

# $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子对 Co-Ni 合金异常共沉积电化学行为的影响\*

武刚 李宁<sup>1</sup> 周德瑞<sup>1</sup> 徐柏庆

(清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084;

<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘要** 为了研究在电化学复合共沉积过程中, 惰性纳米粒子和金属离子、电极表面的相互作用, 以及由此产生的对合金电化学共沉积行为的影响. 本文从两个吸附过程出发: 电解液中的金属离子和 H<sup>+</sup> 在纳米粒子表面的吸附, 纳米粒子迁移到阴极表面, 在电极表面的吸附. 采用 Zeta 电势和稳态极化以及电化学交流阻抗(EIS)研究了纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子和电解液中的金属离子, 和电极表面的相互作用, 进而分析了纳米粒子对 Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 还原沉积的影响规律. 通过对阻抗数据的拟合, 讨论了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子对等效电路中各物理参数的影响. 在 H<sup>+</sup> 和不同金属离子在纳米粒子上发生竞争吸附的基础上, 提出了纳米粒子和合金共沉积的可能反应历程.

**关键词:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子, Zeta 电势, EIS, 异常共沉积, Co-Ni 合金

**中图分类号:** O646, TG174.44

通过电化学方法将纳米级的惰性固体粒子共沉积在金属镀层中, 被认为是制备纳米复合材料的一个重要手段<sup>[1-2]</sup>. 纳米材料与电沉积技术相结合, 已制备出了具有优越电磁、机械、催化以及光学性能的表面纳米膜层<sup>[3-5]</sup>. 然而, 由于纳米粒子具有丰富的比表面积, 电解液中纳米粒子和离子, 以及纳米粒子和电极表面的相互作用却不甚清楚. 本文考虑到在复合共沉积制备纳米材料的过程中, 涉及到两个吸附过程: 电解液中的 H<sup>+</sup> 和金属离子在纳米粒子表面的吸附; 以及纳米粒子迁移到阴极表面, 在电极表面的吸附. 其中, 离子在粒子表面的吸附决定了纳米粒子在电解液中的电动现象. 通过 Zeta 电势的测定可以表征纳米粒子表面的荷电状况<sup>[6]</sup>, 从而研究 H<sup>+</sup> 和金属离子在纳米粒子表面的吸附. 对于粒子在电极表面的吸附, 可从粒子在电极表面的受力状态出发, 用吸附强度来表征粒子和电极之间力的作用. 只有当粒子的吸附强度大于临界吸附强度时, 粒子才能发生有效吸附, 嵌入到沉积层中<sup>[7]</sup>. 特别是对于微米级的大粒子, 流体动力学方面的惯性力和切向力起主导作用, 而对于纳米级的小粒子, 则是胶体尺度的各种力包括范德华力、静电力以及粒子的亲水性和疏水性的相互作用

力起主要作用<sup>[8]</sup>.

同时考虑到 Co-Ni 基复合镀层具有良好的磁性、高温、力学以及电催化性能<sup>[9-11]</sup>. 然而, 当加入纳米粒子通过复合共沉积技术制备复合材料时, 惰性纳米粒子和金属离子以及电极表面的相互作用对合金共沉积电化学行为的影响却很少有人研究. 本文通过 Zeta 电势研究了在氨基磺酸盐电解液中 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 金属离子和 H<sup>+</sup> 在纳米  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面的吸附, 并且利用电化学阻抗谱(EIS)等电化学方法, 研究了纳米粒子和电极表面的相互作用, 通过阻抗谱等效电路的拟合, 分析了纳米粒子对 Co-Ni 合金共沉积电化学行为的影响规律, 提出了可能的反应历程.

## 1 实验方法

### 1.1 Zeta 电势的测试

为了确定 H<sup>+</sup> 在粒子表面的吸附, 在 0.001 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaCl 支持电解质中, 在 25 °C 下, 加入适量平均粒径为 50 nm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子(CH Instruments, Inc.), 并使用 30 min 超声波分散来阻滞粒子在电解液中的团聚, 通过 HNH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节不同 pH 值, 采用 MALVERN Zetasizer 3000HSA

2004-03-29 收到初稿 2004-06-03 收到修改稿. 联系人: 武刚 (E-mail: bqxu@mail. tsinghua. edu. cn; Tel: 010-62795834).

