

# $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 对铁电沉积过程的影响

田永常, 方小红, 潘秉锁, 杨凯华

(中国地质大学(武汉)工程学院, 武汉 430074)

**摘要:** **目的** 研究稳定剂  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  对铁电结晶过程的影响。**方法** 采用线性电位扫描伏安法、单电位阶跃计时电流法、电化学交流阻抗谱等技术, 研究含不同浓度  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的镀铁溶液中, 铁在玻碳电极上的电沉积行为。**结果** 随着  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度的增加, 铁沉积的阴极极化变小。在  $-1.225 \sim -1.300$  V 阶跃电位范围内, 铁在玻碳电极上的电结晶都遵循三维瞬时成核理论, 稳定剂浓度的变化不会改变其成核机理。随着  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度的增加, 晶核垂直生长速率和双电层电容明显增大, 溶液/电极界面电荷传递电阻显著降低, 而溶液电阻呈小幅度降低。**结论** 稳定剂  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的加入可促进  $\text{Fe}^{2+}$  的电沉积, 并提高晶核的垂直生长速率。

**关键词:** 铁电沉积; 稳定剂; 成核机理; 交流阻抗

**中图分类号:** TQ153.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2014)03-0054-05

## Effect of $\text{NH}_4\text{HF}_2$ on the Cathodic Process of Iron Electrodeposition

TIAN Yong-chang, FANG Xiao-hong, PAN Bing-suo, YANG Kai-hua

(Faculty of Engineering, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To understand the effect of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  on the cathodic process of iron electrodeposition. **Methods** Linear sweep voltammetry, single-potential step chronoamperometry and AC impedance spectroscopy were adopted to study the electrocrystallization of iron in plating solutions containing different concentrations of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . **Results** With the increase in the concentration of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , the cathodic polarization of iron electrodeposition was decreased; in the Step-potential range of  $-1.225 \sim -1.300$  V, the electrocrystallization of iron on glassy carbon electrode followed 3D instantaneous nucleation regardless of the concentration of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ; when the concentration of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  increased, the outward growth rate of crystal nucleus and the double layer capacitance were enhanced, however the charge transfer resistance of solution/cathode interface was obviously decreased and the solution resistance was slightly declined. **Conclusion** The addition of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  could accelerate the electrodeposition of iron and increase the outward growth rate of crystal.

**KEY WORDS:** iron electrodeposition; stabilizing agent; nucleation mechanism; AC impedance spectroscopy

镀铁技术主要用在机械零部件尺寸修复、电铸模具和制造铁箔等方面<sup>[1]</sup>。近年来,电镀铁的应用日益

收稿日期: 2013-12-15; 修订日期: 2014-01-08

Received: 2013-12-15; Revised: 2014-01-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(CUGL130211)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for National University, China University of Geosciences(Wuhan) (CUGL130211)

作者简介: 田永常(1973—), 男, 山东菏泽人, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为金刚石制品及电镀工艺。

Biography: TIAN Yong-chang(1973—), Male, from Heze, Shandong, Doctoral student, Associate researcher, Research focus: diamond product and electroplating technology.

广泛,已扩展到磁性镀层<sup>[2]</sup>、纳米镀铁层<sup>[3-4]</sup>、功能复合镀层<sup>[5-6]</sup>等领域。国内外学者进行了许多相关研究,如:邓亚峰<sup>[7]</sup>研究了制备铁聚变内爆靶腔的化学镀和电镀工艺;王洺浩等<sup>[8]</sup>研究了以氨基磺酸亚铁体系镀铁取代镀镍作为铝件表面处理中间层的优化工艺;Abd El Meguid<sup>[9]</sup>通过分析镀层的形貌和相组成,对铜基体在含葡萄糖酸钠的硫酸盐体系中电沉积铁进行了工艺优化;E. Jartych 等人<sup>[10-11]</sup>对磁性薄铁镀层展开了一系列研究,主要侧重于电镀工艺参数对镀层表面粗糙度和磁性能的影响。目前关于镀铁的研究大多集中在电镀工艺参数及配方对镀铁层性能和组织结构的影响上,在铁沉积机理方面,除了 Darko G 等人<sup>[12]</sup>对硫酸盐体系和氯盐体系中铁的电沉积机理进行了研究外,暂未见其它报道。相比于电镀铁的应用和制备工艺研究,沉积机理的研究明显滞后。

