

化学镀镍诱发过程催化活性的电化学本质^①

胡茂圃 王宝珏 沈卓身 潘金星 沈荣富
(北京科技大学化学系, 北京 100083)
黄子勋
(北京航空航天大学材料科学系, 北京 100083)

摘 要 XPS 电子能谱技术的测定表明, 化学镀诱发伊始, 先只有镍的沉积, 然后才有 Ni₃P 的共沉积出现。结合铜基试样在所设计的 4 种溶液体系中动电位扫描伏安曲线的结果, 初步显示, 对化学镀镍具有催化特性的金属, 从电化学本质上来说, 就是一种自身能提供到达或超过镍的析出电位的金属。通过电极电位的理论计算及混合电位的测定, 说明了化学镀镍首先是镍析出, 然后再发生 Ni₃P 共沉的机理。

关键词 化学镀镍 诱发过程 催化活性

中图法分类号 TQ153.12

化学镀镍技术如今已被广泛而成功地应用于许多工业领域。然而, 人们对化学镀镍初始诱发过程的认识依然十分有限。在含有次磷酸钠还原剂的镀液中, 化学镀镍过程在许多所谓具有催化活性的金属, 如 Pd, Ni 和 Fe 等表面上能自发地进行, 而在那些不具催化活性的金属, 如 Cu 等表面上却无法自动地发生^[1-3]。近些年来人们观察到, 金属是否具有催化活性与该金属在镀液中的稳定电位有关^[3]。由实验确认临界诱发电位的存在, 则揭示了化学镀过程的诱发可能只与伊始时金属镍的沉积有关^[4]。本文通过对 Cu 试样在不同溶液中动电位扫描测定, 利用 XPS 电子能谱对化学镀镍试样的表面及深度分析, 并与化学镀镍反应机理的电化学理论分析相结合, 揭示了推动化学镀镍磷合金初始诱发阶段的电化学本质。

1 实验

化学镀镍液成分如表 1 中编号 4 所示, 镀

液温度为(80±0.1)℃, pH=4.8。试剂等级为分析纯。试验基体材料为电解铜片。动电位扫描伏安曲线测量采用美国 PARC 公司的 M351 测量系统。测量时, 饱和甘汞电极作参比电极, Pt 作辅助电极, 被测试样为工作电极。为了使已经去除表面氧化物的试样在实验开始时能保持着一种“干净”的表面状态, 电位从负往正方向扫描。在表 1 所列的 4 种溶液中, 分别测定 Cu 试样的伏安曲线。

电解铜片浸在上述化学镀镍溶液中, 经 0.2 A/dm² 阴极电流诱发 50 ms 后^[4], 取出, 清

表 1 测定 Cu 试样伏安曲线的溶液组成
Table 1 Solution systems for measurements of sweep voltammetry on Cu

No.	NiSO ₄ •6H ₂ O /(mol•L ⁻¹)	NaH ₂ PO ₂ •H ₂ O /(mol•L ⁻¹)	Na(CH ₃ COO) /(mol•L ⁻¹)
1			0.20
2	0.10		0.20
3		0.22	0.20
4	0.10	0.22	0.20

① 国家自然科学基金资助项目 59071056 收稿日期: 1997-09-16; 修回日期: 1997-11-13
胡茂圃, 男, 60 岁, 研究员

洗, 烘干, 以此作为被测试样。采用英国 VG 公司生产的 Microlab MK II 电子能谱仪进行 XPS 测量。测定时用 $\text{MgK}\alpha$ 激发源(功率为 300 W), 以 $\text{Au}(4f_{7/2})$ 的 83.8 eV 结合能标定, 误差为 ± 0.2 eV。图谱背景和卫星峰的扣出、解迭和平滑等均由该仪器的专用计算机进行。样品在测定前未经氦离子束清洁表面。 Ar^+ 剥离时的压强不大于 1×10^{-6} Pa。

