

六方 BN 微颗粒表面化学镀镍的动力学

李钊, 赵晓峰, 张登君, 李报厚, 罗世民

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了平均粒径为 104 μm 的 BN 颗粒表面以胂为还原剂的微镀镍过程中镍沉积量随时间的变化规律; 分析了温度、添加剂等对沉积镍动力学规律的影响; 不同沉积时刻取样观测表面沉积金属镍颗粒的 SEM 形貌, 并进一步分析验证了动力学规律.

关键词: 动力学; 化学镀镍; 氮化硼; 微颗粒; 表面形貌

中图分类号: TQ153.1⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)03-0243-05

1 前言

六方 BN(Boron nitride, 氮化硼)为类石墨结构, 具有良好的热稳定性、可磨耗性和自润滑性能. 近年来, 金属或合金包覆 BN 复合粉末材料被广泛用于航空、航天涡轮发动机诸多部件不同温度区的可磨耗封严涂层的制备. 以氨为配合剂的镀液体系与以往常用的酒石酸钾钠镀液体系相比, 具有镀液稳定、镀镍层致密、价格低廉等优点, 且属无污染的清洁工艺^[1], 颇具工业应用前景.

在传统的酒石酸根配合体系的镀镍动力学报道中, 存在着较大的差异^[2-5]. 而以氨为配合剂的镀镍体系的动力学研究至今也未见报道. 本工作对平均粒径为 104 μm 的 BN 颗粒表面, 以胂为还原剂、氨为配合剂的化学镀镍的动力学进行了研究.

2 实验

化学镀液成份为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 8 g/L, 水合联氨 15 ml/L, 以氨水调节 pH 为 8.0~10.0. 在恒温水浴中加热至设定温度(342, 346, 347, 348, 351, 356 K), 搅拌镀液平衡 5 min 以上. 根据文献^[1]的热力学计算, 该体系在上述温度下化学镀可自发进行. 在一组实验中加入超过临界胶束浓度(CMC)的阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS, 每 100 ml 镀液中加入 298 K 的 SDS 饱和溶液 1 mL)以加快化学镀的反应速率; 另一组则不加. BN 颗粒在 0.5 g/L PdCl_2 溶液中浸润活化后, 以 15 g/L 浓度加入已恒温的镀液中(镀液中 $\text{PdCl}_2 < 7.5 \times 10^{-3}$ g/L)并开始计时, 每间隔一定时间取样(以重力沉降法去掉镀液中悬浮的 BN 颗粒, 取少量上清溶液样品), 并用稀硫酸调节 pH 值使反应终止. 将处理后的样品稀释, 利用丁二酮肟使镍离子显色, 采用分光光度法测定镀液中 Ni^{2+} 的浓度^[5], 进而计算出该时刻金属镍的单位体积沉积量. 由于金属镍的沉积量由测定溶液中 Ni^{2+} 的浓度计算得出, 所以采用浓度单位, 即沉积金属镍的折合浓度.

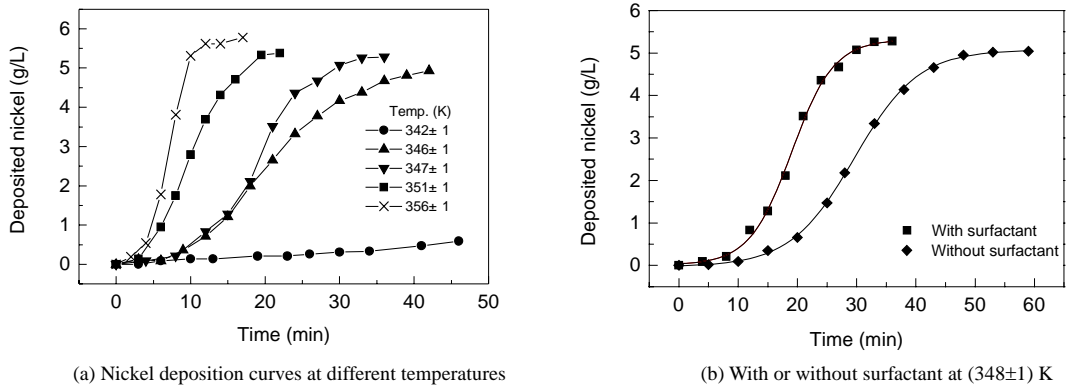
在不加表面活性剂的一组实验中, 在 346 K 温度下, 从加入 BN 核心开始计时, 分别取反应 0, 10, 20, 30 和 60 min 时悬浮液中的颗粒样品, 进行 SEM 观察和 EDS 分析.