为了保持镀铁液的稳定性,通常需加入稳定剂,以减缓  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化速度,并使氧化生成的  $\text{Fe}^{3+}$  保持稳定状态。 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  是一种有效的稳定剂,并能降低镀层的内应力。镀铁液中加入  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  后,电离出的  $\text{F}^-$  可与  $\text{Fe}^{3+}$  络合,避免  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀的形成。为了解  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  对铁电结晶过程的影响,文中采用线性电位扫描伏安法、单电位阶跃法和电化学交流阻抗谱技术,研究了在含有不同浓度  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的镀液中铁电沉积的阴极过程和成核机理。

# 1 实验

基础镀铁液配方如下:200 g/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 20 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 50 g/L  $\text{MnCl}_2$ 。以稳定剂  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量为变量进行四水平单因素实验,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量分别为 5, 10, 15, 20 g/L。pH 值为 3.0, 温度为 30 ℃。由于在本研究的镀液酸度和温度条件下,基础镀液中难以沉积出合格的镀层,故没有在基础镀液中进行相关测试分析。

电化学分析系统为 LK2005 型微机电化学工作站(天津兰立科公司)。采用三电极体系:工作电极是用聚四氟乙烯镶嵌的玻碳电极( $\phi 3\text{ mm}$ );辅助电极为 213 型铂电极;参比电极为 217 型饱和甘汞电极。每次实验开始之前,均对玻碳电极进行处理,方法为:抛光布抛光工作面至镜面(采用粒径 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末)→清水冲洗→1 : 1 硝酸中超声波化学浸蚀 3 min→清水清洗→无水乙醇中超声波除油 2 min→蒸馏水淋洗<sup>[13]</sup>。线性扫描电位范围为 -0.4 ~ -1.3 V,

扫描速度为 20 mV/s。单电位阶跃计时电流实验的初始电位均设为 -0.3 V,阶跃电位分别为 -1.225, -1.250, -1.275, -1.300 V,采样时间间隔 0.01 s,采样点数共 2000 点。电化学交流阻抗谱实验电位为 -0.83 V,交流幅值为 25 mV,交流频率按对数分布,范围为 0.2 ~ 5000 Hz。

# 2 结果与讨论

## 2.1 线性扫描伏安法

在不同  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度的镀铁溶液中,铁在玻碳电极上沉积的阴极极化曲线见图 1。由图 1 可知,随着  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的增加,阴极极化曲线明显左移,当含量达到 15 g/L 后,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  添加量对阴极极化的影响不再明显。在镀液 pH=3.0 的条件下,由  $\text{Fe}^{2+}$  氧化生成的  $\text{Fe}^{3+}$  会水解形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体具有强的吸附性能,会吸附带正电荷的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  等离子而带正电荷,在电场力的作用下,它们到达阴极表面,使得电极/溶液界面中紧密层和分散层交界面的平均电位  $\psi_1$  变正,从而阻碍  $\text{Fe}^{2+}$  在阴极进行还原反应,导致反应所需过电位增大。随着  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  添加量的增加,更多  $\text{Fe}^{3+}$  被  $\text{F}^-$  络合,从而降低了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体在电极表面的浓度,  $\psi_1$  变负,这有利于  $\text{Fe}^{2+}$  的还原反应,从而可降低阴极极化。铁沉积过电位的降低对于减少析氢反应有积极作用。

