# 表面活性剂对镀 Ti 金刚石-Ni 复合电沉积行为的影响

# 张鹂,王日初,张纯,王乃光

(中南大学,湖南 长沙 410083)

摘要:研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS, sodium dodecyl sulfate)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基 溴化铵 (CTAB, cetyl trimethyl ammonium bromide)对镀 Ti 金刚石-Ni 复合电沉积的影响,并结合循环伏安、交流阻抗 等电化学方法研究了镀 Ti 金刚石-Ni 镀液中 Ni 电沉积过程。结果表明:与未镀覆金刚石相比,镀 Ti 金刚石与 Ni 层浸 润性得到提高。浓度为 0.05 g/L 的 SDS 对 Ni 电结晶过程有抑制作用,而浓度为 0.05 g/L 的 CTAB 能促进 Ni<sup>2+</sup>离子转移 并加快 Ni 的电沉积过程。SDS 和 CTAB 都能促进电沉积过程中氢气的析出并细化 Ni 镀层,同时减少镀层针孔和凹痕。
关键词:复合电沉积;金刚石;循环伏安;交流阻抗谱;表面活性剂
中图法分类号:TQ153 文献标识码:A 文章编号: 1002-185X(2016)05-1271-07

复合电沉积是指在含有不溶性固体微粒的普通镀 液中, 金属离子于阴极还原时, 微粒被包覆在镀层内的 过程[1]。该方法一般在常温常压下进行,具有沉积率高、 镀层均匀且经济实惠等特点。影响复合电沉积镀层性能 的因素主要有: 镀液条件, 包括镀液成分、pH 值和添 加剂种类等; 电流条件, 包括电流类别和电流密度等; 固体微粒性质,包括尺寸、形状、浓度和镀液中悬浮状 态等<sup>[2-4]</sup>。金刚石是自然界硬度最高的材料,因此,采 用复合电沉积方法制备的金刚石-Ni 复合镀层具有良好 的耐磨性,是常用的切削材料。目前,金刚石-Ni 复合 镀工艺研究所用金刚石粉体主要是纯金刚石粉体。电沉 积方法所制备的复合镀层中金刚石与 Ni 镀层间润湿性 差,金刚石把持力弱。在磨削过程中,极易出现金刚石 剥落现象,导致金刚石切削工具的使用寿命缩短。同时, 经表面金属化的金刚石常用于金刚石铜复合材料的研究 中,用以改善金刚石与金属基体间润湿性,进而改善该 类复合材料的性能<sup>[5]</sup>。因此,本实验选用真空微蒸发法<sup>[6]</sup> 制备的镀 Ti 金刚石作为 Ni 电沉积过程中的研究对象。

此外,在电沉积过程中,金属离子于阴极还原时 伴随有氢气溢出,导致沉积层出现凹痕和针孔等缺陷。 向镀液中添加表面活性剂可有效降低固-液和气-液间 界面张力,减少氢气在阴极表面聚集<sup>[7]</sup>。Malfatti等<sup>[8]</sup> 认为阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS, sodium dodecyl sulfate)能改变镀液中 SiC 颗粒的亲水性,同 时减少阴极表面水分子的吸附,促进 SiC 的沉积。但 SDS 不能完全包覆大颗粒 SiC,这使大尺寸 SiC 较难 沉积。Rudnik 等<sup>[9]</sup>研究阳离子表面活性剂十六烷基三甲 基溴化铵(CTAB, cetyltrimethyl ammonium bromide) 对 SiC-Ni 复合电沉积的影响,结果表明,随着镀液中 CTAB 含量的增加,SiC 对 Ni<sup>2+</sup>离子的吸附量减少,而 对 CTAB 的阴离子疏水基 Br<sup>-</sup>吸附量增加,使 SiC 表面 包覆带正电的亲水基,促进 SiC 在阴极的沉积过程。

目前,表面活性剂对镀 Ti 金刚石-Ni 电沉积行为 的研究较少。本实验结合循环伏安和交流阻抗等电化 学方法研究不同表面活性剂对镀 Ti 金刚石-Ni 镀液中 Ni 电结晶形核-生长的影响,并采用扫描电镜研究不 同表面活性剂对镀 Ti 金刚石-Ni 复合镀层的表面形貌 的影响以及不同金刚石颗粒-Ni 镀层的表面形貌。