3 实验结果与讨论

3.1 镍沉积量随时间的变化

镍沉积量随时间的变化呈现三段规律. 不同温度下金属镍沉积量随时间的变化规律见图 1(a),

从图中可以看出,反应速率随温度的升高而加快. 以 348 K 为例分析添加活性剂对金属镍沉积动力学的影响[图 1(b)],可以看出加入表面活性剂明显地提高了反应速率,这是由于表面活性剂降低了反应的活化能之故. 由图 1 还可以看出金属镍沉积过程的反应动力学曲线,其速率变化可分为三个阶段:在反应初期金属镍的沉积速率 dC_{Ni}/dt 随反应时间缓慢增加,浓度与时间呈线性关系,为零级反应,这与邵志财等^[5]的报道一致;进入反应中期,金属镍的沉积速率迅速增加,浓度与时间拟有半对数关系,为一级反应,这是由于反应界面迅速增加,过程受界面化学反应控制,这与伊卡洛娃^[6]的研究结果吻合;进入反应后期,金属镍的沉积量随时间的变化拟呈抛物线关系,即镀层增厚后,反应速率减小,反应拟受扩散控制,梁焕珍等^[3]有过类似的报道.



(a) Nickel deposition curves at different temperatures

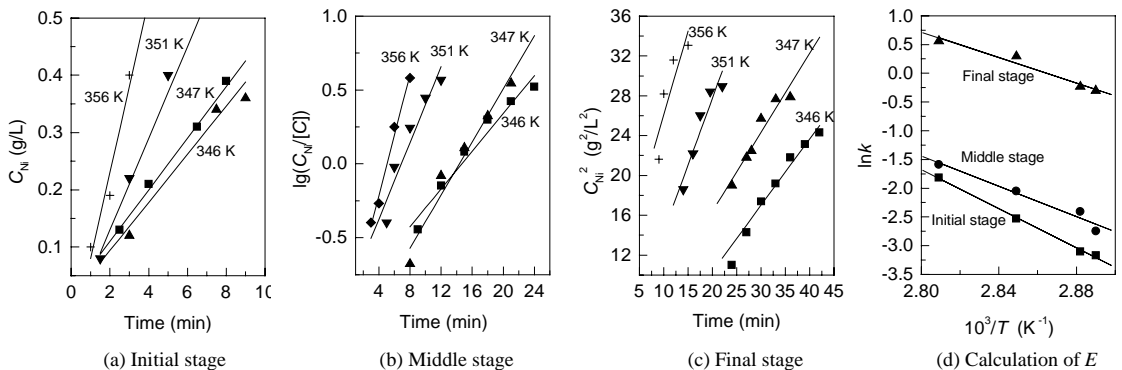
(b) With or without surfactant at (348±1) K

图 1 镍的沉积曲线及活化剂的影响

Fig.1 Nickel deposition curves and effect of added surfactant

3.2 镍沉积速率随时间变化三段规律的数学处理

用试差法分别对 356, 351, 347, 346 K 温度下,反应体系中加入表面活性剂十二烷基磺酸钠 SDS 的动力学曲线进行数学分析发现,反应前期溶液中沉积金属镍浓度与时间成正比,反应中期浓度的对数与时间成正比,反应后期浓度的平方与时间成正比,较好地符合三段规律,结果见图 2. 反应前期得到的 4 条直线相关系数大于 98%;随温度的升高斜率增大,且前期反应时间也缩短[图 2(a)]. 反应中期得到的一组直线,它们的相关系数均大于 97%;同样,随温度升高斜率增大,反应时间也缩短[图 2(b)]. 反应后期得到的 4 条直线,其相关系数均大于 95%,且随温度升高斜率增大[图 2(c)]. 由图可计算出各期在不同温度下的表观速率常数 k 和表观活化能 E [图 2(d)].



(a) Initial stage

(b) Middle stage

(c) Final stage

(d) Calculation of E

图 2 添加 SDS 后金属镍沉积的动力学处理

Fig.2 Treatment of kinetic curves of nickel depositions with SDS

在实验的温度范围内，反应三个时期的表观反应速率经验表达式为

$$\text{前期： } k_{\text{initial}} = 8.96 \times 10^{19} e^{\frac{-1.414 \times 10^5}{RT}},$$

$$\text{中期： } k_{\text{middle}} = 2.57 \times 10^{15} e^{\frac{-1.096 \times 10^5}{RT}},$$

$$\text{后期： } k_{\text{final}} = 5.89 \times 10^{13} e^{\frac{-8.77 \times 10^4}{RT}}.$$

