V，所得曲线均满足三维瞬时形核理论曲线，当 $t_m < t < 2t_m$ 时，曲线接近三维瞬时形核理论曲线，当 $t > 2t_m$ 时，曲线逐渐偏离三维瞬时形核理论曲线并且波动较小逐渐趋于稳定，这与工业电解液的复杂性和电沉积工艺参数有关。因此，对该体系中镍晶粒形核和晶粒生长方式的基础理论和规律进行研究，是控制镍电沉积层微观组织结构的唯一有效途径^[28]。

从图4中可以看出在 $Ce_2(SO_4)_3$ 添加浓度为0~0.6 g/L范围内，拟合曲线均符合三维瞬时形核理论曲线，这表明稀土的添加不改变其形核方式，在出现峰值电流前，镍的形核过程均为三维瞬时形核，随着沉积时间延长，其形核

过程逐渐偏离SH形核模型^[27-28]。综上所述，添加不同浓度的稀土只会改变形核弛豫时间和峰值电流，并不会改变镍的结晶形核机制。

3.4 镍沉积层微观形貌

图6为添加不同浓度 $Ce_2(SO_4)_3$ 电沉积镍的沉积层SEM照片， $Ce_2(SO_4)_3$ 添加浓度从0 g/L增加到1.0 g/L，以0.2 g/L为浓度梯度。

当 $Ce_2(SO_4)_3$ 添加浓度为0 g/L时，其沉积层(如图6a所示)晶粒呈现大小不均匀的针状，并伴有少量花苞状的晶粒团簇。当 $Ce_2(SO_4)_3$ 添加浓度为0.2 g/L时(如图6b)，大团簇的数量和位置相对分散为较粗的片状晶粒，晶粒较未添加时开始细化。当 $Ce_2(SO_4)_3$ 添加浓度为0.4 g/L，较图6b中出现更为杂乱且细小的晶粒，狭长的片状晶粒数量减少，部分晶粒呈四方形，出现明显的晶界，细化逐渐进行。当添加浓度为0.6 g/L，针状晶粒分布广泛均匀，小晶粒之间晶界也更加清晰，表面较为平整光滑，细化效果最好。这是由于稀土元素特殊的最外层电子结构使其本身化学活性较活泼，拥有特性吸附，能够吸附在阴极界面并改变其电子层结构^[29-30]，影响镍在基体表面的扩散以及电沉积过程，同时稀土离子吸附在晶体生长活性点上，降低阴极表面的自由焓和晶粒长大的驱动力，从而限制晶粒生长，使晶粒形核速率大于生长速率，造成沉积层晶粒细化，改善沉积层表面平整度^[13,27]。

随着添加 $Ce_2(SO_4)_3$ 浓度超过0.6 g/L(如图6d~图6f)，沉积层表面晶粒又开始粗化，晶粒分布逐渐不均匀，因为随着稀土添加浓度超过一定量时，稀土阳离子促进