## 1 实 验

实验中采用的未镀覆金刚石与镀 Ti 金刚石粉体 平均粒径均为 40 μm。经浓度为 10%NaOH(质量分数, 下同)溶液煮沸 10 min 除油后,于去离子水中漂至中 性,再在 10%的 HNO3溶液中煮沸 10 min 以活化金刚 石粉体表面,漂至中性后烘干备用。各组镀液成分如 表 1 所示,其中基础瓦特镀液由 NiSO4 6H<sub>2</sub>O、 NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>组成,表 1 中以 Watts 代替。各 成分的浓度见表 2。

收稿日期: 2015-05-13

**基金项目:**国家军品配套项目(JPPT-125-GH-039)

作者简介: 张 鹂, 女, 1989 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88836638, E-mail: zhangli0403cs@126.com

Table 1	Chemical compositions of plating solutions
Group	Compositions
A1	Watts + diamonds
A2	Watts + Ti-coated diamonds
B1	Watts + SDS + diamonds
B2	Watts + SDS + Ti-coated diamonds
C1	Watts + CTAB + diamonds
C2	Watts + CTAB + Ti-coated diamonds

表 2 镀液中各成分浓度 Table 2 Concentration of each material of plating solution

Material	Concentration/g L <sup>-1</sup>		
NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O	280		
NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	15		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30		
SDS	0.05		
CTAB	0.05		
Diamonds/Ti-coated diamonds	30		

各组镀液用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值到 3.56,并搅拌 24 h,测量搅拌后各组镀液的 pH 值。基体为直径 10 mm 的不锈钢板,将基体工作面用 400#、600#和 800# 砂纸打磨光亮。经 10%NaOH 超声波清洗 3 min 除油 和 5%HNO<sub>3</sub>超声 30 s 除锈后,吹干备用。以 500 mL 烧杯为电镀槽,内置搅拌磁子后置于 CJJ-6 六联磁力 搅拌机上,保持搅拌速度恒定。以不锈钢板为阴极、 镍板为阳极,电流密度为 1.5 A/dm<sup>2</sup>,保持镀液温度为 48±2 ℃,接通直流稳压电源后施镀 15 min。施镀后, 将镀层超声波清洗 3 min,用电吹风冷风档吹干。

采用 CHI660D 电化学工作站结合三电极体系测 试不锈钢在不同镀液中的阴极循环伏安曲线和电化学 阻抗谱。其中工作电极为不锈钢,参比电极为 232 型 饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极(面积 4 cm<sup>2</sup>),测量 时保持镀液温度为 48±2 ℃,循环伏安测试扫描电位 0.4~-1.1 V,扫描速度为 0.06 V/s。交流阻抗谱测试扰 动电压振幅为 5 mV,频率范围为 100 kHz~10<sup>-2</sup> Hz, 电位分别为-0.75、-0.85 和-0.95 V。

