

酸性化学镀镍中次亚磷酸钠 阳极氧化行为的研究

王美媛* 旷亚非 许 岩

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 采用线性电位扫描和交流阻抗法研究了酸性化学镀镍过程中还原剂次亚磷酸钠的阳极氧化行为. 结果表明, 次亚磷酸钠的氧化是一个复杂的电化学过程, 其阳极氧化行为受本身浓度、溶液温度、阳极扫描速度以及 Ni^{2+} 的影响, 在其氧化反应之前可能存在异相界面转化步骤, 该步骤成为整个氧化过程的控制步骤.

关键词 化学镀镍, 阳极氧化, 次亚磷酸钠

化学镀镍是一个共轭电化学过程, 它包括镍离子的阴极沉积和还原剂次亚磷酸钠的阳极氧化, 镍的沉积速度受次亚磷酸钠阳极氧化速度控制^[1,2], 即次亚磷酸钠的氧化是化学镀镍过程的控制步骤. 自60年代以来, 有关化学镀镍机理, 特别是对于还原剂次亚磷酸钠氧化机理的研究工作已有了许多报道. 一些作者认为, 次亚磷酸钠并非真正的还原剂, 由它分解产生的氢原子或氢气, 氢负离子^[3]才是真正的还原剂. Abrantes L M^[4]利用激光偏振光探针技术研究认为, 次亚磷酸钠的吸附和磷-氢键的均裂是化学镀镍中的非法拉第步骤. 近来, 还有些作者认为, 次亚磷酸钠的氧化过程中有氢自由基和次亚磷酸根自由基产生^[5,6]. 但这些观点尚缺乏直接有效的实验依据, 化学镀镍机理仍是一个具争论性的课题.

作者曾对 $\text{pH} = 9.0$ 的碱性化学镀镍体系的电化学行为进行过研究^[7]. 本文就酸性化学镀镍过程中次亚磷酸钠在镍电极上的阳极氧化行为进行研究, 详细讨论了次亚磷酸钠在不同浓度、不同温度、不同扫描速度下的阳极氧化行为, 以及次亚磷酸钠阳极氧化的交流阻抗特性.

1 实验部分

实验采用三电极体系, 工作电极为纯镍丝 (99.99%, $d = 1.28 \text{ mm}$), 仔细除油后, 非工作部分用环氧树脂封装, 实验前用酸性抛光液 (H_3PO_4 H_2SO_4 $\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$, 重量百分比) 将镍丝电抛光 5 min, 得到面积约为 0.40 cm^2 的光亮表面. 大面积铂片 (4 cm^2) 作辅助电极, 饱和甘汞电极作参比电极.

研究体系: 试验用基础液组成为: $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (柠檬酸 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + H_3BO_3 ($0.20 \text{ mol} \cdot$

本文 1999-05-25 收到, 1999-07-08 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目 (29773012)

* 通讯联系人 (现工作单位: 湖南化工研究院, 长沙 410007)

L^{-1}), $\text{pH} = 5.5$ (用 NaOH 调节). 在基础液中分别加入 $0.10 \sim 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 或 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 或两者同时添加, 构成试验用研究体系. 所用试剂均为市售分析纯试剂, 溶液均用二次蒸馏水配制.

电化学试验所用仪器: M273 (EG&G 公司), 电位扫描范围 $-1.000 \sim +1.000 \text{ V}$, 扫描速度 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 交流阻抗测试频率 $0.01 \text{ Hz} \sim 1.000 \text{ Hz}$, 正弦波电位幅值 $\pm 5 \text{ mV}$.

2 结果与讨论

2.1 不同体系的阳极极化行为分析

对 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$ 体系 (以下简称为基础液) 在 $-1.000 \sim +1.000 \text{ V}$ 电位范围进行阳极扫描, 电位在 -0.200 V 时出现一阳极氧化峰 (峰 A); 向基础液中添加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$, 仍只检测到峰 A, 峰 A 即为镍的阳极钝化峰. 若向基础液中添加 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$, 阳极扫描曲线除峰 A 外, 还在 -0.640 V 处出现一阳极氧化峰 (峰 B), 即峰 B 为 H_3PO_2 或 H_2PO_2^- 在镍表面的阳极氧化峰. 向基础液中同时添加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$, 阳极极化曲线除峰 A、峰 B 外, 在电位为 0.300 V 处出现另一阳极氧化峰 (峰 C), 同时峰 B 较体系无 NiSO_4 存在时大得多, 结果见图 1. 为验证峰 C, 作基础液 + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_3$ 体系的阳极极化曲线, 得峰 A 与峰 C, 由此可知, 峰 C 为 H_3PO_3 或 H_2PO_3^- 的阳极氧化峰. 基础液