(G2000026408)资助项目

刚 (E-mail: wugang@mail. tsinghua. edu. cn; Tel: 010-62795834);

\* 中国博士后科学基金(20040350300)和国家重点基础研究发展规划

Zeta 电势测定仪测定不同 pH 值下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 Zeta 电势.

在 pH=4.0 溶液中,研究了不同  $\text{Co}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 浓度(以  $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的形式添加)电解液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的 Zeta 电势. 为了进一步研究在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子与 Co-Ni 合金的共沉积过程中,  $\text{Co}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 同时在纳米粒子表面的竞争吸附,在金属离子总浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和 pH=4.0 的条件下,在含有不同金属离子浓度比  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  (1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1) 的电解液中,测试了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的 Zeta 电势. 并在上述电解液中研究了复合电沉积过程中的电流效率,其中电流效率采用铜库仑计和称重法计算.

## 1.2 电化学测试

电化学测试均采用三电极体系,利用 EG&G 273 PARC 综合电化学测试仪和计算机联机测定. 工作电极为 EG&G 636 旋转圆盘电极(直径为 4 mm 的 Pt 片嵌入在直径为 12 mm 的 PTFE 圆柱中),电极转速选定为 300 rpm,选用大面积的 Pt 片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.

阴极极化曲线的扫描速率为  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 电化学交流阻抗测试(EIS)采用 Schlumberger Si 1255 频率分析仪,振幅为 5 mV,交流频率范围为 10 kHz ~ 0.01 Hz,阴极沉积电势为  $-0.75 \text{ V}$ ,EIS 以复平面图(Nyquist)的形式记录. 在稳态极化和 EIS 测试中,不同浓度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子添加到含有不同  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  (1/5 和 5/1) 的电解液中. 溶液 pH=4.0,温度为  $60^\circ\text{C}$ . 并根据阻抗测试结果补偿

了溶液电阻压降.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的 Zeta 电势和阴极电流效率

图 1 为  $25^\circ\text{C}$  下,不同 pH 值溶液中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 Zeta 电势. 从图中看出,随着溶液 pH 值的降低,粒子的 Zeta 电势不断增加,这表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面吸附着大量的氢离子,粒子表面的正电荷密度增强. 当 Zeta 电势等于零时所对应的 pH 值为 8.2,即为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子在该电解液体系中的等电点 I. E. P (isoelectric point).

在 pH=4.0 时,溶液中  $\text{Co}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 浓度对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子 Zeta 电势的影响如图 2 所示. 结果表明,随着金属离子浓度的增加,Zeta 电势急剧升高,当  $\text{Co}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 的浓度分别达到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,Zeta 电势才逐渐趋于稳定. 原因可能是,一开始随着金属离子浓度的增加,金属离子在纳米粒子上的吸附速率很快,并且很快达到了饱和吸附,此时即使金属离子浓度进一步增加,Zeta 电势的数值也基本保持不变. 并且,相对于  $\text{Ni}^{2+}$ ,在相同的金属离子浓度下, $\text{Co}^{2+}$ 的存在使得纳米粒子具有更正的 Zeta 电势. 这说明  $\text{Co}^{2+}$ 较  $\text{Ni}^{2+}$ 更易于吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面,增加其表面的正电荷密度.

为了进一步研究  $\text{Co}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 同时在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面的竞争吸附,在金属离子总浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和 pH=4.0 的条件下,测试了含有不同

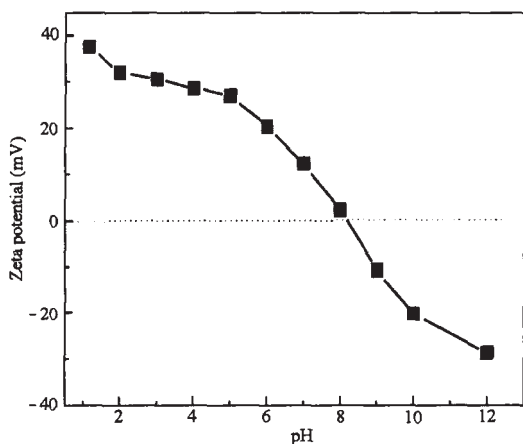


图 1 pH 值对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子 Zeta 电势的影响

Fig. 1 Zeta potential of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl supporting electrolyte at different pH