采用 Quanta-200 环境扫描电镜观察未镀覆金刚石-Ni 镀层和镀 Ti 金刚石-Ni 镀层中金刚石表面形貌,以 及添加表面活性剂后各组镀层表面形貌。

## 2 结果与讨论

## 2.1 表面活性剂对镀 Ti 金刚石 H<sup>+</sup>离子吸附状态的 影响

表 3 为 15 ℃时搅拌 24 h 前后各组镀液 pH 值的变 化情况(即表中的 ΔpH)。A1、B1 和 C1 组为含有未镀 覆金刚石粉体的镀液, A2、B2 和 C2 组为添加镀 Ti 金刚石粉体的镀液。各组镀液经搅拌后,pH值均增加, 也就是说镀液中游离的 H<sup>+</sup>离子减少,这部分 H<sup>+</sup>离子 吸附于金刚石表面, 使金刚石处于带电状态。Lee 等<sup>[10]</sup> 认为, 金刚石粉体在吸附 H<sup>+</sup>离子的同时也会吸附 Ni<sup>2+</sup> 离子。A2、B2和C2分别相对于A1、B1和C1组pH 值变化不大,表明镀 Ti 金刚石仍保持良好的 H<sup>+</sup>离子 吸附能力。A2 组较 A1 组 ΔpH 值略微减小,表明金刚 石包覆 Ti 后,对 H⁺离子的吸附量减少,这可能是由 于镀 Ti 薄膜阻碍了 H<sup>+</sup>离子的吸附。B2 组 ΔpH 值为各 实验组最大值,这是因为添加 SDS 能减小镀液表面张 力,从而改善金刚石与镀液间润湿性,使金刚石的H<sup>+</sup> 离子吸附能力增强。SDS 起活化作用的亲水基带负电, 能与带正电的 H<sup>+</sup>离子发生静电吸引,减少镀液中游离 的 H<sup>+</sup>离子含量, 使镀液 pH 值增加。但是 SDS 的亲水 基在吸附阳离子的过程中存在吸附势垒<sup>[11]</sup>,这是 B1 组较 A1 组的 ΔpH 值减小的原因。C1、C2 组 ΔpH 值 较 A1、A2 组均减小,这是因为添加 CTAB 能促进 H<sub>2</sub>O 分子的解离, 使溶液中游离 H<sup>+</sup>离子和 OH 离子增加。 此外, CTAB 带正电的亲水基与 H<sup>+</sup>离子间的静电斥力 阻碍金刚石吸附 H<sup>+</sup>离子<sup>[9]</sup>。

## 2.2 循环伏安分析

图1所示为各实验组镀液中Ni沉积的循环伏安曲 线。由图1可知,各实验组循环伏安曲线均为交叉曲 线,且存在明显还原过程和氧化峰,即该电极反应存 在典型形核过程<sup>[12]</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子环境下Ni的理论沉积 电位-0.538 V。图1a中未镀覆金刚石的存在使Ni的 沉积电位负移,当电位负于--0.88 V时阴极电流显著增 大,此时Ni在阴极表面初步形核并长大。金刚石镀覆 Ti后,Ni电沉积电位变为--0.95 V,表明金刚石镀Ti 后使Ni在异质基体上形核需要更大的过电位<sup>[13,14]</sup>。图 1b中,未镀覆金刚石-Ni镀液和镀Ti 金刚石-Ni镀液中

表 3 各组镀液的 pH 值变化情况 Table 3 Variation of pH value for each plating solution

Tuble 5	variation of pri value for each plating solution					
Group	A1	A2	B1	B2	C1	C2
$pH_{\text{initial}}$	3.52	3.52	3.47	3.59	3.62	3.62
$pH_{\text{finial}}$	3.86	3.83	3.80	4.02	3.80	3.73
riangle pH	0.34	0.31	0.33	0.43	0.18	0.11



图 1 Ni 沉积循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms for nickel deposition of group A1 and A2 (a), group B1 and B2 (b), and group C1 and C2 (c)

Ni 的沉积电位在添加 SDS 后均负移,分别变为-0.96和-0.98 V。

图 1c 中添加 CTAB 的未镀覆金刚石-Ni 镀液和镀 Ti 金刚石-Ni 镀液中 Ni 的沉积电位分别变为-0.92 V 和-1.0 V。这说明表面活性剂 SDS 和 CTAB 的存在均 使 Ni 电沉积时过电位增大。添加 SDS 后, Ni 沉积电 位负移是 SDS 于阴极吸附并使负电荷集聚的结果。添 加 CTAB 后,氢气溢出更快,这可能使 Ni 的沉积电位 负移。纯 Ni 的溶解过程存在 2 个溶解峰, Ni 依次氧 化成 Ni<sup>+</sup>离子和 Ni<sup>2+</sup>离子<sup>[13]</sup>。各实验组曲线在正向扫 描时均出现溶解峰, A2 组较 A1 组更早出现 Ni 的溶 解峰,表明镀 Ti 金刚石更促进 Ni 的氧化。如图 1b 和 1c 所示,实验组 B1、B2、C1 和 C2 中 Ni 的溶解峰均 负移,这表明表面活性剂 SDS 和 CTAB 的存在均对 Ni 的溶解过程有促进作用。