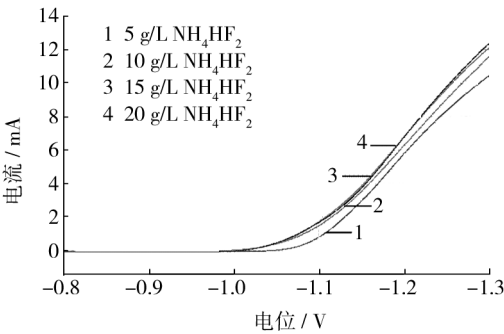


图 1 阴极极化曲线

Fig. 1 Cathodic polarization curves

## 2.2 单电位阶跃计时电流法

单电位阶跃计时电流法是研究晶核形成和生长的最常用方法,具体为:使研究电极的电位从无电化学反应发生的初始电位阶跃到某一电位,分析电流随时间的变化规律,得出电结晶成核动力学和晶核生长过程的一些信息。图 2 为在不同  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度的镀

液中,铁在玻碳电极上恒电位沉积的电流-时间暂态曲线。从图 2 可以看出,这些阶跃曲线具有共同特征:随着时间的推移,由于电结晶晶核的形成与新相的生成,阴极电流逐渐增大,此过程为电化学步骤控制;随后电流达到最大值  $I_m$  并开始衰减,最终趋于一稳定值,电极过程进入反应物扩散控制阶段。可见,在各种  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度条件下,铁的电结晶都经历了成核过程。另外,随着阶跃电位的负向增大,电流峰值  $I_m$  增大,并且对应该峰值出现的时间  $t_m$  逐渐变短。

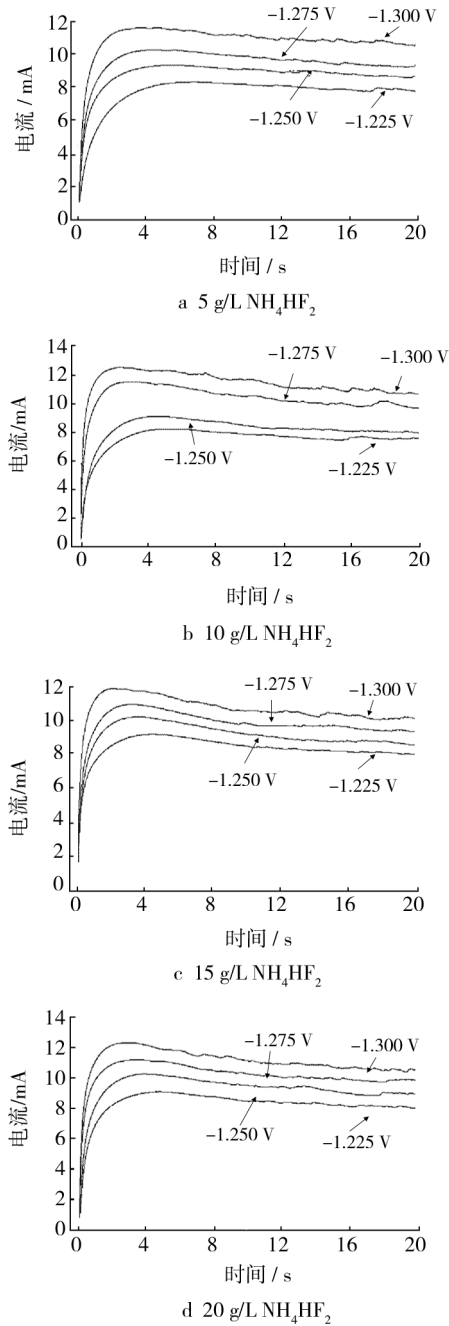


图 2 铁电结晶的单电位阶跃电流-时间暂态曲线

Fig. 2 Potentiostatic current-time transients for the nucleation and growth of iron

单电位阶跃暂态曲线的不同形状反映了电结晶的不同成核机理。通过对这些暂态曲线的定量处理,可以获得反映电结晶过程动力学的一些参数。根据电结晶过程中稳定生长晶核数目是否随时间变化,可将成核过程分为连续成核和瞬时成核两种极限类型<sup>[14]</sup>。晶核的生长一般有二维圆盘状、三维圆锥形或半球状晶核等生长模式。笔者采用被普遍认可的Scharifker 等建立的三维半球形成核模型<sup>[15]</sup>,根据生长模式推导出电流-时间关系的无因次曲线方程,将试验曲线以无量纲  $I^2/I_m^2$  对  $t/t_m$  作图,并分别与代表三维瞬时成核的公式(1)和三维连续成核的公式(2)的理论值进行比较,将成核类型进行分类。