+ $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 体系之所以在 0.300 V 出现 H_3PO_3 或 H_2PO_3^- 的阳极氧化峰, 是由于除 H_3PO_2 或 H_2PO_2^- 在镍电极表面因阳极极化氧化为 H_3PO_3 或 H_2PO_3^- 外, 同时还因 Ni^{2+} 与 H_3PO_2 或 H_2PO_2^- 共存, 电极界面将发生共轭反应 (化学镀镍) 而产生 H_3PO_3 或 H_2PO_3^- , 聚积在电极表面并进一步再氧化. 但对于基础液 + $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 体系, 虽然 NaH_2PO_2 也会因阳极极化被氧化为 H_3PO_3 或 H_2PO_3^- , 但其表面浓度较低且向本体溶液扩散, 故在较慢的扫描速度下, 难以检测到 H_3PO_3 或 H_2PO_3^- 的阳极氧化电流.

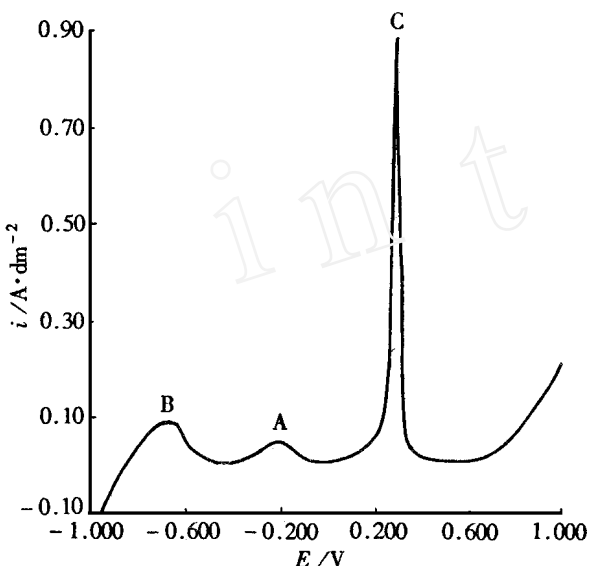


图1 基础液 + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 体系的阳极扫描曲线

Fig. 1 Anodic sweep curve in nickel electrode

$\text{pH} = 5.5$, 353 K , $\nu = 5 \text{ mV/s}$. Bath composition:
 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 +$
 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$

2.2 体系参数对次亚磷酸钠阳极氧化行为的影响

1) 次亚磷酸钠浓度的影响

在基础液 + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 溶液中添加不同浓度的 NaH_2PO_2 , 作阳极极化扫描, 由结果得知, NaH_2PO_2 的阳极氧化峰电位 E_p 不随其浓度变化, 氧化峰电流 i_p 在浓度小于 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 前, i_p 随浓度增加而线性增加, 而当 NaH_2PO_2 浓度大于 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 峰电流增加幅度变得很小, 不呈线性关系, 见图 2. 根据线性扫描原理^[8], 对于给定体系, 不管电极反应可逆与否, 当电位扫描速度一定时, 峰电位为定值, 与浓度无关; 峰电流与浓度成正比, 即 $i_p \propto c$. 由此可见, NaH_2PO_2 的阳极氧化并非受电化学步骤或传质步骤控制, 在 NaH_2PO_2 的液相传质与电化学反应步骤之间, 可能存在表面转化步骤, 并成为 NaH_2PO_2 的控制步骤.

2) 温度的影响

分别对基础液 + $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 和基础液 + $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 体系作不同温度下的阳极扫描曲线 ($\text{pH} =$

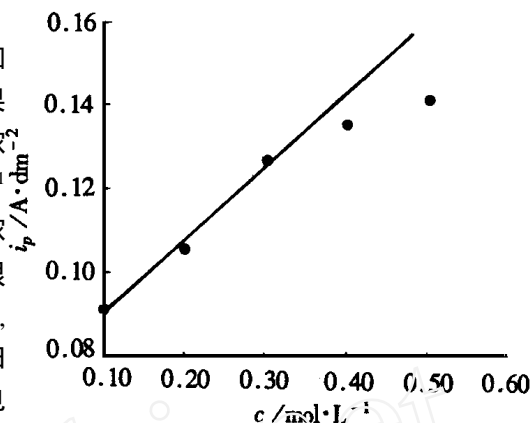


图 2 NaH_2PO_2 氧化峰电流 i_p 与其浓度 c 关系

Fig. 2 The relation between NaH_2PO_2 oxidizing peak current density i_p and its concentrations c