3.3 SEM 观测结合 EDS 分析验证了反应的动力学规律

在 346 K 温度下不加表面活性剂，加入 BN 核心后不同反应时间取悬浮液中的颗粒样品进行 SEM 观察和 EDS 分析，结果分别示于图 3 和表 1。

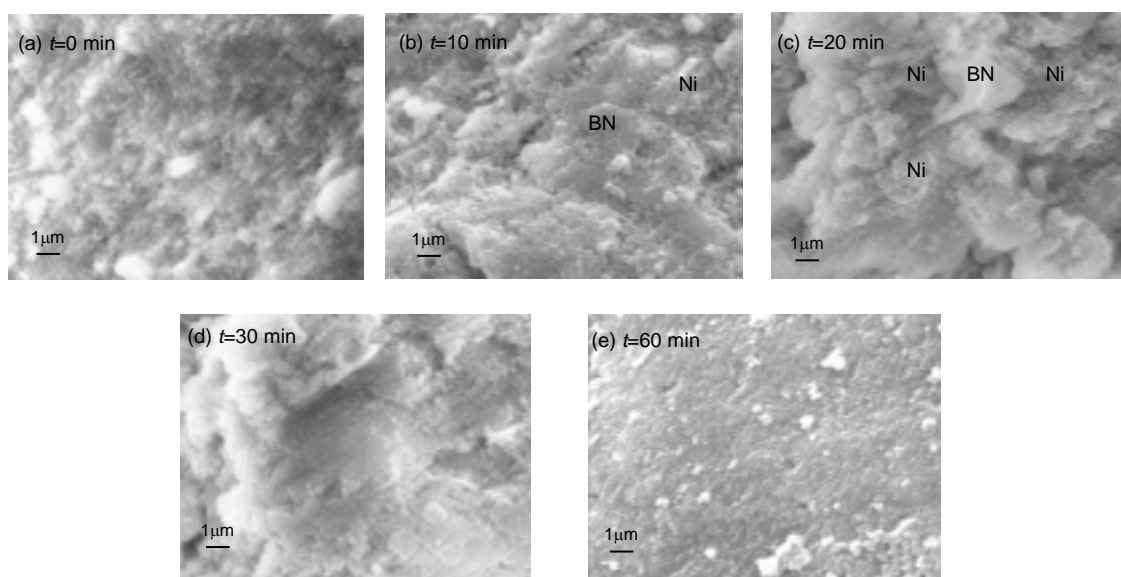


图 3 不同反应时间 Ni/BN 颗粒 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of Ni/BN particles at different reaction time (346 K, without surfactant)

表 1 EDS 分析结果 (346 K, 无表面活性剂)

Table 1 EDS analysis results (346 K, without surfactant)

Element	Fig.3(a)		Fig.3(b)		Fig.3(c)		Fig.3(d)		Fig.3(e)	
	Pd	Ni	Pd	Ni	Pd	Ni	Pd	Ni	Pd	Ni
X_{mol}	1.00	0.00	0.23	0.76	0.13	0.87	0.00	1.00	0.00	1.00

观测发现 0 min 样品颗粒为纯 BN[图 3(a)]. 因所用的能谱分析探测范围为 Na~U, 所以只检测出活化剂金属 Pd. 从 10 min 取的样可以看出, 沉积的金属 Ni 为较细小的微粒[图 3(b)]. 20 min 取的样观测发现, 金属 Ni 微粒分布增多, 而且金属 Ni 为小微粒团聚在 BN 表面的凹处[图 3(c)]. 当 30 min 取样时, 观测发现颗粒表面形貌均一[图 3(d)], EDS 分析表面为金属镍. 60 min 反应结束, 样品颗粒表面平整[图 3(e)], EDS 分析表明其为纯金属 Ni. 由表 1 可以看出, 随着取样时间的增加, 所检测到的金属镍的相对含量增高.