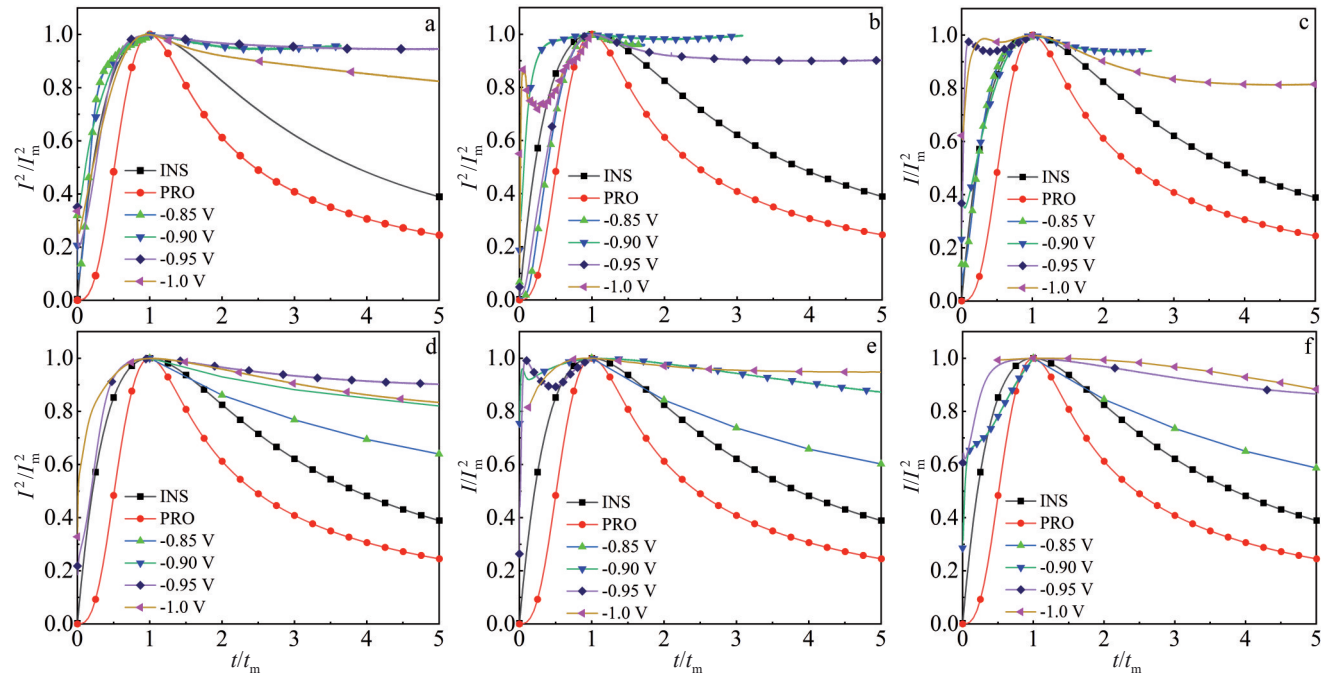


图5 不同浓度 $Ce_2(SO_4)_3$ 电沉积镍无因次 $I^2/I_m^2-t/t_m$ 曲线

Fig.5 Non-dimensional $I^2/I_m^2-t/t_m$ curves of electrodeposited nickel with different concentrations of $Ce_2(SO_4)_3$: (a) 0 g/L, (b) 0.2 g/L, (c) 0.4 g/L, (d) 0.6 g/L, (e) 0.8 g/L, and (f) 1.0 g/L (INS represents instantaneous nucleation curve and PRO represents continuous nucleation curve)