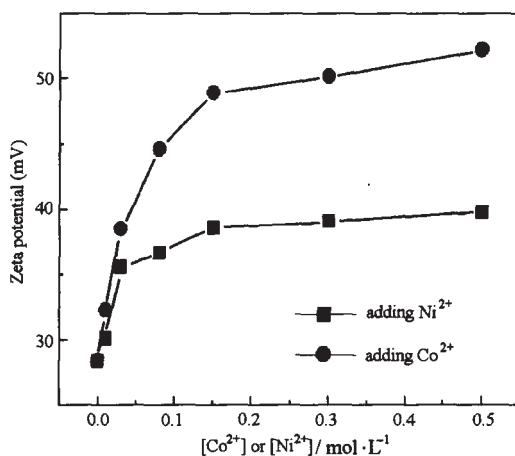


图 2  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在含有不同金属离子浓度的电解质中的 Zeta 电势

Fig. 2 Zeta potential of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in electrolytes containing different metal ion concentrations

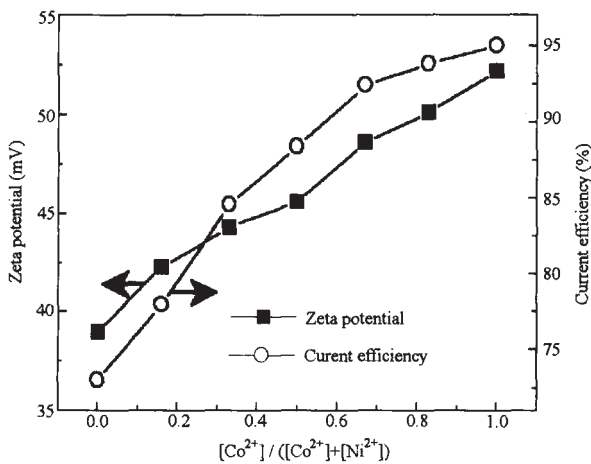


图3 不同 $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子Zeta电势和电流效率的影响

Fig. 3 Zeta potential of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and current efficiency from the codeposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with Co-Ni alloys in electrolytes containing different  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  ratios

$[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比(1/5、1/2、1/1、2/1、5/1)的电解液中纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的Zeta电势,结果如图3所示.随着溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度的增加, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的Zeta电势逐渐变正.从图2、3中Zeta电势实验结果表明, $\text{Co}^{2+}$ 相对于 $\text{Ni}^{2+}$ 更加容易吸附于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面,增加粒子表面的正电荷,增强了粒子在阴极表面的吸附,促进了沉积层中粒子的嵌入量.这和我们以前的实验结果相一致<sup>[11]</sup>.

在具有不同 $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比的电解液中加入 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子,复合电沉积时的阴极电流效率也如图3所示.结果表明,溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 浓度

越高,电流效率越高,这可能是由于 $\text{Co}^{2+}$ 取代了 $\text{H}^+$ 在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面的吸附,减少了 $\text{H}^+$ 的放电,提高了共沉积的电流效率.

## 2.2 $\text{Co-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的阴极极化行为

$\text{Co-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的复合电沉积过程中,由于金属离子和 $\text{H}^+$ 在纳米粒子表面的吸附,以及粒子在电极表面的吸附,均会影响Co-Ni合金共沉积的 electrochemical process.因此我们研究了不同 $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比(1/5和5/1)的电解液中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子含量对Co-Ni合金电沉积阴极行为的影响.

图4(a)是在高 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度的电解液中( $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=1/5$ ), $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与Co-Ni合金共沉积的阴极极化曲线.曲线表明有两个连续的还原反应,即 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 还原生成Co-Ni合金和 $\text{H}^+$ 放电生成 $\text{H}_2$ .并且在高 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度的电解液中,随着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子浓度的增加,还原电势不断向负偏移,阴极极化逐渐增大.这是由于在纳米粒子上, $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附相对较弱,因此在电沉积的过程中 $\text{Ni}^{2+}$ 和粒子之间的作用较弱,纳米粒子在电极表面的吸附屏蔽了 $\text{Ni}^{2+}$ 的放电活性点,减小了反应面积,因此,在极化曲线中要产生相同的表观电流密度,则需极化到较低的电势,即增大了电化学极化<sup>[8]</sup>.同时极化曲线的斜率没有改变,这表明纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的吸附没有改变还原反应的动力学历程.

