

外电场对诱发化学镀镍过程的影响^①

王宝珏 沈卓身 胡茂圃 潘金星
(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 采用计算机采样等实验手段, 研究了外电场在诱发非催化活性金属铜表面产生化学镀镍过程中的作用。研究表明, 当铜基体电位等于或低于临界诱发电位时才有可能引发化学镀自催化沉积。试样的表面状况、溶液条件和通电电流密度都对临界诱发时间有影响。铜基体达到临界诱发电位 $-0.520\text{ V}(\text{vs SCE})$ 和临界诱发时间是引发化学镀镍成功的必要和充分条件。计算表明, 新生的镍原子如果以单原子层覆盖铜表面, 其覆盖率大约为12%就足以诱发化学镀镍自催化过程。

关键词 电场诱发 化学镀镍 诱发过程

化学镀镍是一个异相催化的化学沉积过程, 具有自催化过程的特征, 只有在被称为具有“催化活性”的金属如Pd、Ni及Fe等的表面上该过程才能自发地发生^[1-3]。对那些不具备催化活性的金属如Cu、Mo等, 则必须经过活化处理才能在其表面上获得化学镀镍层^[1,4]。虽然有研究提出, 金属在镀液中的稳定电位可以作为鉴别金属有无催化活性的物理量^[5], 但并未能找到作为催化活性金属所必须具有的电位值。我们曾发现脉冲电场对该化学沉积过程有明显的加速作用^[6]。为了探索界面电场在诱发化学镀镍过程中的作用, 本研究采用计算机控制通电时间和快速采集数据等手段, 详细考察了在非催化活性金属Cu表面诱发化学镀镍的过程。实验结果将有助于进一步认识化学镀自催化过程的本质。

1 实验方法

1.1 试剂及条件

化学镀镍液成分为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.10 mol/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.22 mol/L, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.20 mol/L。镀液温度 $80 \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$, 除研究pH影响外, 镀液pH均为4.8。试样用

电解铜片, 经脱脂、除油、盐酸溶液活化、去离子水冲净后待用。

1.2 临界诱发电位值的测定

肉眼观察金属铜片上是否覆盖白色闪亮的化学镀镍层以辨认诱发效果。实验中以饱和甘汞电极作为参比电极, 利用JH2C恒电位仪对Cu基体依次施加不同的电位。每一个电位值下保持5min, 然后将试样自镀液中取出, 观察其表面, 以确定是否已被诱发, 并由此确定Cu表面上诱发镀镍的临界诱发电位。

1.3 化学镀镍临界诱发时间

通过外电源对已处于稳定电位的Cu施加不同的阴极电流进行诱发。通电时间用MCS-51系列单片机来控制, 同时由计算机采集诱发过程中迅速随时间变化的基体电位, 并作图。临界诱发时间是指在一定电流密度与实验条件下, 能够诱发成功的最短通电时间。

2 结果与讨论

2.1 临界诱发电位

试验结果表明, 当基体Cu电位等于或小于 $-0.520\text{ V}(\text{vs SCE})$ 时, 便能在试样表面上观察到有化学镀镍层的出现; 然而, 当施加的

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-08-03; 修回日期: 1995-12-07 王宝珏, 女, 56岁, 教授

电位大于该值时，即使延续时间再长，也不能获得镀镍层。由此可见，-0.520 V 是使非催化活性的金属 Cu 具有诱发化学镀镍能力的最小负电位值，我们把它称为临界诱发电位。

为了探讨临界诱发电位的物理意义，我们计算了 Ni²⁺ 的理论析出电位。已知 Ni²⁺ 与镀液中 Ac⁻ 能形成不大稳定的配合物 Ni(Ac)₂，25 °C 时其稳定常数的对数 lg β = 1.48^[8]。根据配合物的标准电极电位 E_配⁰ 与 β 的关系可求得 E_配⁰ 的值。