2 实验结果

Cu 试样在表 1 列出的 4 种溶液中所获得的伏安曲线示于图 1, 图中曲线标号与表 1 中试液编号相同。仅含 NaAc 的曲线 1 是作为对比用的, 曲线 2 约在 -0.55 V 处出现 Ni 沉积。由曲线 3 看到, 当电位高于 -0.74 V 时, 出现阳极电流, 表明发生了 NaH_2PO_2 的电氧化反应; 其氧化速度开始随电位上升而增加; 而当电位约高于 -0.50 V 时, 氧化电流则明显下降, 表现出一种钝化状态。在以上所述电位范围内, 曲线 1 和 2 都处在阴极还原状态。由曲线 4 显示, 当化学镀处于自催化稳态过程时(外电流为零), 试样相应的电位值为 -0.64 V。

由 XPS 能谱仪测得 Ni 与 P 的分谱图, 分别示于图 2 和图 3。图 2 中的曲线 1 表明, 未

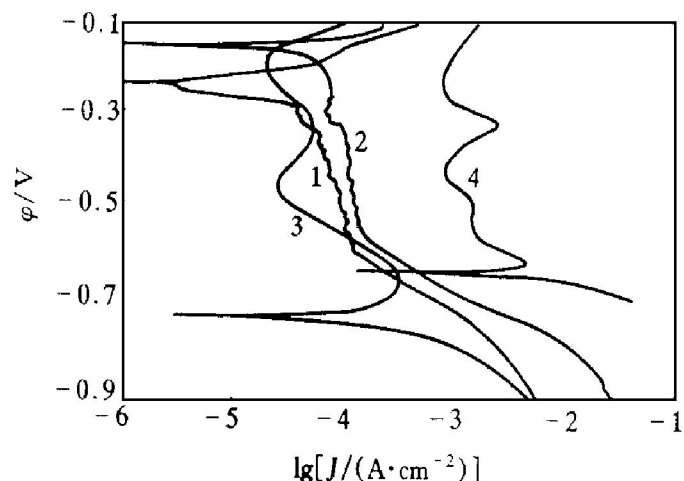


图 1 基体 Cu 在不同组成溶液中的伏安曲线

Fig. 1 Voltammetry curves of Cu substrate in various solutions

经 Ar^+ 剥离的原试样表层除有结合能为 852.3 eV 的零价金属 Ni 外, 还有结合能为 855.7 eV 的高价 Ni(其值与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结合能相近)。图 3 中曲线 1 表明, 表层除有结合能为 129.1 eV 的零价 P 外, 还有结合能为 132.7 eV 的高价 P。当经 Ar^+ 剥离 3 min 后, 可以观察到在分谱图 2 的曲线 2 上, 只留下单一的零价 Ni 峰; 而与其对应的图 3 的曲线 2 上, 则完全没有 P 的能峰出现。这表明化学镀沉积伊始, 先仅有 Ni 的沉积, 随后才有 NiP 共沉积出现的事实。

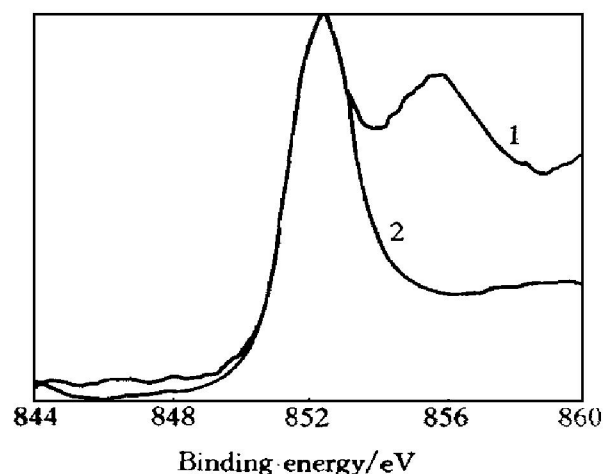


图 2 经电流诱发后镀层的 Ni 分谱

Fig. 2 Spectrum of Ni after induction

1—Initial surface;