对于高 $\text{Co}^{2+}$ 浓度的电解液( $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=5/1$ ),随着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子浓度的增加,阴极极化却逐渐减小,还原电势向正偏移,阴极电流密度逐渐增加.当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子浓度为 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电势向正移动了140 mV,情况和高 $\text{Ni}^{2+}$ 电解液的正好相

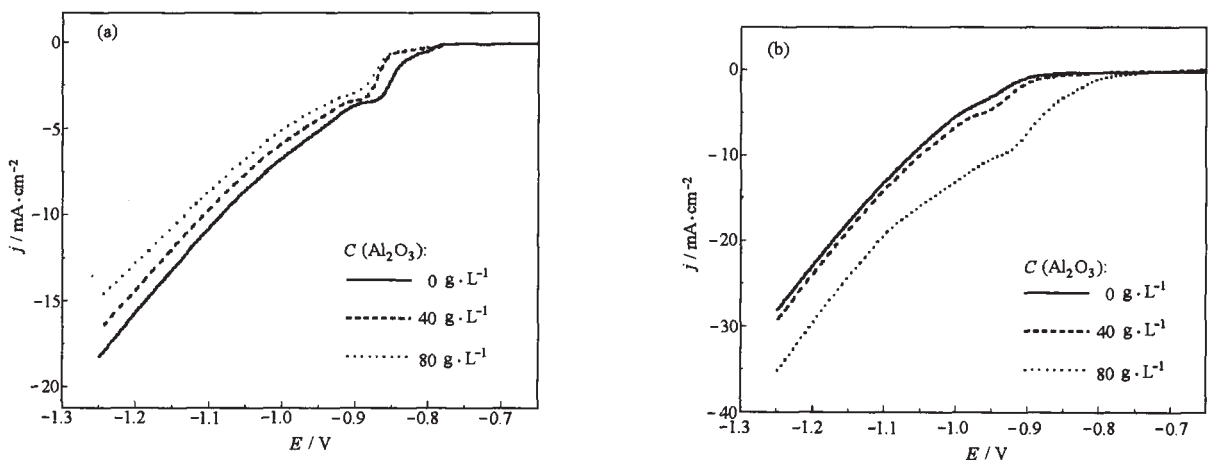


图4 电解液中 $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=1/5$ (a)和 $5/1$ (b)时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子浓度对共沉积阴极极化行为的影响

Fig. 4 Cathodic polarization curves for codeposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Ni}$  from sulfamate electrolytes with  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=1/5$ (a) and  $5/1$ (b)

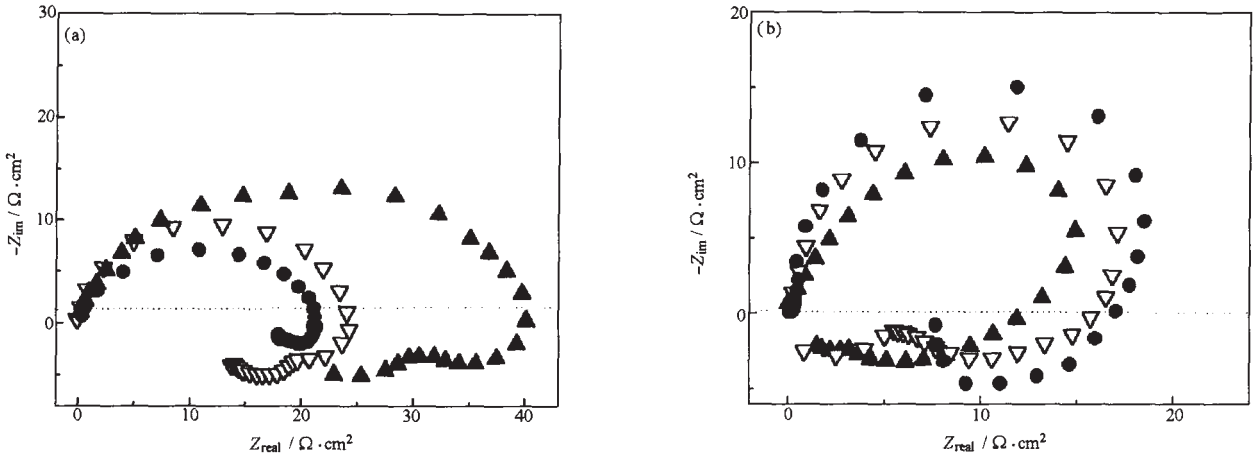


图 5 电解液中 $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 1/5$ (a)和 $5/1$ (b)时,不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子浓度对共沉积 EIS 行为的影响