2.3 电化学阻抗谱分析

## 2.3.1 镀 Ti 金刚石对 Ni 电结晶交流阻抗的影响

图 2 所示为电位为-0.75、-0.85 和-0.95 V 时未镀覆 金刚石-Ni 镀液(-0.75-D、-0.85-D 和-0.95-D) 和镀 Ti 金刚石-Ni 镀液(-0.75-Ti、-0.85-Ti 和-0.95-Ti) 中 Ni 电 结晶的电化学阻抗谱(Nyquist 图)。随着电位越负,未镀 覆金刚石-Ni 镀液的 Nyquist 图谱圆弧半径越小,这说明 电荷转移电阻减小。即电化学反应的阻力减小,这使 Ni<sup>2+</sup>离子的电沉积更易进行。金刚石镀 Ti 后,Nyquist 图谱圆弧半径变化规律与未镀覆金刚石不同,这说明镀 Ti 金刚石的存在使 Ni<sup>2+</sup>离子的沉积过程发生变化。

实验电位下,未镀覆金刚石-Ni 镀液和镀 Ti 金刚 石-Ni 镀液阻抗谱均表现为高频区容抗弧,低频区为 扁半圆弧的感抗弧。Ni<sup>2+</sup>离子的还原过程分 2 步,第 1 步是将 Ni<sup>2+</sup>离子还原为 NiOH<sup>+</sup>离子,第 2 步是将 NiOH<sup>+</sup> 离子还原为 Ni<sup>[15]</sup>。容抗弧的直径大于感抗弧的直径表



图 2 A1 和 A2 组中 Ni 电结晶交流阻抗谱

2

4 6

0

10 12 14

16

8

 $Z'/\Omega \cdot cm^2$ 

Fig.2 Nyquist impedance diagrams for the nickel deposition of group A1 and A2

子的电沉积过程受电化学极化的控制。低频区感抗弧 说明 Ni<sup>2+</sup>离子在电沉积过程中有电活性的中间产物吸 附于电极表面,该吸附状态对第 1 步反应的影响比对 第 2 步反应的影响大。-0.75 V时,未镀覆金刚石-Ni 镀液的电荷转移电阻大于镀 Ti 金刚石-Ni 镀液的电荷 转移电阻,这表明镀 Ti 金刚石对 Ni 电沉积起促进作 用。而-0.85~-0.95 V 电位下未镀覆金刚石-Ni 镀液的 电荷转移电阻小于镀 Ti 金刚石-Ni 镀液的电荷转移电 阻,这可能是由于未镀覆金刚石-Ni 镀液在沉积电位 下,Ni<sup>2+</sup>离子能迅速沉积,使电荷转移电阻减小。

该电化学过程的拟合电路图如图 3 所示,其中  $R_s$ 表示溶液电阻, $R_t$ 为电荷转移电阻,L为电感, $R_L$ 为法拉第电阻,CPE<sub>d</sub>表示金属基体与溶液间双电层电容。

2.3.2 SDS 对 Ni 电结晶交流阻抗的影响

明第 1 步电化学反应电阻大,反应速率较慢,Ni<sup>2+</sup>离

图 4 所示为电位为--0.75、--0.85 和--0.95 V 时,添加 SDS 后,未镀覆金刚石-Ni 镀液和镀 Ti 金刚石-Ni



图 3 容抗弧和感抗弧等效电路图









镀液中 Ni 电结晶的电化学阻抗谱(Nyquist 图)。添加 SDS 后,未镀覆金刚石-Ni 镀液在实验电位下,阻抗 谱均表现为双容抗弧,其中高频区容抗弧与 Ni<sup>2+</sup>离子 电沉积后的薄膜有关,而低频区容抗弧则与电荷转移 电阻有关。电荷转移电阻越大,电荷在双电层内转移 的阻力越大。

一方面, SDS 带负电的亲水基会静电吸附双电层 中的 Ni<sup>2+</sup>离子,阻碍 Ni<sup>2+</sup>离子的转移;另一方面,吸 附于阴极表面的 SDS 会吸附自由 Ni<sup>2+</sup>离子,减少电极 表面能吸附电子的自由 Ni<sup>2+</sup>离子的数量,抑制 Ni 的沉 积,因此电荷转移电阻明显提高<sup>[16,17]</sup>。王永银等<sup>[18]</sup>研 究不同浓度 SDS 对 Ni 电沉积电化学行为的影响,认 为加入 SDS 后,降低固-液界面的张力,使 Ni 在阴极 还原时伴随氢气析出改变了 Ni 的阴极电沉积过程。镀 Ti 金刚石-Ni 镀液中添加 SDS 后,-0.75 V 电位下阻抗 图谱表现为双容抗弧,该过程与添加 SDS 的未镀覆金 刚石-Ni 镀液一致,阻抗值与未添加 SDS 的镀 Ti 金刚 石-Ni 镀液阻抗值相比明显增大。而-0.85~-0.95 V时 阻抗谱表现为高频区容抗弧和低频区感抗弧,阻抗值 与未添加 SDS 的镀 Ti 金刚石-Ni 镀液接近,这说明镀 Ti 金刚石对 Ni 电结晶的促进作用大于 SDS 对 Ni 电结 晶的抑制作用。