Bath composition: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$
+ NaH_2PO_2 (varied) + $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ + $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$, pH
 $= 5.5$, 353 K , $= 5 \text{ mV/s}$

5.5, $= 5 \text{ mV/s}$), 得两体系在不同温度下的次亚磷酸钠氧化峰值电流密度与温度的关系曲线, 见图 3. 由图知, 次亚磷酸钠氧化峰电流密度的对数与绝对温度倒数均呈直线关系, 根据反应活化能的计算公式^[9]:

$$\frac{d \ln i}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad (1)$$

式中 T 为绝对温度, i 为反应的电流密度, R 为气体常数, E_a 为反应表观活化能, 分别算得: 对添加 Ni^{2+} 和不添加 Ni^{2+} 的体系, 其次亚磷酸钠在电极表面的阳极氧化反应活化能分别为 $59.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $61.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者相差不大. 由此说明体系中 Ni^{2+} 的存在虽可显著增加 NaH_2PO_2 在 Ni 电极表面的阳极氧化速度, 但并未改变 NaH_2PO_2 的反应历程 (反应活化能几乎不变). NaH_2PO_2 阳极氧化电流值因 Ni^{2+} 存在而增大, 可能是因为 Ni^{2+} 与 H_3PO_2 或 H_2PO_2^- 电极表面的共轭反应 (无电解沉积) 产生了新鲜镍表面, 增加了 H_3PO_2 或 H_2PO_2^- 发生阳极氧化的反应活性点, 从而使阳极氧化电流明显增大, 而反应活化点的增加并不改变 NaH_2PO_2 阳极氧化的反应历程.

3) 阳极扫描速度的影响

作基础液 + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 体系在不同扫描速度下的阳极极化曲线得知, 随扫描速度增加, 次亚磷酸钠氧化峰电流逐渐增加, 峰电位略向阴极方向移动.

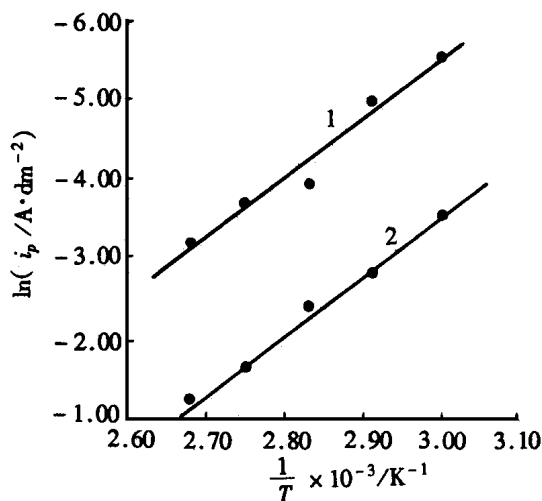
图3 NaH_2PO_2 氧化峰电流对数 $\ln i_p$ 与 $1/T$ 关系

Fig. 3 The relation between logarithm of NaH_2PO_2 oxidizing peak current $\ln i_p$ and $1/T$

1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$;

2) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH} = 5.5$, $v = 5 \text{ mV/s}$

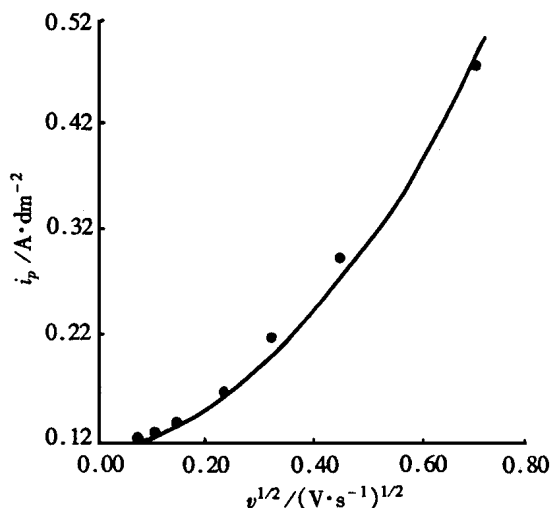
图4 NaH_2PO_2 氧化峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$