Fig. 5 EIS for codeposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles with Co-Ni alloys from sulfamate electrolytes with  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 1/5$  (a) and  $5/1$  (b) at different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particle concentration

$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ : (●)  $0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , (▽)  $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (▲)  $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

反,如图 4(b)所示. 从 Zeta 电势的测定可知,复合电沉积中惰性纳米粒子的这种去极化效应可能是由于  $\text{Co}^{2+}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面的吸附,增强了粒子的电泳效应,使得  $\text{Co}^{2+}$  在扩散层内扩散速度加快. 并且,还原电势的正移也可能是由于大量的  $\text{Co}^{2+}$  吸附在纳米粒子表面,同时粒子又吸附于电极表面,增加了反应的活性面积. 我们以前关于镀层表面微观结构的研究表明<sup>[11]</sup>,对于高 Ni 的 Co-Ni 合金镀层,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的加入导致了晶粒的细化,而对于高 Co 镀层,粒子的加入则导致晶粒变得粗大,这和上述的极化曲线结果相一致,即在高  $\text{Ni}^{2+}$  电解液中由于粒子的加入抑制了金属的沉积,增加了电化学极化,导致了细晶的生成,而在高  $\text{Co}^{2+}$  电解液中,粒子活化了  $\text{Co}^{2+}$  的沉积,降低了电化学极化,生成了粗大的结晶.

### 2.3 Co-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的电化学阻抗谱(EIS)

EIS 测试可以通过对不同时间常数的分析,把电化学反应分离为一系列单元反应,从而确定电化学反应的动力学机理. 在 EIS 测试中,不同浓度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子添加到不同的  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  ( $1/5$  和  $5/1$ ) 电解液中, EIS 以复平面图(Nyquist)的形式记录,如图 5 所示.

从图 5(a)和 5(b)中可看出一个共同点:在没有添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子前,不同  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  ( $1/5$  和  $5/1$ ) 电解液的 EIS 复平面图中,高频区和低频区均分别呈现出一个容抗弧和一个感抗弧;但添加了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子以后,在低频区则出现了另外一个

感抗弧. 高频区出现的容抗弧可解释为双层电容和电荷传递电阻构成的并联元件所导致,而低频区出现的感抗弧是由覆盖在电极表面物种的吸脱附过程所产生的. EIS 研究表明,无论  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子的添加与否,Co-Ni 合金的电沉积过程是个多步骤的过程,对于多步骤反应的 EIS 行为,一般来说,高频区主要体现的是较快的电荷传递反应,而在低频区表现的则是在电解液和电极界面上一些吸附物质对反应的影响因素,以容抗或感抗的形式表现出来<sup>[12]</sup>.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子在沉积层中的含量与电解液中粒子浓度的关系符合 Langmuir 吸附等温曲线的实验结果表明<sup>[11]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的共沉积过程是基于吸附的作用. 因此在低频区产生的第二个感抗弧是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子在电极表面的吸脱附过程,改变了电极反应的阻抗,影响了电化学共沉积的 EIS 行为.