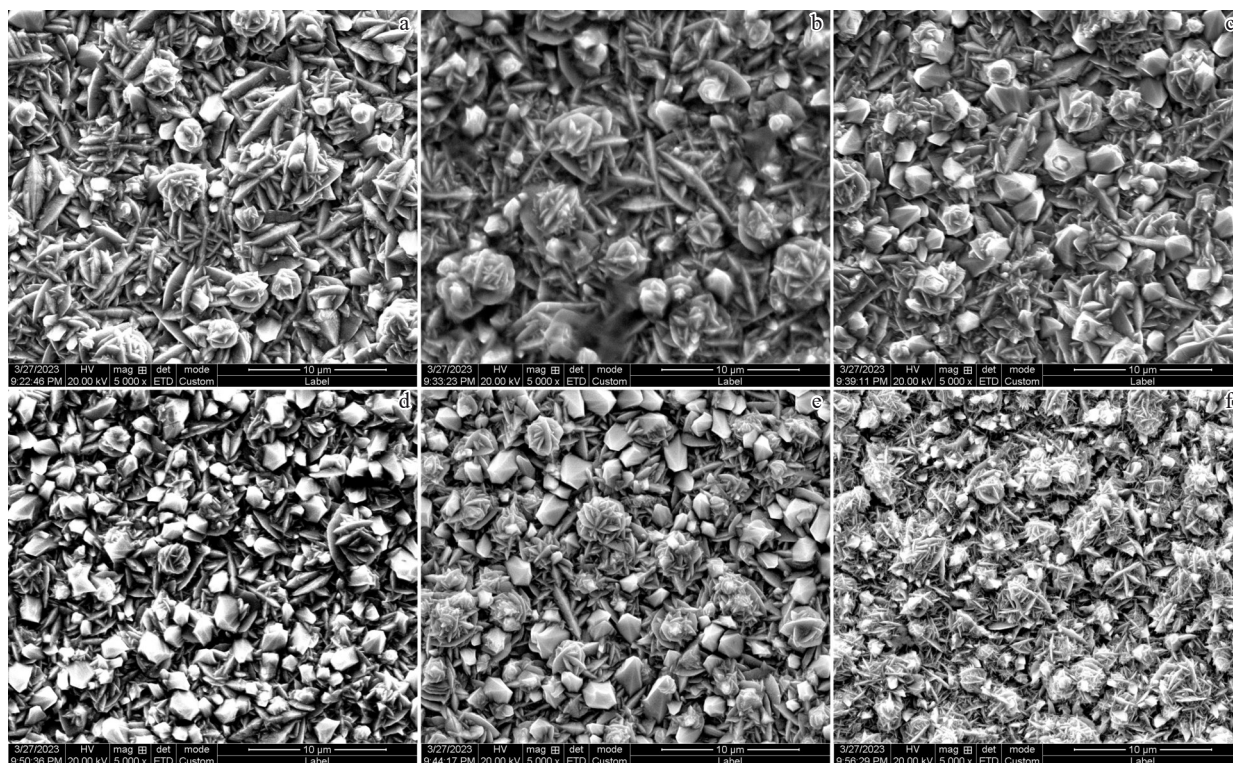
图6 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 镍沉积层 SEM 照片

Fig.6 SEM images of nickel deposition layers with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: (a) 0 g/L, (b) 0.2 g/L, (c) 0.4 g/L, (d) 0.6 g/L, (e) 0.8 g/L, and (f) 1.0 g/L

镍的沉积速率,提高晶粒生长速率,沉积层晶粒慢慢长大,沉积层表面暴露出来活性点位置减少,不利于稀土离子在沉积层表面继续吸附,无法降低沉积层表面能,对晶粒细化效果变差甚至会失去细化效果^[31],因此实现细化沉积层晶粒,稀土盐的添加应维持在合适范围内。

图7为Nano Measure软件测得电沉积镍沉积层SEM图中晶粒平均尺寸。由图7得知相同沉积条件下,未添加稀土的沉积层晶粒平均尺寸为1.22 μm ,随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度从0 g/L到1.0 g/L时,沉积层晶粒平均尺寸呈现先减小后增大的趋势。当 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度为0.6 g/L时,镍沉积层晶粒平均尺寸最小为1.14 μm ,晶粒细化效果最好,这表明 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 最适添加浓度为0.6 g/L。此时Ce的特殊最外层电子结构促使其吸附在阴极表面,需增加阴极电位来提供镍粒子还原能,从而加快新品核形成速率,使沉积层晶粒形核速率大于生长速率,达到细化沉积层晶粒效果^[2,32]。

使用Nano Measure软件对电镜图片进行初步分析得出晶粒细化结果,为更准确地对比添加前后沉积层晶粒细化效果以及表面粗糙程度,故采用原子力显微镜对沉积层进行检测以此来验证上述结果。原子力显微镜扫描区域为5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$,对添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的沉积层选取相同区域进行测试,所得结果如下图8所示。