2—After Ar^+ bombardment for 3 min

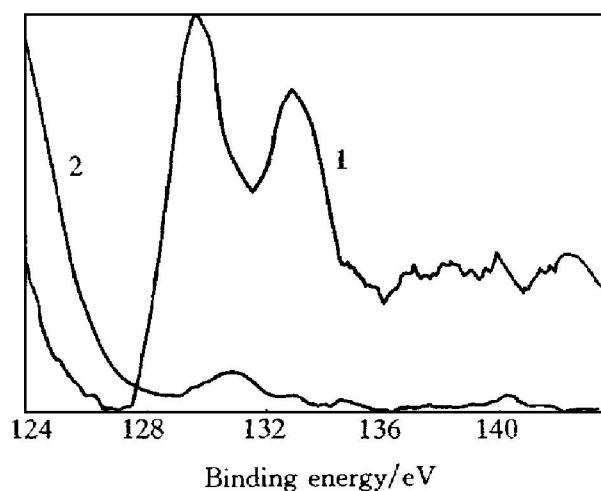


图 3 经电流诱发后镀层的 P 分谱

Fig. 3 Spectrum of P after induction

1—Initial surface;

2—After Ar^+ bombardment for 3 min

3 电化学理论计算与实验结果分析

3.1 NaH₂PO₂ 氧化条件与 NiSO₄ 还原条件

按照电化学机理, 化学镀镍过程有如下反应步骤^[5]:



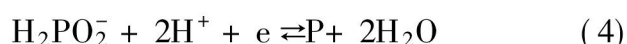
$$\varphi_1^\ominus = -0.504 \text{ V}$$



$$\varphi_2^\ominus = -0.250 \text{ V}$$



$$\varphi_3^\ominus = 0 \text{ V}$$



$$\varphi_4^\ominus = -0.391 \text{ V}$$

当化学镀镍诱发伊始, 可利用 Nernst 公式计算 NaH₂PO₂ 氧化反应在 25 °C 非标准状态下的平衡电极电位 φ_1 。

$$\varphi_1 = \varphi_1^\ominus - 0.059 \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_3^-]}$$

$$0.0295 \lg \left\{ \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_3^-]} \right\}$$

式中 NaH₂PO₂ 的浓度为配方浓度。因所配溶液中无 NaH₂PO₃, 按惯例取其浓度为 10⁻⁶ mol/L。代入有关数据求得 $\varphi_1 = -0.957 \text{ V}$ 。由于反应(1)的电极电位温度系数很小^[6], 在实验温度下可不考虑温度的影响。由此获得以饱和甘汞电极为参比电极时反应(1)的电位 $\varphi_1 = -1.20 \text{ V}$ 。这一结果表明, 当电位高于 -1.20 V 时, NaH₂PO₂ 将发生氧化。然而, 图 1 中曲线 3 显示, 当 $\varphi_1 > -0.74 \text{ V}$ 时, NaH₂PO₂ 在 Cu 表面才开始氧化。造成此种差异的原因首先是在曲线 3 的溶液及电位的条件下, 除上述氧化反应外, 还会发生氢的还原反应(3)。经计算在该实验条件下的析氢电位 $\varphi_3 = -0.517 \text{ V}$ 。按照混合电位理论, 当反应(1)与(3)耦合共轭反应时, 电极的混合电位值将位于上述两个平衡电位, -1.20 V 与 -0.52 V 之间。从图 1 可以看出, 动电位扫描曲线 3 的开路电位(外电流为零时的电位)实验测定值 -0.74 V 正符合这一规则。当电位在 -0.65 V 附近, NaH₂PO₂ 具有最大的阳极电流, 即最大的氧化

