

镍氧化膜对 H_2PO_2^- 电氧化的去活化效应

蒋太祥* 吴辉煌

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 应用开路电位测量和循环伏安法研究碱性介质中 H_2PO_2^- 在镍电极上的电氧化过程,并对镍氧化膜的去活化机理进行了探讨.结果表明,镍电极在碱性介质中由于氧化膜的快速形成而显示出明显的非催化活性. H_2PO_2^- 的氧化发生在较负的电位范围, HPO_3^{2-} 为氧化的最终产物. H_2PO_2^- 的氧化过程分为 H_2PO_2^- 吸附、P-H键断裂、活性中间物形成及其氧化等步骤. H_2PO_2^- 与活性镍充分的相互作用是形成活性基团及随后氧化的必要条件.

关键词 次亚磷酸盐,电氧化,镍电极

尽管人们对化学镀镍磷合金的研究和应用已相当广泛,但其沉积机理仍是一个备受争论的问题^[1~5].化学镀镍过程中,溶液中镍离子的还原和次亚磷酸钠的氧化同时发生,次亚磷酸钠的氧化在很大程度上起着决定性的作用^[1,6~7].研究次亚磷酸钠在不同基体表面的氧化行为,有助于更深入地了解化学镀镍的沉积过程.

次亚磷酸钠的电氧化行为很大程度上依赖于金属基体的性质,不同的基体材料具有不同的催化活性^[1,8~9].镍是良好的吸氢-脱氢催化剂,对化学镀镍有很强的自催化能力,但镍在碱性介质中很容易氧化^[10],镍氧化膜的形成必然会阻止次亚磷酸根阴离子与活性镍基体的充分接触.按照还原剂氧化的吸附-均裂氧化理论^[4],活性基团的形成及其进一步氧化必然受到影响,而这方面的研究还未见报道.本文采用开路电位测量和循环伏安方法研究了碱性介质中 H_2PO_2^- 在镍电极上的电化学行为,并对镍氧化膜的去活化机理进行了探讨.

1 实验方法

开路电位测量和循环伏安实验采用传统的三电极体系.工作电极为截面积 0.05 cm^2 的镍片,辅助电极为铂片 (12 cm^2),参比电极为饱和甘汞电极.测试仪器为 EG&G PRINCETON-APPLIED RESEARCH 生产的 Model 263A 型恒电位仪,电位扫描从下限开始正向进行.实验前镍电极依次用 1 - 6# 金相砂纸打磨至镜面光亮后,再依次用 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉精抛光,然后超声波清洗.每次测量前镍电极均需重新抛光,使表面新鲜无氧化膜.电化学实验所用电解液由分析纯试剂和二次蒸馏水配制,测量前溶液充 N_2 除氧 15 分钟.若无特别注明,实验中均记录第一次循环得到的伏安曲线.

本文 1999-01-01 收到; 自然科学基金资助项目

*通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 开路电位

开路电位变化可以用于评价镍电极在碱性介质中对 H_2PO_2^- 氧化的催化活性. 如图 1A 所示, 镍电极在 $0.1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液中的开路电位一直往正向移动, 不能达到稳定值, 并且比化学镀镍沉积的电位正得多, 镍表面显示出明显的非催化活性. 但当电极在比 -1.00 V 更负的电位极化一定的时间后(图 1B), 开路电位负移到 -1.15 V 并保持恒定. 当极化电位正于 -0.95 V 时, 开路电位向相当正的电位值变化, H_2PO_2^- 氧化不能进行. 因此, 要使 H_2PO_2^- 的氧化能够发生, 必须给定一个较负的电位脉冲, 这表明镍电极在碱性介质中由于氧化膜的存在会阻止 H_2PO_2^- 氧化的自发进行. L. M. Abrantes 等人给出了相似的结果^[15].

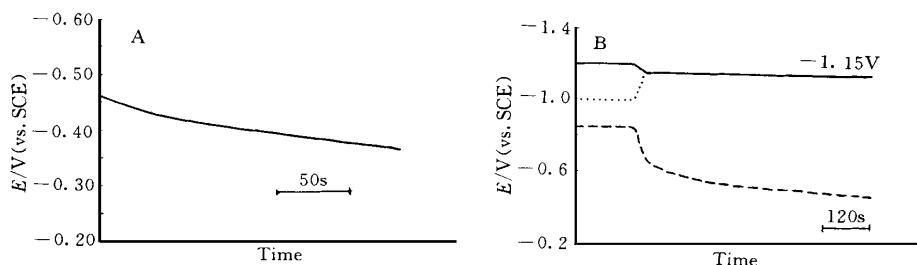


图 1 镍电极在 $0.1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液中的开路电位变化

Fig. 1 Open circuit potential before (A) and after 2 min cathodic potential polarisation (B) at -0.85 V (---), -1.00 V (.....) and -1.2 V (—) of a nickel electrode in $0.1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ solution