-0.85~-0.95 V 电位下,添加 SDS 的镀 Ti 金刚石-Ni 镀液等效电路图如图 3 所示。添加 SDS 的未镀覆 金刚石-Ni 镀液各实验电位下电化学过程等效电路图 和添加 SDS 的镀 Ti 金刚石-Ni 镀液在-0.75 V 电位下电化学过程等效电路图如图 5 所示,其中 R<sub>s</sub>表示溶液 电阻, R<sub>t</sub>为电荷转移电阻, R<sub>Ni</sub>为 Ni 镀层电阻, CPE<sub>di</sub> 表示金属基体与溶液间双电层电容, CPE<sub>Ni</sub>表示 Ni 镀 层电容。

#### 2.3.3 CTAB 对 Ni 电结晶交流阻抗的影响

图 6 所示为电位为--0.75、--0.85 和--0.95 V 时, 添 加 CTAB 后, 未镀覆金刚石-Ni 镀液和镀 Ti 金刚石-Ni 镀液中 Ni 电结晶的电化学阻抗谱(Nyquist 图)。添加 CTAB的未镀覆金刚石镀液在-0.75和-0.85 V电位下 为单独容抗弧,而-0.95 V 电位时为两个半圆弧,即高 频区的容抗弧和低频区的感抗弧。添加 CTAB 的镀覆 Ti 金刚石镀液在-0.75 V 电位下也为单容抗弧,在 -0.85 和-0.95 V 电位下为高频容抗弧和低频感抗弧组 成的双半圆弧。单一的容抗弧说明 Ni 电沉积主要受电 化学反应控制, Ni 电沉积加快, 此时 Ni 可能已完全 进入晶格内<sup>[13,19]</sup>。吸附于阴极表面的 CTAB 使双电层 中带正电的亲水基与 Ni<sup>2+</sup>离子发生静电相斥, 增加 Ni<sup>2+</sup>离子与电极表面电子的碰撞,促进 Ni<sup>2+</sup>离子的还 原<sup>[20]</sup>。由高频容抗弧和低频容抗弧构成的阻抗谱表 明,添加 CTAB 后 Ni 电沉积过程与未添加 CTAB 镀 液的 Ni 电沉积过程一致, 但电荷转移电阻减小, 这说 明添加 CTAB 能促进 Ni 电结晶。

-0.75 V 和-0.85 V 电位下添加 CTAB 的未镀覆金 刚石-Ni 镀液和-0.75 V 电位下添加 CTAB 的镀 Ti 金刚 石-Ni 镀液的电化学过程等效电路图如图 7 所示,其中 *R*。表示溶液电阻,*R*t为电荷转移电阻,CPE<sub>dl</sub>表示 金属基体与溶液间双电层电容。-0.95 V 电位下添加 CTAB 的未镀覆金刚石-Ni 镀液和-0.85 和-0.95 V 电位 下添加 CTAB 的镀 Ti 金刚石-Ni 镀液的电化学过程等



#### 图 5 双容抗弧等效电路图

Fig.5 Corresponding equivalent circuits of two capacitive arcs 效电路图如图 3 所示。

各实验组电荷转移电阻拟合值如表 4 所示。由于 该实验电位接近 Ni<sup>2+</sup>离子的沉积电位,Ni<sup>2+</sup>离子与工 作电极的碰撞使电极表面结构重构和成分扰动明显, 导致阻抗谱低频区散点较多。