因此可通过图 6 所示的 Armstrong 等效电路来

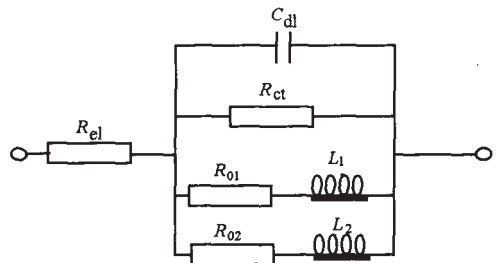


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Co-Ni 合金复合共沉积的 EIS 等效电路

Fig. 6 Electrical equivalent circuit used for simulating the impedance spectra for codeposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with Co-Ni alloys



表 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co-Ni 合金复合共沉积的 EIS 的拟合参数Table 1 Simulating parameters of the equivalent for the codeposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Co-Ni alloys

Electrolytes [Co <sup>2+</sup> ]/[Ni <sup>2+</sup> ]	C(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) g · L <sup>-1</sup>	R <sub>ct</sub> Ω · cm <sup>2</sup>	C <sub>dl</sub> μF · cm <sup>-2</sup>	L <sub>1</sub> H · cm <sup>2</sup>	R <sub>01</sub> Ω · cm <sup>2</sup>	L <sub>2</sub> H · cm <sup>2</sup>	R <sub>02</sub> Ω · cm <sup>2</sup>
	0	21.5	100.3	2.8	4.8	-	-
1/5	40	24.8	78.5	3.7	8.1	0.32	13.6
	80	41.2	69.1	4.3	11.7	0.48	16.2
	0	18.5	90.2	5.8	10.1	-	-
5/1	40	16.8	61.0	8.7	13.2	0.41	7.8
	80	13.2	43.2	9.8	16.7	0.56	18.5

模拟 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子和 Co-Ni 合金共沉积的 EIS 行为, 同时为了简化拟合过程, 忽略了由于电极表面的微观不均匀所导致的弥散效应, 用双层电容代替常相位角元件(CPE), Faraday 阻抗 Z<sub>F</sub>, 可用式(1)表示<sup>[13]</sup>:

$$Z_F = \left[ \frac{1}{R_{ct}} + \frac{R_{01} + R_{02} + j\omega(L_1 + L_2)}{R_{01}R_{02} - \omega^2 L_1 L_2 + j\omega(R_{01}L_2 + R_{02}L_1)} \right]^{-1} \quad (1)$$

在等效电路中 R<sub>ct</sub> 表示溶液电阻, R<sub>ct</sub> 为电荷传递电阻, C<sub>dl</sub> 为双层电容, L<sub>1</sub> 和 R<sub>01</sub> 表示反应中间产物吸附所导致的等效电感和等效电阻, L<sub>2</sub> 和 R<sub>02</sub> 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子在电极表面吸脱附所导致的等效电感和等效电阻. 等效电路中的各元件对于不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子添加量的非线性最小二乘拟合(CNLLS)结果如表 1 所示. 电荷传递电阻 R<sub>ct</sub> 的大小可以用来表征电极反应的难易程度. 表 1 拟合结果表明在高 Ni<sup>2+</sup> 浓度的电解液中([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 1/5), 电荷传递电阻 R<sub>ct</sub> 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子浓度的增加而增大. 但是相反的结果却在高 Co<sup>2+</sup> 浓度的电解液中([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 5:1)得到, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的添加却导致了共沉积过程中电荷传递电阻的减小, 活化了 Co<sup>2+</sup> 的还原. 这和阴极极化曲线结果是一致的.

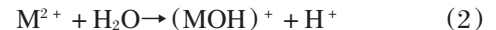
同时, 从拟合数据可知, 在高 Co<sup>2+</sup> 浓度电解液([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 5/1)中得到的 L<sub>1</sub> 大于高 Ni<sup>2+</sup> 浓度电解液([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 1/5)中得到的. 这可能是由于 Co<sup>2+</sup> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子表面强烈的吸附作用, 生成了吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子表面的反应中间产物 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Co<sub>ads</sub><sup>+</sup>, 并同时吸附在电极表面, 因此导致了较大的感抗. 对于由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子在电极表面的吸脱附而产生的等效电感 L<sub>2</sub>, 随着粒子浓度的增加而增大. 并且在高 Co<sup>2+</sup> 浓度电解液([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 5/1)中, 由于大量 Co<sup>2+</sup> 在纳米粒子表面的吸附使得粒子表面的正电荷密度增大, 从而增强了

粒子在电极表面的吸附强度和覆盖率, 因此导致产生的等效电感 L<sub>2</sub> 也大于高 Ni<sup>2+</sup> 浓度电解液([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 1/5)中所产生的.