图8为原子力显微镜(AFM)下沉积层表面晶粒平均

高度起伏状态2D、3D图,在未添加之前沉积层表面晶粒平均高度起伏在 $\pm 435 \text{ nm}$ 范围内,均方根粗糙度(R_q)为193.1 nm,随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度增加,沉积层晶粒平均尺寸先减小后增大,晶粒高低起伏波动程度先下降后上升。浓度为0~0.6 g/L时,沉积层晶粒平均尺寸逐渐减小,当浓度为0.6 g/L时,沉积层晶粒平均尺寸从未添加稀土时最高晶粒尺寸为435 nm减小至230 nm,大尺寸晶粒数量占比下降,小尺寸晶粒占比上升,晶粒平均尺寸最小,细化效果最好; R_q 从193.1 nm下降至115.4 nm,区间高度波动更平缓,晶粒分布最均匀,整体平整性最优。当添加浓度超过0.6 g/L时,沉积层晶粒平均尺寸不仅没有减小反而较未添加的平均尺寸更大;同时均方根粗糙度增大,大尺寸晶粒数量开始增加,表面平整性下降,晶粒分布较分散。这是因为稀土的过量加入,导致稀土离子吸附在沉积层表面,与 Ni^{2+} 实现金属离子共沉积,使沉积层晶粒平均尺寸增加,高低波动程度增大,逐渐粗糙。

借助AFM所得沉积层晶粒平均尺寸图和均方根粗糙度数据,再次验证随着适量浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入,对沉积层晶粒具有较好的细化作用。该检测所得结果与前文使用Nano Measurer软件对SEM图进行晶粒尺寸粗略统计得到的细化效果相一致。由此可以得出,通过在工业电解液中加入适量浓度稀土盐能对沉积层晶粒起到较好的细化效果。