若考虑温度对电位的影响，并假定镍配离子/镍的电位温度系数近似与 Ni²⁺/Ni 的相等，可以计算求得在施镀温度下，镍的析出电位为 -0.285 V。以实验温度下饱和甘汞电极为参比电极，求得镍的理论析出电位是 -0.506 V。考虑到镍沉积过程的过电位以及计算机数据采集误差(±5 mV)等因素，此值与本文测定的临界诱发电位 -0.520 V 是一致的。由此可知，临界诱发电位就是镍在镀液中的析出电位。

有作者利用电子能谱仪对化学镀镍层进行过剥离深度分析，推测在诱发初期只产生零价 Ni 的沉积^[7]。因此，此结果也支持了临界诱发电位是镍的析出电位的观点。

2.2 基体表面状态对临界诱发时间的影响

将经过稀盐酸溶液不同时间活化处理的 Cu 片浸入镀液，通以 0.20 A/dm² 的阴极电流，分别测定其相应的临界诱发时间，结果示于表 1。由表可见，活化时间大于 15 min 后，临界诱发时间 t_c 不再改变。因此，实验研究均固定为 15 min。Cu 在盐酸中的活化，实质上是一个去除表面氧化物的过程，说明表面氧化物的存在会大大延长表面镀层诱发行核的时间。这一结果与对铁表面氧化物的研究结果相类似^[7]。

2.3 电流密度对 t_c 的影响

不同电流密度对 t_c 的影响见图 1。由图可见，t_c 随着电流密度增大而变短。由电流值和通电时间，我们计算了相应的电量消耗，结果列于表 2。不难看出，当电流密度增加了 4 倍时，诱发过程所需的最小电量仍变化不大，说

明诱发效果与所提供的电量之间存在着某种联系。

表 1 Cu 的活化时间与临界诱发时间的关系

活化时间 / min	0	5	10	15	20	25
临界诱发时间 / ms	> 250	100	50	45	45	45

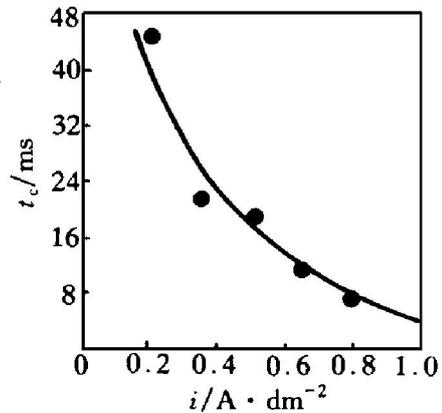


图 1 电流密度 i 与临界诱发时间 t_c 的关系

2.4 镀液 pH 值对 t_c 的影响

电流密度 i = 0.20 A/dm² 时，试验结果如图 2 所示。开始 t_c 随 pH 的增加而减小，在 pH = 4 的附近出现最小值。对此现象大致可以作这样的解释：在酸性比较大的镀液中，Ni²⁺ 和配合剂很少形成稳定的配合物，大多以游离状态存在，因此 Ni²⁺ 的还原电位大体是一定的。但因次磷酸离子的氧化-还原电位随 pH 的上升而负移，在一定的电场条件下，使次磷酸盐的氧化作用的驱动力增大，从而引发化学镀镍反应加快。当 pH > 4 时，Ni²⁺ 和配合剂形成稳定配合物的可能性增加。配合物配位键的强度对析出反应的速度有影响。

2.5 次磷酸盐浓度对 t_c 的影响

当 i = 0.20 A/dm² 时，次磷酸盐浓度对 t_c 的影响见图 3，其结果可以借助文献[9]得到解释。该文献综合了交流阻抗技术的原位测定等结果后提出，化学镀镍机理应包括 H₂PO₂⁻ 离子的表面吸附步骤。在 C(H₂PO₂⁻) < 0.23 mol/L 范围内，H₂PO₂⁻ 在试样表面的吸附量随镀

液中 NaH_2PO_2 浓度的增加而增加, 由此导致 H_2PO_2^- 的氧化反应加快, 加速了 Ni 还原的进行, 从而更快地引发化学镀过程, 使 t_c 减小。当 $C(\text{H}_2\text{PO}_2^-) > 0.23 \text{ mol/L}$ 时, H_2PO_2^- 的表面吸附达到饱和, 因此 t_c 也不再改变。