## 2.4 SDS和CTAB对镀Ti金刚石-Ni镀层形貌的影响

图 8a 和 8b 所示分别为电镀温度为 48±2 ℃,电流 密度为 1.5 A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为 10 min 条件下,未添 加表面活性剂时,金刚石-Ni 复合镀层和镀 Ti 金刚石 -Ni 复合镀层中金刚石组织形貌。根据前文金刚石吸 附特性的研究可知,金刚石表面吸附离子后带正电, 可在阴极表面沉积。但未镀覆金刚石不导电,该类金 刚石沉积于 Ni 镀层表面后,仅通过 Ni<sup>2+</sup>离子不断在阴



图 6 C1 和 C2 组中 Ni 电结晶交流阻抗谱

Fig.6	Nyquist impedance diagrams for the nickel deposition
	of group C1 and C2



图 7 单容抗弧等效电路图

Fig.7 Corresponding equivalent circuits of single capacitive arc

表 4 不同电位下电荷转移电阻拟合值 Table 4 Values of R<sub>t</sub> at different potentials (Ω) E/V A1 A2 B1 B2 C1 C2

-0.75	14.7	9.65	2100	2200	56	33
-0.85	1.98	3.2	3800	3.65	45	1.2
-0.95	1.23	5.8	5580	1.8	0.73	0.55

极表面还原将金刚石逐渐埋覆在镀层中。而金刚石表 面镀覆 Ti 后,除逐渐被在阴极表面沉积的 Ni 镀层埋 覆外,还将有部分 Ni<sup>2+</sup>离子在镀 Ti 金刚石表面发生沉 积。这是因为镀 Ti 金刚石表面的金属层可导电,从而 镀 Ti 金刚石可更快完全包覆于复合镀层内。也就是 说,金刚石表面镀 Ti 后,其与 Ni 镀层间润湿性改善, 从物理性包覆转变为有冶金作用的包覆形式,镀 Ti 金刚石与 Ni 镀层间结合更紧密。

图 9a、9b 和 9c 分别表示同样实验条件下,未添 加表面活性剂、添加 SDS 和添加 CTAB 后镀 Ti 金刚 石-Ni 复合镀层中 Ni 镀层的组织形貌。相较于未添加 表面活性剂,添加 SDS 后 Ni 镀层凹痕明显减少,这 表明添加 SDS 能减少镀层中氢气残留,从而防止镀层 凹痕和针孔的产生<sup>[21]</sup>。添加 0.05 g/L 的 SDS 后 Ni 镀 层晶粒尺寸减小。这与电化学实验结果一致,添加 SDS 后阻碍双电层的电荷转移,同时减少与电子反应的 Ni<sup>2+</sup>离子的数量,抑制 Ni<sup>2+</sup>离子的沉积,从而使 Ni 镀 层晶粒细化。相对于未添加态,添加 CTAB 后的 Ni 镀层粗大晶粒减少且镀层平整,这表明添加浓度为 0.05 g/L 的 CTAB 能细化镀 Ti 金刚石-Ni 复合镀层。 李延伟等<sup>[19]</sup>认为,当 CTAB 质量浓度大于 0.1 g/L 时, 镀镍层的晶粒尺寸明显减小,这是因为 CTAB 分子吸 附在阴极表面,占领阴极表面活性位置,从而抑制 Ni 晶核的生长, 使得 Ni 镀层晶粒细化。



图 8 金刚石-Ni 镀层中金刚石组织形貌

#### coated diamond in Ni coating (b)





图 9 镀 Ti 金刚石-Ni 复合镀层中 Ni 镀层组织形貌

Fig.9 SEM images of Ti-coated diamond-Ni coating (a), Ti-coated diamond-Ni coating with SDS (b), and Ti-coated diamond-Ni coating with CTAB (c)

## 3 结 论

 1) 镀 Ti 金刚石与未镀覆金刚石均具有良好的 H<sup>+</sup> 吸附能力。SDS 能促进金刚石的 H<sup>+</sup>离子吸附能力提 高。CTAB 对金刚石的 H<sup>+</sup>吸附能力有抑制效果。

2) 镀 Ti 金刚石的存在使 Ni 电沉积电位负移。添加表面活性剂 SDS 和 CTAB 使 Ni 电沉积需要更大过电位。

3) 0.05 g/L 的 SDS 阻碍双电层中 Ni<sup>2+</sup>离子的转移, 增加电荷转移电阻,抑制 Ni 的沉积,细化镀 Ti 金刚 石-Ni 镀层晶粒。0.05 g/L 的 CTAB 增加 Ni<sup>2+</sup>离子与电 极表面电子的反应几率,促进镀 Ti 金刚石-Ni 形核过 程。镀 Ti 金刚石与 Ni 镀层浸润性优于未镀覆金刚石。