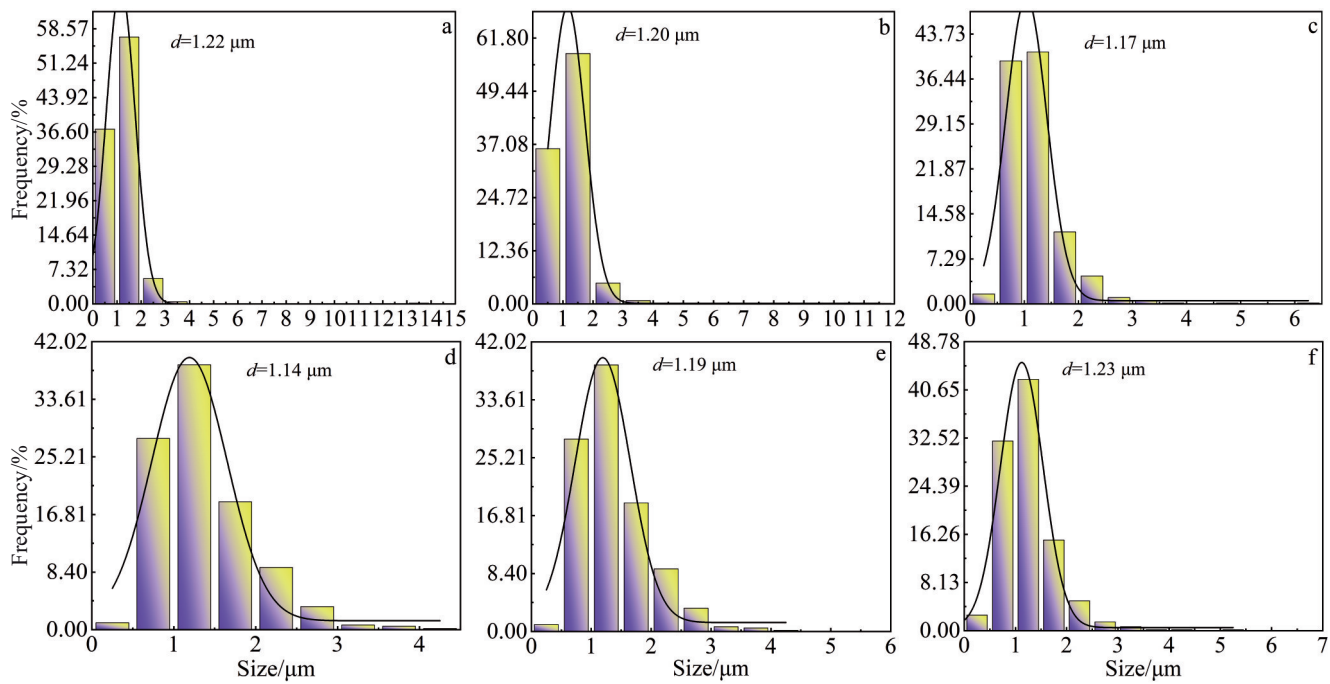


图7 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍沉积层粒径统计

Fig.7 Statistical analysis of particle size of electrodeposited nickel layers with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: (a) 0 g/L, (b) 0.2 g/L, (c) 0.4 g/L, (d) 0.6 g/L, (e) 0.8 g/L, and (f) 1.0 g/L

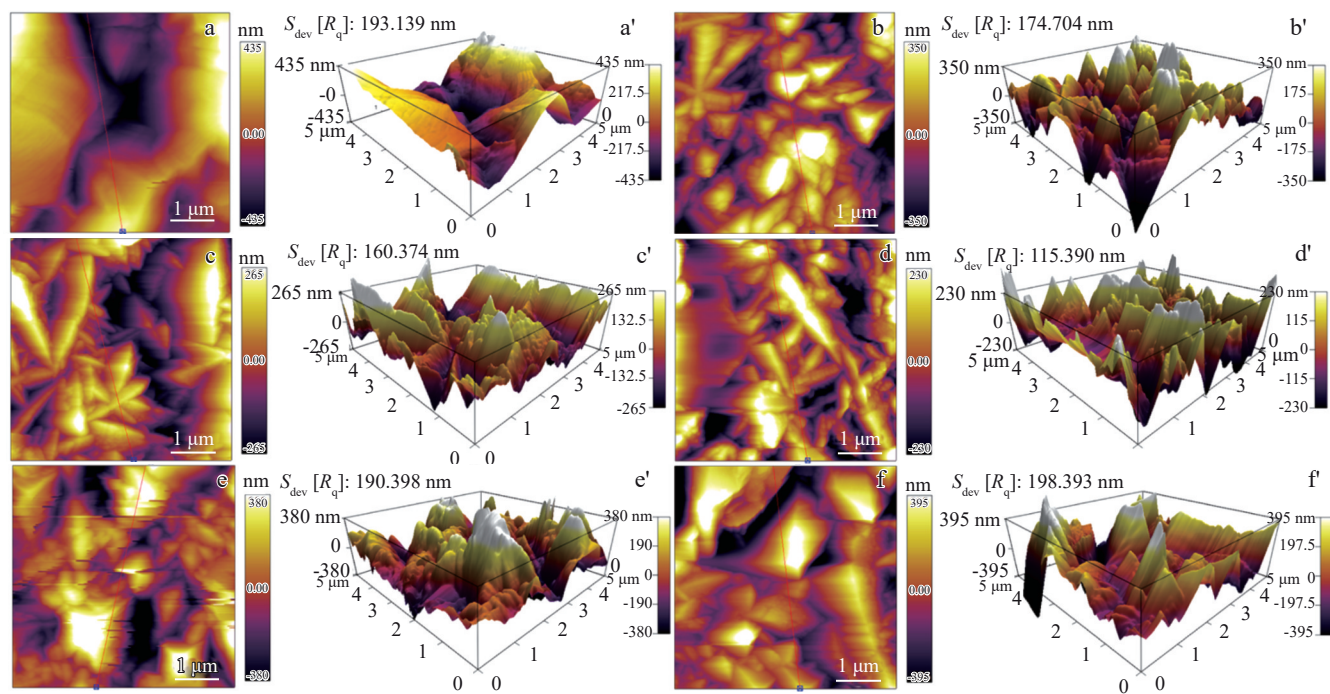


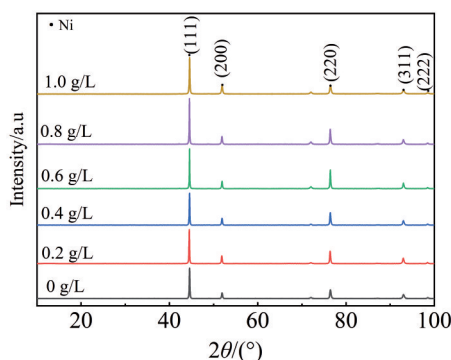
图8 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 电沉积镍沉积层粒径AFM图