速度。从同一图中的曲线 4 可知, 该电位值恰好是化学镀镍自催化过程所对应的稳定电位。由此也可推知, 化学镀镍的镀速将由此时 NaH₂PO₂ 的氧化速度所决定。

Ni²⁺ 在镀液中与 Ac⁻ 能形成不太稳定的配合物 Ni(Ac)₂。25 °C 时其稳定常数的对数 $\lg \beta = 1.48^{[7]}$, 相应的电极反应是 $\text{Ni(Ac)}_2 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{Ac}^-$ 。根据配合物的标准电极电位 $\varphi_{\text{配}}^\ominus$ 与 β 的关系: $\varphi_{\text{配}}^\ominus = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus - RT/2F \cdot \ln \beta$, 可求得 $\varphi_{\text{配}}^\ominus$ 。在实验条件下 $\varphi_{\text{配}} = \varphi_{\text{配}}^\ominus + RT/2F \cdot \ln([\text{Ni(Ac)}_2]/[\text{Ac}^-]^2)$ 。如果假定诱发伊始该反应近似处于平衡状态, 那么镀液中 Ni(Ac)₂ 与 Ac⁻ 的平衡浓度, 可通过稳定常数 β 值按化学平衡关系计算出。由此得出 Ni 的析出电位 $\varphi_{\text{配}} = -0.287 \text{ V}$ 。假定认为 Ni²⁺ 与 Ac⁻ 之间并未形成配合物, 则根据反应式(2)计算 $\varphi_2 = -0.280 \text{ V}$ 。 φ_2 与 $\varphi_{\text{配}}$ 数值近乎相等。表明本体体系配合物的存在对电位的影响可忽略。由于电极电位温度系数仅为 10⁻⁵ V·K⁻¹ 数量级^[6], 故可忽略温度的影响。在实验条件下计算获得, 相对于饱和甘汞电极, 镍的理论析出电位是 -0.51 V。图 1 中的曲线 1 和 2 分别对应两种溶液, 其差别仅在于后者含有 NiSO₄ 而前者没有。从图中可观察到, 约在 -0.54 V 附近, 曲线 2 的阴极电流突然增大。显然, 这是由 Ni 的析出造成的。考虑到沉积过程存在着过电势, 这一实验值与上述的理论计算值(-0.51 V)以及我们用同一体系曾测定的化学镀镍临界诱发电位值^[4](-0.52 V)都是相当吻合的。结合上述电子能谱对化学镀镍层进行的剥离深度分析, 得到在诱发伊始仅有零价 Ni 沉积的事实, 不难看出, 从本质上来讲具有自催化特性的金属, 是一种在化学镀镍溶液中, 自身能提供到达或超过镍的析出电位的金属。

3.2 诱发伊始未出现磷沉积的原因探讨

图 3 电子能谱的实验结果表明, 在诱发的开始瞬间, 先发生 Ni 的沉积, 然后才出现 P 的沉积。为了探求其原因, 我们计算诱发伊始时, 与析出 P 的反应式(4)相对应的电位 $\varphi_4 =$

$\varphi_4^\ominus + RT/nF \cdot \ln\{[H_2PO_2^-] \cdot [H^+]^2\}$ 。将相应的有关数据代入上式, 得到 25 °C 时, $\varphi_4 = -0.997\text{ V}$ 。反应式(4) 的温度系数很小^[6], 因而可忽略实验温度的影响。于是可知, 当电位 $\varphi \leq -1.21\text{ V}$ 时, 才能在基体上析出磷; 在化学镀刚开始析出镍的电位 -0.52 V , 磷是不可能从镀液中还原析出的。这就从电化学理论上解释了图 3 中曲线 2 上不出现磷能峰的原因。