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

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

将图 2a 和 d 中 -1.250 V 的阶跃曲线数据按上述方法绘成无因次曲线,如图 3 所示。其它  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度条件下,各阶跃电位的无因次曲线与图 3 类似,不再罗列。可见在所测试的电位范围内,在电流峰值到达之前(即  $t/t_m \leq 1$ ),铁电沉积的实验数据和三维瞬时成核模型的理论数据吻合良好,因此不管镀液中  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  浓度的高低,铁的电沉积都遵循三维瞬时成核机理。

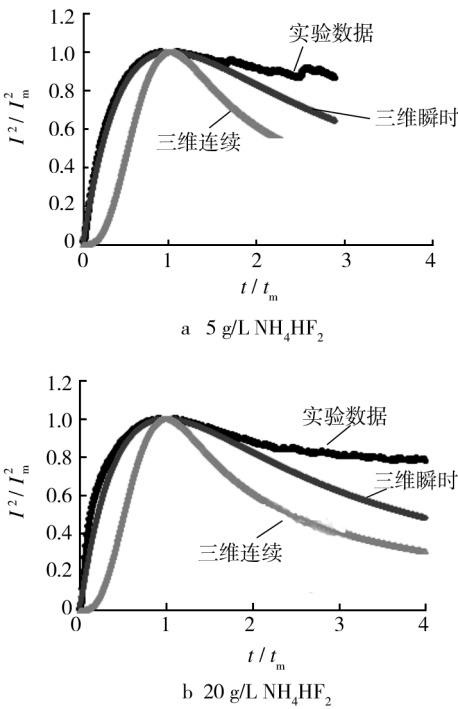


图 3 铁在玻碳电极上电沉积的电流-时间无因次曲线  
Fig. 3 Normalized potentiostatic transients of Fe electrodeposition

阶跃时间较长,暂态电流达到最大值时,有:

$$I_m = nFk'S \tag{3}$$

式中:  $I_m$  为最大电流, A;  $F = 96\,500\text{ C/mol}$ , 为法拉第常数;  $n$  为反应电荷数;  $k'$  为垂直于基体表面方向的生长速率,  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  $S$  为阴极施镀面积,  $\text{cm}^2$ 。确定成核机理后,对图 2 中的实验数据按公式(3)进行计算,可以得到成核过程中晶核的垂直生长速率,如图 4 所示。从图 4 可见,随着阶跃电位的负移或镀液中稳定剂  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的增加,晶核垂直生长速率  $k'$  逐渐增大。例如在  $-1.225\text{ V}$  电位下,含  $5\text{ g/L}$   $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的镀液中铁沉积的  $k'$  为  $6.14 \times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量增加到  $20\text{ g/L}$  时,  $k'$  增大到  $6.89 \times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。根据 Panganov 等提出的“内应力的热力学理论”及一般镀铁层存在较大拉应力的事实,晶核垂直生长速率的提高有利于降低镀层的内应力。这与添加  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  后,镀铁层内应力降低且裂纹减少的结果相吻合。

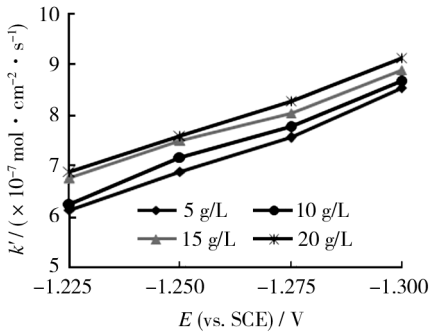


图 4 铁沉积晶核垂直生长速率的变化趋势

Fig.4 Variation trends in outward growth rate of crystal of Fe electrodeposition

2.3 交流阻抗谱

图 5 是不同  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量镀液中铁沉积的交流阻抗复平面图。所获得的阻抗图形状相似,均是仅在第一象限出现了一段由电荷传递电阻  $R_{ct}$  和双电层电容构成的容抗弧,类似于溶液阻抗不能忽略时电化学极化控制的 Nyquist 图<sup>[16]</sup>。这表明在  $-0.830\text{ V}$  的电极电位下,该镀液体系中的铁沉积都是由电荷转移步骤控制的电极反应。从图 5 还可以看出,随着镀液中稳定剂  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的增加,阻抗圆弧半径逐渐减小,稳定剂含量达到  $15\text{ g/L}$  后,阻抗图谱再无明显变化,这与极化曲线变化趋势一致。