### 3 机理分析

Co-Ni 合金的共沉积, 由于是两电子放电过程, 必然涉及到中间产物 M<sub>ads</sub><sup>+</sup> (Co<sub>ads</sub><sup>+</sup> 和 Ni<sub>ads</sub><sup>+</sup>), 而且由于 H<sup>+</sup> 的放电, 在阴极区 OH<sup>-</sup> 富集, 导致形成了 M(OH)<sub>ads</sub>, 可能的动力学机理如下:

通过反应(2)形成了在电极表面放电的反应物 (MOH)<sup>+</sup>.

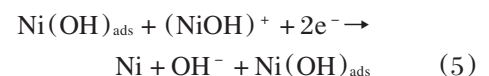


根据电化学反应(3)形成了吸附的中间产物 M(OH)<sub>ads</sub>.



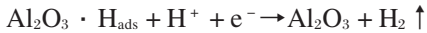
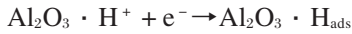
当在电解液中加入了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子, 同时根据 Zeta 电势的测试结果可知, Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 在粒子表面的吸附存在很大的差异, 因此从反应的机理上来说, 纳米粒子对 Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 各自还原反应的影响也是有较大的区别.

由于 Ni<sup>2+</sup> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的吸附较弱, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子对 Ni<sup>2+</sup> 的影响仅仅是由于其在电极表面的吸附, 阻碍了电极和电解液界面上的反应活性点, 增加了电化学反应的阴极极化, 因此 Ni<sup>2+</sup> 的电沉积过程可用如下的反应来表述.

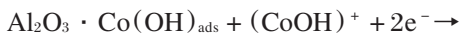
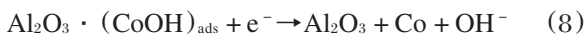
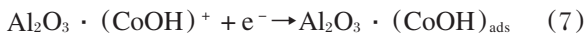


这个反应机理首先是由 Epelboin 所提出的, Chassaing 等人进行了深入的讨论<sup>[14]</sup>. 特别是对于在弱酸性介质中, 反应(4)、(5)很好地描述了 Ni<sup>2+</sup> 的电沉积过程. 同时由于在高 Ni<sup>2+</sup> 浓度的电解液中, 相对于金属离子而言, H<sup>+</sup> 在粒子表面具有较大

的吸附量, 纳米粒子对析氢的反应中间产物  $\text{H}_{\text{ads}}$  具有优先催化作用<sup>[15]</sup>. 这也和前面的电流效率研究结果相一致:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的加入, 降低了高  $\text{Ni}^{2+}$  电解液中电沉积反应的电流效率. 因此, 在高  $\text{Ni}^{2+}$  浓度的电解液中如下反应是可能的.



然而, 在高  $\text{Co}^{2+}$  浓度的电解液中,  $\text{Co}^{2+}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面具有很强的吸附,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入活化了  $\text{Co}^{2+}$  的还原. 因此吸附在纳米粒子表面的  $\text{Co}^{2+}$  的沉积机理假定用如下反应来表述.



Heusler 认为  $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$  不仅是反应的中间产物, 而且还是反应的催化剂<sup>[16]</sup>. 因此在复合电沉积中由于  $\text{Co}^{2+}$  在纳米粒子表面的大量吸附所产生的中间产物  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$  也可看作是促进  $\text{Co}^{2+}$  电沉积的催化剂, 如式(8)和(9)所示. 并且随着电解液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子浓度的增加, 中间产物  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$  的含量也不断增大, 因此粒子对  $\text{Co}^{2+}$  还原反应的活化效应也逐渐增强. 同时从电流效率的实验结果可知: 由于  $\text{Co}^{2+}$  相对于  $\text{H}^+$ , 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面具有更强的吸附作用, 因此纳米粒子对  $\text{Co}^{2+}$  沉积的电流效率影响较小, 反应中  $\text{H}^+$  的还原的影响可以忽略.

根据以上的分析, 电化学阻抗谱(EIS)低频区出现的第一个感抗弧是由于吸附在电极表面的反应中间产物  $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$  所导致的.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子在电极表面的吸附和脱附过程影响了金属离子的电沉积过程, 在低频区出现了第二个感抗弧.