Fig.8 AFM images of particle size of electrodeposited nickel layers with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: (a) 0 g/L, (b) 0.2 g/L, (c) 0.4 g/L, (d) 0.6 g/L, (e) 0.8 g/L, and (f) 1.0 g/L

3.5 相及晶面取向

图9为添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 所得沉积层XRD图谱。通过Jade 6软件将实验结果与标准PDF(04-0850)

卡片对比得出, 无论是否添加 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, 沉积层中均无其它物相杂峰出现, 仅有镍的特征衍射峰出现。样品在 2θ 为 44.432° 、 51.795° 和 76.312° 3个角度时都出现明显特

图9 添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 镍沉积层XRD图谱Fig.9 XRD patterns of deposited nickel layers with different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

征衍射峰,这些特征峰对应镍的(111)、(200)和(220)3个晶面特征衍射角,并且图中并未出现非晶态特征峰,表明制备的镍沉积层为晶态结构^[32]。对镍晶体结构分析,从标准衍射峰的PDF(04-0850)卡片中可以得出其晶胞基本矢量参数为 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$; $a=b=c=0.25031\text{ nm}$ 、 $a=b=c$,由此可知,沉积层中镍的晶体结构为面心立方(fcc)^[2,33]。这些现象均表明稀土加入不会改变镍沉积层的晶体结构。

但从图9中可以明显看出添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 对晶面衍射峰强度以及择优取向均造成不同程度影响,为计算不同晶面择优取向程度,通过择优取向系数 $TC(hkl)$ 来表示晶面择优取向程度^[33]:

$$TC = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}$$

式(3)中 TC 代表织构度总和其值为100%, $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别为仪器检测的X射线衍射特征峰强度和标准PDF(04-0850)卡片中镍对应的X射线将最高衍射特征峰强度定义为100的相对强度。从图9中可以看出共出现5个特征衍射峰,故 TC 平均值为20%,当每个晶面 TC 值相同时,晶面择优生长表现为各向异性,无明显择优取向,而当某一晶面择优取向程度大于平均 TC 值20%时,在该晶面表现为择优取向生长,且随着 TC 值越大则该晶面择优取向程度越高。通过公式(3)计算电沉积镍沉积层择优取向程度,并进行处理得到表3。

从表3中看出,未添加 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的沉积层的晶粒生长主要沿(111)晶面择优生长,根据结晶学理论,面心立方镍晶面原子密度大小为(111)<(200)<(220),因此晶面的生长速度 $V_{(111)} > V_{(200)} > V_{(220)}$,根据镍沉积是以向上生长的模式,所以镍沉积层出现择优取向的倾向比为(111)>(200)>(220),最终促使(111)晶面发生择优取向^[13,32]。稀土离子由于特殊的最外层电子层结构具有特

表3 不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 对镍沉积层织构影响Table 3 Effects of different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ on the texture of deposited nickel deposition layer

$C/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
0	37.3	15.3	0.04	29.5	17.86
0.2	21.9	12.0	38.8	17.3	10.0
0.4	22.7	10.0	38.9	17.4	11.0
0.6	21.1	9.8	39.2	18.1	11.8
0.8	27.7	10.8	37.8	14.6	9.1
1.0	24.1	15.2	29.2	16.9	14.6

性吸附作用^[20],易于吸附到晶粒生长的活性位点上,抑制沉积层晶粒沿着单向择优取向生长,使晶粒呈现出多向择优取向生长,提高沉积层平整度,所以随着 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入沉积层晶粒生长择优取向发生变化。