沉积伊始不能同时析出磷的原因也可理解为, 是由于反应(1) 与(4) 所组成的原电池反应 $3H_2PO_2^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2P + H_2PO_3^- + 3H_2O$ 的电动势 $E < 0$, 因而反应不能向右进行。假如增加溶液的氢离子浓度, 则可促使 P 析出。开始的一瞬间, $H_2PO_2^-$ 浓度近似为配制浓度, 以上反应对应的电动势关系式为 $E = E^\ominus - 0.0295 \cdot \lg\{[H_2PO_3^-]/[H_2PO_2^-]^3\} - 0.0591\text{ pH}$ 。要使 $E > 0$, 应满足 $\text{pH} < 3.9$ 。以下分析表明, 在溶液/界面的双电层内, 在极短的时间内, pH 值由初始的 4.8 降至 3.9 是可能的。我们知道当试样到达临界诱发电位, 在反应(1) 与(2) 进行的同时, 产生了大量的 H^+ 。由于析氢超电势的存在, 使得 H^+ 超过其平衡浓度, 并大量吸附在界面, 使在界面附近的 pH 值剧降, 当 pH 值低于 3.9 时, P 的沉积将成为可能。为了证实这一设想, 我们作如下实验测算: 将面积为 10 cm^2 的试样浸入 250 mL (V_1) 的镀液中, 在搅拌条件下施行化学镀, 同时测定镀液 pH 值随时间的变化, 测定时间为 30 min 。然后将结果作图, 获得了平均每 0.1 s H^+ 浓度变化值 $\Delta[H^+]_1 = 1.14 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$ 。镀液中 H^+ 浓度的增加来源于试样/溶液界面处所发生的化学镀过程。产生的 H^+ 经扩散、对流等方式遍及整个镀液, 使 pH 值下降。反过来说, 假设在 0.1 s 内, 这些 H^+ 仍滞留在界面双电层的紧密层中, 则层内浓度变化 $\Delta[H^+]_2 = \Delta[H^+]_1 \times V_1/V_2$, V_2 是紧密层区域体积。由于紧密层厚度一般不会超过几个 Å^[8], 假设其值为 10^{-7} cm , 由此计算得 $V_2 = 10^{-6}\text{ cm}^3$ 。将有关

数据代入上式得 $\Delta[H^+]_2 = 0.0285\text{ mol/L}$ 。由此可计算得到, 经最初 0.1 s 后, 紧密层内的 H^+ 浓度 $[H^+]_2 = [H^+]_1 + \Delta[H^+]_2 = 10^{-4.8} + 0.0285 = 0.0285\text{ mol/L}$, 即 $\text{pH} = 1.5$, 此值已远低于发生析磷反应所需的 pH 值(3.9)。这也说明在沉积伊始的极短时间内, pH 值迅速下降至磷的析出条件是完全可能的。

4 结论

(1) XPS 电子能谱的测定结果表明, 化学镀伊始是先有 Ni 沉积后才有 Ni-P 的共沉积。

(2) 应用动电位扫描伏安曲线的实验结果, 并结合电化学理论计算, 初步探讨了化学镀镍诱发过程催化活性的电化学本质。特别是对沉积伊始时, 磷析出为何滞后于 Ni 析出的原因进行了较深入的探讨。

REFERENCES

- 1 Honma H and Noguchi M. Hyomen Gijutsu, 1990, 41: 164.
- 2 Flis J and Duquette D J. Journal of Electrochemical Society, 1984, 131: 254.
- 3 Fang Jingli(方景礼). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1983, 41: 129.
- 4 Wang Baojue(王宝珏), Shen Zhuoshen(沈卓身), Hu Maopu(胡茂圃) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(4): 33.
- 5 Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- 6 Bethune A J, Licht T S and Swendeman N. Journal of Electrochemical Society, 1959, 106: 616.
- 7 Fang Jingli(方景礼). Electroplating of Multicomponent Complex(多元络合物电镀). Beijing: National Defence Industrial Press, 1983: 340.
- 8 Zha Quanxing(查全性). Introduction to Electrodics(电极过程动力学导论). Beijing: Science Press, 1987: 57.

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL NATURE OF INDUCTION PROCESS OF ELECTROLESS NICKEL PLATING

Hu Maopu, Wang Baojue, Shen Zhuoshen, Pan Jinxing and Shen Rongfu

*Department of Chemistry, University of Science and
Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China*

Huang Zixun

University of Aeronautics and Astronautics Beijing, Beijing 100083, P. R. China

ABSTRACT The XPS experimental results of the authors' study indicated that the Ni deposits first, then the Ni-P co-deposits at the beginning of electroless nickel plating process induced on the Cu substrate. Combined with the electrochemical behaviours of Cu substrate in the four intentionally designed solution systems investigated by linear sweep voltammetry, it was tentatively shown that a metal with the catalytic characteristic for electroless nickel plating is the metal whose potential in the electroless plating bath can reach or surpass the potential of Ni deposition. In addition, based on the calculation of electrical potentials and the measurement of mixed potentials, it has also been proved that the deposition of nickel happens first, then the co-deposition of Ni-P is followed.

Key words electroless nickel plating induction process catalytic activity

(编辑 吴家泉)