## 4 结 论

Zeta 电势以及稳态极化和电化学交流阻抗谱研

究表明, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子与 Co-Ni 合金电化学共沉积过程中, 由于  $\text{Co}^{2+}$  相对于  $\text{Ni}^{2+}$  在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子表面具有更强的吸附作用,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子对  $\text{Ni}^{2+}$  的电沉积有抑制作用, 而对  $\text{Co}^{2+}$  的沉积有活化作用, 导致 Co-Ni 合金的异常共沉积趋势更加明显. 通过交流阻抗数据的拟合, 分析了等效电路中的各元件参数, 解释了金属离子以及中间产物在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面吸附作用, 以及纳米粒子在电极表面的吸附对在电化学反应中的时间常数所产生的影响. 在考虑到  $\text{H}^+$  和不同金属 ( $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ) 在纳米粒子上的竞争吸附, 提出了纳米粒子和合金共沉积的可能反应历程. 分别分析了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子对  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  还原过程的不同影响规律.

## References

- 1 Qu, N. S.; Chan, K. C.; Zhu, D. *Scripta Materialia*, **2004**, *50*: 1131
- 2 Elizabeth, J. P. *Nano Letters*, **2001**, *1*: 413
- 3 Barison, S.; Daolio, S.; Fabrizio, M. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*: 2964
- 4 Baeck, S. H.; Jaramillo, T.; Stucky, G. D.; Mcfarland, E. W. *Nano Letters*, **2002**, *2*: 831
- 5 Horch, R. A.; Golden, T. D.; Dsouza, N. A.; Riestler, L. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 3531
- 6 Feick, J. D.; Velegol, D. *Langmuir*, **2000**, *16*: 10315
- 7 Wu, G.; Li, N.; Wang, D. L.; Zhou, D. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, *19*(11): 996 [武 刚, 李 宁, 王殿龙, 周德瑞. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(11): 996]
- 8 Zhitomirsky, I. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, *97*: 279
- 9 Moina, C. A.; Vazdar, M. *Electrochemistry Communications*, **2001**, *3*: 159
- 10 Mattei, G.; Julian, F. C.; Mazzoldi, P.; Sada, C.; Battaglin, G.; Sangregorio, C.; Gatteschi, D. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 3440
- 11 Wu, G.; Li, N.; Zhou, D. R.; Mitsuo, K. *Surf. Coat. Tech.*, **2004**, *176*: 157
- 12 Diard, J. P.; Le Gorrec, B.; Montella, C. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *499*: 67
- 13 Cao, C. N. *Electrochim. Acta*, **1990**, *35*: 837
- 14 Rosso, M.; Chassaing, E.; Fleury, V.; Chazalviel, J. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *559*: 165
- 15 Yen, S. H.; Wan, C. C. *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, *24*: 993
- 16 Heusler, K. E.; Galsler, L. *Electrochim. Acta*, **1968**, *13*: 59

## Influence of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on the Anomalous Electrodeposition of Co-Ni Alloys\*

Wu Gang    Li Ning<sup>1</sup>    Zhou De-Rui<sup>1</sup>    Xu Bo-Qing

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Ministry of Education of China, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084; <sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** The interactions between  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and metal ions or electrode surface during composite electrodeposition process were investigated by Zeta potential and electrochemical methods. Zeta potential measurements reveal that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles have a stronger tendency to adsorb Co<sup>2+</sup> on their surface than Ni<sup>2+</sup> in sulfamate electrolytes. Steady-state polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicate that the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the Co-Ni electrochemical codeposition in different electrolytes ([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 1/5 and 5/1) is quite contrary. In nickel-rich electrolytes ([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 1/5), the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles have an inhibitory action on the reduction of Ni<sup>2+</sup>, while in cobalt-rich electrolytes ([Co<sup>2+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>] = 5/1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles activate the reduction of Co<sup>2+</sup>. That nanoparticles exhibit different influence on the reduction of Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> were explained by considering the adsorption of metal ions on nanoparticle surface. Moreover, it can be seen from EIS that besides one capacitive loop at high frequency and one inductive loop at low frequency, the introduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles leads to exhibit a further inductive loop at low frequency. According to the simulated results, the electrochemical codeposition mechanism and simulated impedance parameters were analyzed and in good agreement with the experimental results.

**Keywords:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, Zeta potential, EIS, Anomalous codeposition, Co-Ni alloys