从表3可知当 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加浓度从0 g/L增加到0.6 g/L,(111)和(200)晶面择优取向程度下降,(222)晶面择优取向程度增加,3个晶面择优取向程度值分布更均匀,晶粒整体呈现为多向生长。浓度为0.6 g/L时,5个晶面择优取向分布最均匀,在沉积过程中晶粒多向生长能够一定程度阻碍 Ni^{2+} 在原有晶粒活性位点上长大,促使其在新形成的晶核上进行沉积生长,形核率增加,晶粒长大速率变小,从而起到细化晶粒的作用^[13,20]。而(220)择优取向程度的增大有利于沉积层表面平整性,浓度为0.6 g/L时,(220)晶面择优取向度增大趋势最明显、数值达到最大,表明 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 最优添加浓度为0.6 g/L。

4 结论

1)通过电化学测试可知,在工业电解液中添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 不改变电沉积镍原有的形核一生长机制,均符合三维瞬时形核。适量稀土的加入会改变镍的起始沉积电位,使起始沉积电位发生负移,阴极极化程度增大,过电位增加,加快沉积层表面形核速率,抑制晶粒生长,使沉积层晶粒细化,当添加 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为0.6 g/L时,起始沉积过电位值最大,对晶粒细化效果最优。

2)通过对镍沉积层进行SEM和AFM分析可知,初始镍沉积层晶粒呈现大小不均匀的长针状和晶粒团簇的花苞状,晶粒粗大,分布不均匀,当添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 后,镍沉积层晶粒平均尺寸呈现为先减小后增大的趋势,晶粒开始发生细化,当添加浓度为0.6 g/L时,沉积层晶粒从未添加稀土时最高晶粒尺寸为435 nm减小至230 nm,大尺寸晶粒数量占比下降,小尺寸晶粒占比上升,晶粒平均尺寸最小,细化效果最好;均方根粗糙

度(R_q)从193.1 nm下降至115.4 nm,沉积层表面平整度最好,晶粒细化效果最佳。

3)通过XRD对沉积层相及晶面取向进行分析可知,在工业电解液中添加不同浓度 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 不改变其晶体结构,仍为面心立方结构,但其择优取向发生变化,添加0.6 g/L的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 时,晶粒(111)面择优取向程度下降,(220)面择优取向程度增加,从未添加稀土的(111)晶面单向择优生长转变为(111)面和(220)面双向择优生长,证明添加适量浓度的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 可以抑制沉积层晶粒沿单方向生长,使其朝多方向均匀生长,从而得到沉积层晶粒细化,表面均匀,平整度更好。