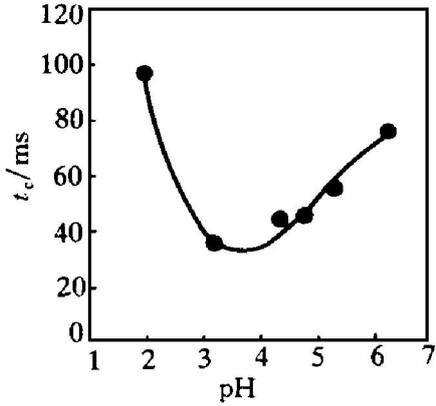


图2 pH 值与临界诱发时间 t_c 的关系

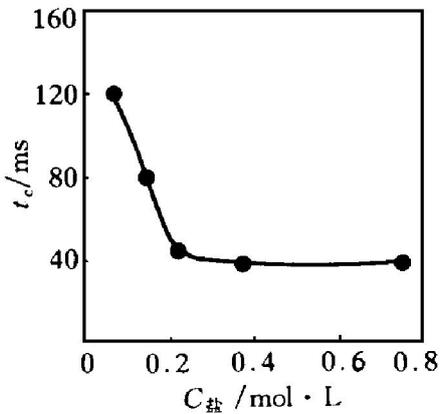


图3 次磷酸盐浓度与临界诱发时间 t_c 的关系

2.6 诱发过程中基体电位随时间的变化

图4是在 0.20 A/dm^2 的电流密度下, 对应不同诱发时间 Cu 基体电位的变化曲线。由图可见, 当通电时间大于和等于临界诱发时间 (58 ms 和 45 ms) 时, 其行为如曲线 1 和 2 所示: 电位先迅速负移, 后渐趋平缓; 中止通电后, 电位逐渐趋向 Ni-P 合金在镀液中的稳定电位 $-0.652 \text{ V (vs SCE)}$ 。这时取出的试样表面呈白亮色, 表明化学镀镍诱发已成功。曲线 3 和 4 为通电时间小于临界诱发时间的测量结果: 试样表面状态依然如故, 说明诱发不成功。实验表明, 只有当 Cu 基体电位到达或负

于临界诱发电位时, 化学镍的沉积过程才能发生。但这个沉积过程是否一定能导致诱发成功, 还取决于通电时间是否大于临界诱发时间。例如图中曲线 3, 虽然基体电位在电流中止时已超过临界诱发电位, 但由于通电时间不够长, Cu 基体上尚未沉积出足够数量的镍原子, 断电后镍的溶解超过镍的沉积, 从而导致化学镀镍过程诱发的失败。由以上分析可以看出, 为了在铜基体表面上诱发成功, 必须同时达到或超过临界诱发电位和临界诱发时间。

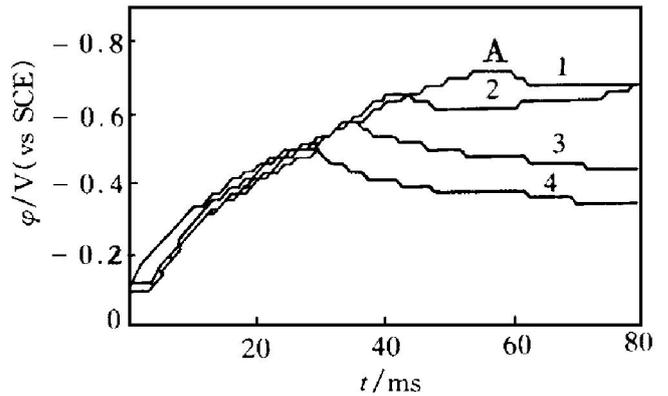


图4 基体 Cu 电位与时间的关系

($i = 0.20 \text{ A/dm}^2$)