Fig. 4 The relation between NaH_2PO_2 oxidizing peak current i_p and $v^{1/2}$

Bath composition: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH} = 5.5$, 353 K

由峰电位与电位扫描速度的关系, NaH_2PO_2 的阳极氧化并非受电化学步骤控制, 而可能受扩散控制或异相转化步骤控制. 作该体系的循环伏安曲线, 并未获得与次亚磷酸钠氧化反应相对应的还原峰. 说明次亚磷酸钠的氧化是不可逆的. 这与 Abrantes^[10]得到的结论相同. 由此说明液相传质过程也非电极过程的控制步骤, 而异相转化步骤则可能是 NaH_2PO_2 氧化过程的控制步骤. 利用阳极氧化峰值电流密度 i_p 与扫描速度平方根 $v^{1/2}$ 之间的关系, 可分析电极过程中是否存在前置吸附过程^[11], NaH_2PO_2 氧化电流密度 i_p 与扫描速度平方根 $v^{1/2}$ 的关系如图4所示, 该曲线为一条向上弯曲的递增抛物线, 显示出反应的电活性物质自动吸附于电极表面的特点. 由此可知, 次亚磷酸钠在发生氧化反应前均先吸附于镍电极表面. 但并不能据此认为吸附过程为 NaH_2PO_2 氧化过程的控制步骤, 很可能还存在其它的异相前置转化过程.

2.3 酸性化学镀镍的交流阻抗研究

图5是基础液 + $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 体系在次亚磷酸钠氧化峰电位处的交流阻抗图, 该图包含两个电容圈, 高频电容圈是双电层充电和电化学转移电阻所致, 它的电化学反应电阻很大, 达 $3.5 \text{ k}\Omega$. 低频电容圈可能是由于 H_3PO_2 或 H_2PO_2^- 吸附引起的. 图6是在该体系加入 Ni^{2+} 后在次亚磷酸钠氧化峰电位处的交流阻抗图. 它的高频部分是一电容圈, 这也是电化学

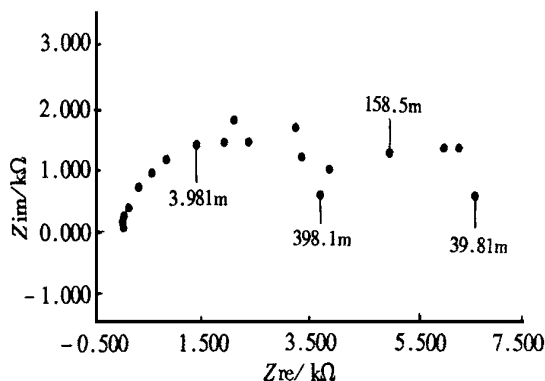


图5 基础液 + 0.10 mol · L⁻¹ NaH₂PO₂ 体系在 - 0.640 V 的交流阻抗图 , pH = 5.5 , 353 K

Fig. 5 AC impedance spectra at - 0.640 V. Bath composition : 0.10 mol · L⁻¹ NaH₂PO₂ + 0.20 mol · L⁻¹ H₂C₄H₄O₄ + 0.20 mol · L⁻¹ H₃BO₃ , pH = 5.5 , 353 K

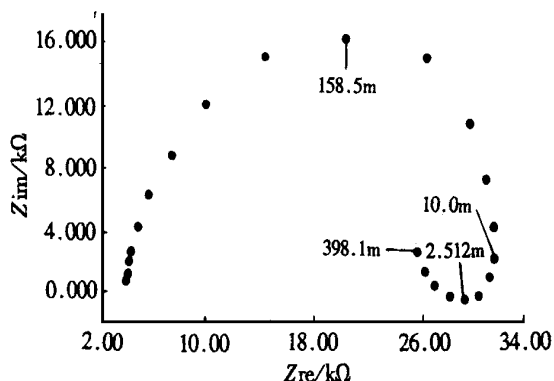


图6 基础液 + 0.50 mol · L⁻¹ NiSO₄ + 0.10 mol · L⁻¹ NaH₂PO₂ 体系在 - 0.640 V 的交流阻抗图 , pH = 5.5 , 353 K