参考文献 References

- [1] Zhuang Ning(庄宁), Lu Shuai(卢帅), Zhang Bowei(张博威) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2023, 52(10): 32
- [2] Qadr G, Awad M I, Haji K et al. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2023, 378: 121584
- [3] Jin Bingxun(金炳勋), Xie Hongwei(谢宏伟), Gu Huimin(顾惠敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 599
- [4] Axente E R, Benea L, Bogatu N. *Coatings*[J], 2022, 12(7): 962
- [5] Kiruba M, Lakshminarasimhan N, Jeyabharathi C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2022, 169(3): 032507
- [6] Konakov A O, Vorobyova T N, Malanova H M et al. *Surfaces and Interfaces*[J], 2022, 32: 102054
- [7] Cobá-Tec E Y, Pech-Canul M A. *Chemical Engineering Communications*[J], 2023, 210(3): 297
- [8] Balaji S R, Balu T, Rajasekaran T R. *Materials Research Express*[J], 2018, 5(2): 026205
- [9] Shi Xingwang(石兴旺), Cheng Jianyi(程建奕), Ye Nan(叶楠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 71
- [10] You Hongjun(尤红军), Fang Jixiang(方吉祥), Kong Peng(孔鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 1042
- [11] Wang W, Wu G H, Sun M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(6): 1510
- [12] Wang G X, Li D D, Yu Z et al. *Coatings*[J], 2020, 10(2): 161
- [13] Sarkar N. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2021, 125(35): 9917
- [14] Deng Shuhao(邓姝皓), Ye Xiaohui(叶晓慧), Liu Han(刘晗) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1101
- [15] Gao W, Ma F Y, Wang C et al. *Journal of Power Sources*[J], 2020, 450: 227654
- [16] Li H H, Liu X, Li Y et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(6): 1574
- [17] Wang D, Cheng Y F, Jin H M et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(2): 209
- [18] Ji Y P, Zhang M X, Ren H P. *Metals*[J], 2018, 8(11): 884
- [19] Xu Yangtao(徐仰涛), Pei Liang(裴亮), Yang Bin(杨斌) et al. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2023, 41(5): 956
- [20] Wang Bingying(王炳英), Yu Jun(余俊), Niu Qingwei(牛庆玮) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(20): 93
- [21] Li Zhi(李智), Hu Defeng(胡德枫), Ge Yuli(葛毓立) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2227
- [22] Jiang Xin(姜欣), Chen Cheng(陈成), Huang Danni(黄单妮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2478
- [23] Li Chaoqun(李超群), Li Xinhai(李新海), Wang Zhixing(王志兴) et al. *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2015, 46(8): 2797
- [24] An Maozhong(安茂忠). *Electroplating Theory and Technology*(电镀理论与技术)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004: 56
- [25] Zhao Xushan(赵旭山), Tan Chengyu(谭澄宇), Chen Wenjing(陈文敬). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(5): 823
- [26] Zheng J W, Chen Y S, Fu Y C et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(3): 827
- [27] Jiang C, Chen Y Q, Cho C D. *Sensors*[J], 2019, 19(19): 4290
- [28] Liu Qizong(刘其宗), Zhang Yingchun(张迎春), Liu Yanhong(刘艳红) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2012, 26(1): 142
- [29] Dong M Z, Li K X, Ma Z et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2023, 951: 117944
- [30] Mori S, Kitta Y, Sakamoto H et al. *Biotechnology Letters*[J], 2021, 43: 1037
- [31] Leng Minghao(冷明浩), Chen Shimou(陈仕谋), Zhang Junling(张军玲) et al. *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2015, 73(5): 403
- [32] Miao C C, Zheng X W, Sun J M et al. *ACS Applied Energy Materials*[J], 2021, 4(1): 927
- [33] Nikolić N D, Lović J D, Maksimović V M et al. *Metals*[J], 2022, 12(7): 1201

Effect of Cerium Sulfate on Nickel Electrocrystallization Behavior and Grain Refinement of Sedimentary Layer

Xu Yangtao^{1,2}, Peng Yin^{1,2}, Du Haiyang^{1,2}, Li Yanhong^{1,2}, Zhong Zhiqiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: This study investigated the effect of different concentrations of cerium sulfate $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ on the grain refinement of nickel deposition layers during the electrochemical deposition process in industrial electrolytes. The impact of different $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ concentrations on nickel electrodeposition behavior was analyzed using the linear sweep voltammetry (LSV) curve, cyclic voltammetry (CV) curve and chronoamperometry (CA) curve. The microstructure morphology and grain size of the deposition layers were analyzed using scanning electron microscopy and the preferred orientation and crystal structure were analyzed using X-ray diffraction. The results show that the addition of different concentrations of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ to the industrial electrolyte leads to a negative shift in the starting deposition potential of nickel, an increase in cathode polarization degree, an increase in overpotential, a shortened nucleation relaxation time t_m and an accelerated nucleation rate during nickel electrodeposition, resulting in grain refinement of the deposition layers. However, the addition of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ does not modify the nucleation mechanism of nickel electrocrystallization, nor does it change the crystal structure of the nickel deposition layer, which still remains a face-centered cubic (fcc) structure. When 0.6 g/L $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ is added, the grain growth orientation is transformed from the (111) plane to a bidirectional preferred growth of the (111) and (220) planes. At this point, the grain distribution in the deposition layer is uniform, and the grains undergo obvious refinement.

Key words: nickel deposition layer; electrocrystallization behavior; grain refinement; microstructure

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973939, E-mail: lanzhouxuyt@163.com