采用交流阻抗谱处理软件 Zsimpwin,根据等效电路  $R_{sol}(C_{dl}R_{ct})$  对 Nyquist 曲线进行拟合,计算出的电极/溶液界面电化学参数见表 1。可见随着  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

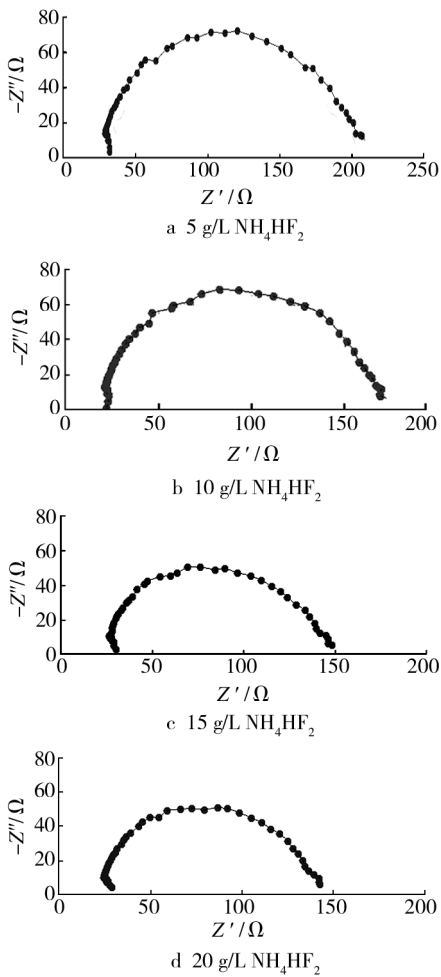


图 5 交流阻抗谱

Fig.5 AC impedance spectroscopy

含量的增加,  $R_{ct}$  显著降低。含  $5\text{ g/L}$   $\text{NH}_4\text{HF}_2$  溶液中的  $R_{ct}$  为  $160.9\text{ }\Omega$ , 而含  $20\text{ g/L}$   $\text{NH}_4\text{HF}_2$  溶液中的  $R_{ct}$  为  $109.9\text{ }\Omega$ , 降幅达  $31.9\%$ 。这与前面阴极电化学极化减小的实验结果相吻合,即  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的添加有利于  $\text{Fe}^{2+}$  的析出。此外,随着  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的增加,溶液电阻  $R_{sol}$  呈小幅度降低趋势,这可能是  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  增强了溶液导电性,但由于  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  与基础镀液主盐相比,浓度较低,因此溶液电阻降低幅度不大。另外,加入

表 1  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  对界面电化学参数的影响

Tab.1 Effects of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  on interfacial electrochemical parameters

$\text{NH}_4\text{HF}_2$ 含量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_{sol}/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$C_{dl}/\mu\text{F}$
5	31.48	160.9	31.0
10	28.74	142.1	39.9
15	27.85	111.2	47.2
20	26.06	109.9	47.1



$\text{NH}_4\text{HF}_2$  后, 双电层电容  $C_{dl}$  明显增大, 如  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量从 5 g/L 增加至 15 g/L 后,  $C_{dl}$  从 31.0  $\mu\text{F}$  提高到 47.2  $\mu\text{F}$ , 增幅达到 50%。电容增大可能与双电层中  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  浓度的下降有关。

### 3 结论

1) 随着镀铁溶液中  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的升高, 铁沉积的阴极极化降低, 有利于  $\text{Fe}^{2+}$  的还原。

2) 在本实验镀液体系中, 无论  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的高低, 铁在玻碳电极上的电结晶都遵循三维瞬时成核机理。随着镀液中  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量的增加, 晶核垂直生长速率明显增大。