#### 参考文献 References

- [1] Guo Hetong(郭鹤桐), Zhang Sanyuan(张三元). Composite Coatings(复合镀层)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1991:1
- [2] Ger M D. Materials Chemistry and Physics[J], 2004, 87(1): 67
- [3] Gyftou P, Pavlatou E, Spyrellis N. Applied Surface Science[J], 2008, 254(18): 5910
- [4] Low C, Wills R, Walsh F. Surface and Coatings Technology[J], 2006, 201(1): 371
- [5] Ren S, Shen X, Guo C et al. Composites Science and Technology[J], 2011, 71(13): 1550
- [6] Abyzov A M, Kidalov S V, Shakhov F M. Journal of Materials Science[J], 2011, 46(5): 1424
- [7] Guo Guocai(郭国才). *Electroplating & Pollution Control*(电 镀与环保)[J], 2006, 26(3): 15
- [8] Malfatti C D F, Veit H M, Menezes T L et al. Surface and

Coatings Technology[J], 2007, 201(14): 6318

- [9] Rudnik E, Burzyńska L, Dolasiński Ł et al. Applied Surface Science[J], 2010, 256(24): 7414
- [10] Lee E, Choi J. Surface and Coatings Technology[J], 2001, 148(2): 234
- [11] Fan H M, Zhang Y N, Zhang J et al. Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2013, 29(2): 351
- [12] Petersson I, Ahlberg E. Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2000, 485(2): 166
- [13] Wang Meijuan(王美娟), Wang Richu(王日初), Peng Chaoqun(彭超群) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(3): 765
- [14] Zhao Xushan(赵旭山), Tan Chengyu(谭澄宇), Chen Wenjing (陈文敬) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中 国有色金属学报)[J], 2008, 18(5): 823
- [15] Tian L, Xu J, Qiang C. Applied Surface Science[J], 2011, 257(10): 4689
- [16] Li J M, Cai C, Song L X et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2013, 23(8): 2300
- [17] Zhang Hui(张 晖), Li Chengtao(李成涛), Song Lijun(宋利 君) et al. Material Protection(材料保护)[J], 2013, 46(10): 37
- [18] Wang Yongyin(王永银), Si Yunsen(司云森), Chen Zhen(陈阵) et al. Metal Products(金属制品)[J], 2010, 36(6): 22
- [19] Li Yanwei(李延伟), Huang Xiaoxi(黄晓曦), Shang Xiong(尚雄) et al. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保)[J], 2013, 33(2): 19
- [20] Lee H K, Lee H Y, Jeon J M. Surface and Coatings Technology[J], 2007, 201(8): 4711
- [21] Peng Chao(彭 超), Yin Zhiwei(殷志伟), Wang Xiao(汪 晓)
   et al. Materials Science and Engineering of Powder

Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 16(2): 167

# Effect of Surfactant on Coelectrodeposition Behavior of Ti-Coated Diamond-Ni Composite

Zhang Li, Wang Richu, Zhang Chun, Wang Naiguang

(Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effects of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, SDS) and cationic surfactant (cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) on the coelectrodeposition of Ti-coated diamond-Ni composite plating were studied. The electrolytic deposition behaviour of nickel was investigated using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the diamond coated with Ti exhibits better infiltration when contact with Ni plating in contrast with that without Ti coating. The SDS with a concentration of 0.05 g/L inhibits the electrolytic deposition of Ni. However, the CTAB with a concentration of 0.05 g/L promotes the transfer of Ni<sup>2+</sup> ions and accelerates the electrolytic deposition of Ni. The addition of SDS and CTAB refines the Ni coating and favours the evolution of hydrogen in the course of electrolytic deposition. Moreover, SDS and CTAB both decrease the number of pinhole and pitting in the coating.

Key words: coelectrodeposition; diamond; cyclic voltammetry; AC impedance; surfactant

Corresponding author: Zhang Li, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836638, E-mail: zhangli0403cs@126.com