1—58 ms; 2—45 ms; 3—35 ms; 4—28 ms

2.7 镍原子表面覆盖率的估算

前面曾提及诱发效果与提供的电量之间有某种联系, 这种联系就是诱发过程中在基体表面上沉积出来的镍原子的表面覆盖率。假设通电过程提供的电量用于 Ni^{2+} 离子的还原, 那么, 理论上可计算出沉积镍原子数 N^* , 计算结果列于表 2。由于不可避免副反应的存在, 实际沉积数目不会超过以上的理论计算值。作为一种估算, 假设以单原子层排列, 由镍原子半径的数值可算出覆盖整个试样表面所需要的镍原子数 N 。由 N^*/N 算得沉积镍原子的表面覆盖率, 结果列于表 2。从中可以看到, 在临界诱发时间内析出的镍原子数, 远不能把试样表面完全覆盖, 其平均最大覆盖率大约只有 12% (如果析出原子以微晶存在, 覆盖率将降低)。这说明, 如果沉积出来的镍原子全是具

有活性的,那么活性质点在表面的覆盖率大约为12%时就足以引发化学镀镍过程。

表2 电流密度与诱发过程中某些因素的关系

i / $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$	t_c / ms	诱发电量 / mC	N^* / 10^{-15}	表面覆盖 率/%	平均覆盖 率/%
0.20	45	3.24	10.0	13.4	
0.35	22	2.78	9.63	12.9	
0.51	19	3.44	10.7	14.3	12.0
0.65	12	2.81	9.49	12.7	
0.80	8	2.31	7.21	9.6	

3 结论

(1) 利用外电场诱发非催化活性金属 Cu 产生化学镀镍沉积时,存在着一个临界诱发电位: $-0.520\text{ V}(\text{vs SCE})$ 。当 Cu 电位低于该值时,诱发才有效。

(2) 临界诱发时间随电流密度增加而变短,并与基体 Cu 的表面状况和镀液环境有关。

(3) 诱发过程中基体 Cu 电位随时间增加

而负移。使 Cu 到达临界诱发电位和临界诱发时间,是诱发化学镀成功的必要和充分条件。

(4) 计算结果表明,假如电流效率为100%,产生的镍原子若以单原子层覆盖于 Cu 表面,其覆盖率大约为12%时就能诱发化学镀镍过程。

参考文献

- 1 Gavrilo G G. Chemical (Electroless) Nickel Plating. Redhill: Portcullis Press, 1979.
- 2 Smith S F. Metal Finish, 1979, 77(5): 60.
- 3 本间英夫,野口雅司.表面技术,1990,41: 164.
- 4 Flis J, Duquette D J. J Electrochem Soc, 1984, 131: 51.
- 5 方景礼.化学学报,1983,41: 129.
- 6 胡茂圃,王宝珏,王妹荣.北京科技大学学报,1990,12: 109.
- 7 Flis J, Duquette D J. J Electrochem Soc, 1984, 131: 34.
- 8 方景礼.多元络合物电镀.北京:国防工业出版社,1983: 340.
- 9 胡茂圃,栾本利.北京科技大学学报,1991,13: 162.

EFFECT OF EXTERNAL ELECTRIC FIELD ON INDUCTION PROCESS OF ELECTROLESS NICKEL PLATING

Wang Baojue, Shen Zhuoshen, Hu Maopu, Pan Jinxing

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Huang Zixun

University of Aeronautics and Astronautics Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT The induction of electroless Ni-P deposition on copper substrate by virtue of the external direct electric field was investigated. The data acquisition was carried out by microcomputer. The experimental results indicate that: (1) The potential of copper substrate has to be equal to or more negative than the critical induction potential $-0.520\text{ V}(\text{vs SCE})$, otherwise the deposition of electroless nickel would not occur; (2) The critical induction time depends on the surface state of the sample, the solution and the current density; (3) Surface coverage of 12% is enough for the substantial initiation of the electroless deposition, if the newborn nickel atoms are deposited in the form of monolayer.

Key words electric field electroless nickel plating induction process

(编辑 李 军)