3)  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  含量升高使铁沉积的 Nyquist 图圆弧半径减小, 通过计算可知, 电荷传递电阻显著降低, 溶液电阻略有降低, 而双电层电容  $C_{dl}$  明显增大。

### 参考文献

- [1] 李明. 氨基磺酸盐镀铁工艺的研究[J]. 表面技术, 1990, 19(6): 1—6.  
LI Ming. Research on the Process of Iron Plating by Amino-sulfonate[J]. Surface Technology, 1990, 19(6): 1—6.
- [2] FU Jun-li, GAO Da-qiang, YAN Xu. The Influences of Electrodeposited Temperature on the Morphology and Magnetic Properties of Fe/Fe-dimethylsulfoxide Nanocables[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 5464—5468.
- [3] DOBREV D, VETTER J, ANGERT N. Growth of Iron Single Crystals in the Etched Ion Tracks of Polymer Foils[J]. Applied Physics A, 2001, 72: 729—733.
- [4] 张浩. 电沉积纳米铁层的制备和性能研究[D]. 南京: 河海大学, 2007.  
ZHANG Hao. Study on Preparation and Character of Nano-iron Coating by Electrodeposition[D]. Nanjing: Hohai University, 2007.
- [5] 田永常, 杨展. 直流电镀铁基胎体性能及其金刚石钻头研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2009(3): 24—27.  
TIAN Yong-chang, YANG Zhan. Iron Based Matrix Performances and DC-electroplated Diamond Bit[J]. Diamond and Abrasive Engineering, 2009(3): 24—27.
- [6] 田华. 电镀铁及 Fe-SiC 复合电镀工艺的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2006.  
TIAN Hua. Study on Iron Electroplating and Fe-SiC Composite Electroplating Techniques[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2006.
- [7] 邓亚峰. 化学镀和电镀铁工艺的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2011.  
DENG Ya-feng. Study on Electroless and Electroplating Iron Technique[D]. Chengdu: University of Electronics Science and Technology of China, 2011.
- [8] 王洛浩, 周超亮, 谢磊. 铝上氨基磺酸盐镀铁取代镍中间层的工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 100—104.  
WANG Ming-hao, ZHOU Chao-liang, XIE Lei. Study on Sulphamate Iron Plating on Aluminum Substrate as Nickel Substitute[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 100—104.
- [9] ABD EL MEGUID E A, ABD EL REHIM S S, MOUSTAFA E M. Electroplating of Iron from Alkaline Gluconate Baths[J]. Thin Solid Films, 2003, 443(1/2): 53—59.
- [10] JARTYCH E, CHOCYK D, BUDZYNSKI M. Surface Morphology and Local Magnetic Properties of Electrodeposited Thin Iron Layers[J]. Applied Surface Science, 2001, 180(3/4): 246—254.
- [11] JARTYCH E, JALOCZOWSKI M, BUDZYNSKI M. Influence of the Electrodeposition Parameters on Surface Morphology and Local Magnetic Properties of Thin Iron Layers[J]. Applied Surface Science, 2002, 193(1—4): 210—216.
- [12] DARKO G, BATRIC P. Nucleation Mechanisms on Vitreous Carbon During Electrodeposition from Sulfate and Chloride Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005(50): 4405—4418.
- [13] 潘秉锁, 方小红, 黄志强. 铈离子对镍电结晶过程的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 23—25.  
PAN Bing-suo, FANG Xiao-hong, HUANG Zhi-qiang. Effects of Cerium Ions on the Electrocrystallization of Nickel[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 23—25.
- [14] PALOMARPARDAVE M, RAMIREZ M T, GONZALEZ I. Silver Electrocrystallization on Vitreous Carbon from Ammonium Hydroxide Solutions[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1551.
- [15] SCHARIFLKER B, HILLS G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleations[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879—889.
- [16] KATSUYOSHI K, ATSUSHI C, NAOKI M. Effects of Ultrasound on Both Electrolytic and Electroless Nickel Depositions[J]. Ultrasonics, 2000, 38(1—8): 676—681.