Fig. 6 AC impedance spectra at - 0.640 V. Bath composition : 0.05 mol · L⁻¹ NiSO₄ + 0.10 mol · L⁻¹ NaH₂PO₂ + 0.20 mol · L⁻¹ H₃BO₃ + 0.20 mol · L⁻¹ H₂C₄H₄O₄ , pH = 5.5 , 353 K

传递反应和双电层充电的贡献,其电化学极化电阻约 28 Ω,较不加 Ni²⁺ 体系小得多,这表明加入 Ni²⁺ 使次亚磷酸钠氧化反应更易进行,与线性扫描实验所得结果一致.低频部分为一电感圈,这可能由于研究电极上有镍的氧化膜,膜上存在吸附性物质^[12],本研究中可能是 H₃PO₂ 或 H₂PO₂⁻ 吸附所引起的.

3 结 论

1) 次亚磷酸钠在镍电极表面的阳极氧化行为受本身浓度、溶液温度、阳极扫描速度以及 Ni²⁺ 的影响.

2) 溶液中 Ni²⁺ 对次亚磷酸钠阳极氧化的促进作用主要是由于 Ni²⁺ 与 H₃PO₂ 或 H₂PO₂⁻ 共轭反应产生的新鲜镍沉积层,增加了起催化作用的活性反应点,但对次亚磷酸钠阳极氧化的反应活化能影响不大.

3) Ni²⁺ 与 H₃PO₂ 或 H₂PO₂⁻ 共轭反应产生的次亚磷酸钠的氧化产物可能为 H₃PO₃ 或 H₂PO₃⁻.

4) 次亚磷酸钠的氧化是一个复杂的电化学过程.在其氧化反应发生前可能存在吸附等异相界面转化步骤,它成为整个反应速度的控制步骤.

Investigation of Sodium Hypophosphite Anodic Oxidizing Behavior in the Process of Acid Electroless Nickel Deposition

Wang Meiyuan* Kuang Yafei Xu Yan

(Coll. of Chem. and Chem. Eng., Hunan Univ., Changsha 410082)

Abstract The anodic oxidizing behavior of sodium hypophosphite in the process of electroless nickel deposition ($\text{pH} = 5.5$) was investigated with the linear potential sweep method and alternating current impedance. The results indicated that, the oxidation of NaH_2PO_2 was a complicated electrochemical process and affected by the concentration of NaH_2PO_2 , the temperature of the bath, the sweep rate and the existence of nickel ion. The NaH_2PO_2 electrooxidation reaction was very likely preceded by heterogeneous interface transformation process, which might be the control step of the whole anodic process.

Key words Electroless nickel deposition, Anodic oxidation, Sodium hypophosphite

References

- 1 Gafin A H, Orchard S W. Current - potential relationships for the half - reactions in two electroless nickel plating baths using the quartz crystal microbalance electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22: 830 ~ 834
- 2 Donahue F M, Yu C U. A study of the mechanism of the electroless deposition of nickel. *Electrochimica Acta*, 1970, 15: 237 ~ 239
- 3 Lukes R M. The mechanism for the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite ion. *Plating*, 1964, 51: 969
- 4 Abrantes L M, Oliveira M C, Vieil E. A probe beam deflection study of the hypophosphite oxidation on a nickel electrode. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(9): 1 515 ~ 1 524
- 5 Podesta J J, Piatti R C V, Arvia A J. Voltammetric behaviour of platinum in aqueous solutions containing sodium hypophosphite. *J. Appl. Electrochem.*, 1990, 20: 245 ~ 251
- 6 Shastri L V, Huie R E, Neta P. Formation and reactivity of hypophosphite and phosphite radicals and their peroxy derivatives. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 1 895 ~ 1 899
- 7 王美媛, 旷亚非. 次亚磷酸钠体系化学镀镍的电化学研究. *腐蚀与防护*, 1999, 20(8): 339
- 8 刘永辉编著. 电化学测试技术. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 128 ~ 139
- 9 天津大学物理化学教研室编. 物理化学(第二版), 下册. 北京: 高等教育出版社, 1983: 244
- 10 Abrantes L M, Oliveira M C, Bellier J P, Lecoq J. Electro - oxidation of hypophosphite ions on nickel single crystal electrodes. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11, 12): 1 915 ~ 1 922
- 11 Anson F. 讲授, 黄慰曾等 编译. 电化学和电分析化学. 北京: 北京大学出版社, 1991: 7
- 12 龚竹青编. 理论电化学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 189