4 金属镍沉积的反应历程

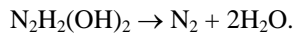
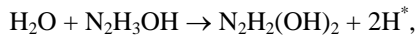
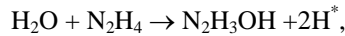
金属镍沉积反应的历程可分解为如下步骤：

(1) BN 颗粒表面的活化(预处理)：将 BN 颗粒在含 PdCl_2 的溶液中浸润，烘干。此时可认为，在宏观尺度上 BN 颗粒表面均匀地吸附了 Pd^{2+} 。

(2) BN 颗粒表面吸附的 Pd^{2+} 被还原为金属 Pd：由于 Pd^{2+} 的还原电位很高， $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd}$ ， $\varphi^0 = +0.83 \text{ V}^{[7]}$ ，当吸附 Pd^{2+} 的 BN 颗粒接触到镀液时，镀液中还原剂立即将 Pd^{2+} 还原。金属 Pd 的还原过程很快，处于局域化学平衡，故在整体反应进程中不是控速环节。

(3) 镀液体相内配合平衡^[7]： $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + n\text{NH}_3$ ， $n=1\sim 6$ 。

(4) 镀液体相内胂的分步氧化还原链式反应^[7]：



副反应： $2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$ 。

(5) Ni^{2+} 和 H^* 向 BN 颗粒表面传递。

(6) Ni^{2+} 和 H^* 在 BN 颗粒表面活性中心(Pd, Ni 表面)的吸附^[8]。

(7) 界面化学反应^[8]： $\text{Ni}_{\text{ad}}^{2+} + 2\text{H}_{\text{ad}}^* \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}_{\text{ad}}^+$ 。

(8) H_{ad}^+ 的解吸附： H^+ 向体相传递。

(9) 体相溶液中的离解平衡： $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ，与 H^+ 的吸收： $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。

根据上述反应历程，可以解释 Ni^{2+} 浓度与反应时间关系的实验曲线。在 BN 颗粒表面，反应开始的瞬间均匀吸附的 Pd^{2+} 被胂生成的 H^* 还原成 Pd 粒子，随后在 Pd 粒子表面吸附态的活性 H^* 与吸附态的 Ni^{2+} 发生反应，还原产物金属 Ni 沉积在以 Pd 粒子为核心的 BN 颗粒表面上。由于新生态的 Ni 与 Pd 有类似的性质，金属 Ni 的沉积为表面自催化过程，从而形成了以 Pd 粒子为活性中心的等效半球；随金属镍沉积量增加，活性催化表面积之和不断增加。当新生 Ni 全部覆盖 BN 颗粒时，反应界面达到最大，相应的反应速率也达到最大。继续反应沉积，溶液中金属镍的浓度逐渐降低，反应速率亦减小，直至 Ni^{2+} 几乎用尽，形成一层均匀的等厚镀层。这与 SEM 观测的结果一致。

5 结论

(1) 镍的沉积量随时间变化的动力学曲线呈现三段规律：前期孕育生核，反应与浓度无关，为零级反应；中期由于界面化学反应控速，为一级反应；后期近似受扩散控制。

(2) 体系中加入表面活性剂 SDS，降低了过程的活化能，提高了反应速率，反应动力学曲线仍服从三段规律。

(3) 对添加表面活性剂的沉积动力学曲线，计算了三段的反应速率常数和表观活化能，得到在研究的温度范围内(342~356 K)的反应速率经验表达式。

(4) 分析镍沉积过程的反应历程，进一步解释了金属镍沉积的动力学规律。

参考文献：

- [1] 李钊, 张登君, 李报厚, 等. 六方 BN 微颗粒表面化学镀镍 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(5): 425-430.
- [2] Levy D J. Thin Nickel Films by Hydrazine Autocatalytic Reduction [J]. Electrochem. Technol., 1963, 1: 38-42.
- [3] 梁焕珍, 孙京成, 黄建忠, 等. 高均匀性薄涂层复合粉末的研制—铜镍包钨粉末的制取 [J]. 化工冶金, 1984, 5(3): 18-24.
- [4] 柴立元, 钟海云, 闵小波. 化学共沉淀法制备纳米级 Ni/Cu 复合粉 [J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(5): 470-473.
- [5] 邵忠财, 田彦文, 翟玉春, 等. ZrO₂ 微粉表面化学镀镍动力学研究 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 397-402.
- [6] E , , , .
[J]. , 1975, 11(4): 505-506.
- [7] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 625.

Kinetics of Chemically Plating Nickel on the Surface of Hexagonal Boron Nitride Micro-particles

LI Fan, ZHAO Xiao-feng, ZHANG Deng-jun, LI Bao-hou, LUO Shi-min

(*Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: The kinetic research for hydrazine reduction chemical plating of nickel on the surface of hexagonal boron nitride particles with the average diameter of 104 μm has been carried out in this work. Effects of reaction temperature and addition of surfactant SDS on nickel deposition were studied and discussed. SEM morphology observed and EDS analysis at different depositing time verified the kinetics of nickel deposition.

Key words: kinetic; chemical plating nickel; boron nitride; micro-particles; surface morphology