2.2 镍电极在碱性次亚磷酸钠介质中的伏安行为

图 2 为镍电极在 0.1 mol/L NaOH (虚线) 和 $0.1 \text{ mol/L NaOH} + 0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ (实线) 溶液中的循环伏安图. 图中峰 A 和 A' 对应于反应:



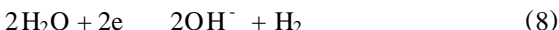
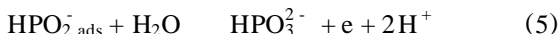
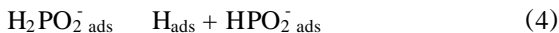
峰 B 和 B' 对应于可逆过程:



当扫描上限为 -0.5 V 时, 负向扫描时还原峰 A 出现, 这表明较负的扫描上限能使氧化膜还原. 但当扫描上限为 0.6 V 时, 峰 A 消失, 这是由于在较正的扫描上限条件下, $-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 不可逆地转变 $-\text{Ni}(\text{OH})_2$, 使得 $\text{Ni}(\text{O})/\text{Ni}(\text{II})$ 的转变过程成为不可逆的缘故. 据文献报道^[11], 当在较宽较正的电位范围内扫描时, 氧化膜由镍表面的紧密单分子层和与电解液接触的多孔性外层组成, 这种含水性氧化膜很难还原.

向溶液中加入次亚磷酸钠后, 在大约 0.95 V 处出现一个新的氧化峰 C, 对应于 H_2PO_2^- 的氧化, 在高电位区未见氧化发生. 当扫描上限较负时, 负向扫描时在镍氧化膜还原与溶剂还原反应之间还出现一个氧化峰 C, 但扫描上限较正时, 峰 C 不出现. 根据吸附-均裂氧化理论, 次

亚磷酸钠氧化时首先是 H_2PO_2^- 在有催化活性的镍上吸附,接着是氢键断裂和活性中间物形成^[4,12~14]:



当扫描上限较正时,镍表面形成较多非催化活性的 $-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 且在负向扫描时不能还原为镍, H_2PO_2^- 在活性镍基体上的吸附受到阻止,活性基团的形成及随后的氧化受到抑制因而表现出严重的去活化作用。

为尽可能减少不可逆 $-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的生成,将扫描上限限制在 -0.5 V 以内。图3为不同扫描上限时的伏安图。当扫描上限为 -0.6 V 时,负向扫描的氧化峰A比正向扫描的氧化峰A'电位更负,且峰A的氧化电流比峰A'大得多。但当扫描上限为 -0.75 V 时,镍氧化膜不会形成,因而A、A'的峰位和峰高趋于相近,峰高和峰位的微小偏移可能与较 H_2PO_2^- 氧化电位稍负的析氢反应的叠加有关。有研究者认为^[15],在碱性介质中, H_2PO_2^- 氧化的最终产物为 HPO_3^{2-} ,所以峰A的出现不可能是由于正向扫描时形成的产物(HPO_3^{2-})进一步氧化引起的,它同样是由于 H_2PO_2^- 氧化成 HPO_3^{2-} 的结果。图4是镍电极在 $0.1\text{ mol/L NaOH} + 0.2\text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_3$ 溶液中的伏安图,在峰A位置处并不出现氧化峰,与在 0.1 mol/L NaOH 溶液中得到的结果几乎完全一样。这证明在碱性环境下, H_2PO_2^- 氧化的最终产物只能是 HPO_3^{2-} ,而不会进一步氧化成 H_3PO_4 。

图5是镍电极在 $0.1\text{ mol/L NaOH} + 0.2\text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液中前三次循环扫描得到的伏安图。无论是正向扫描还是负向扫描,随着扫描次数的增加,峰高明显降低,峰位向更正的电位方向移动, H_2PO_2^- 氧化速度逐渐降低,这显然与不可逆的非活性氧化膜随扫描次数的增加而增加有关。如果正向扫描到 -0.5 V 后恒电位不同时间后再负向扫描(图略),发现负向扫描时 H_2PO_2^- 氧化速度随恒电位时间的延长而显著降低,这表明不可逆氧化膜的去活化效应与氧化时间有明显的依赖关系。

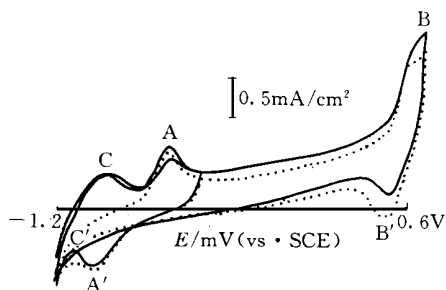


图2 镍电极在 0.1 mol/L NaOH (虚线)和 $0.1\text{ mol/L NaOH} + 0.1\text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ (实线)中的循环伏安图

Fig. 2 Typical voltammograms of a nickel electrode in 0.1 mol/L NaOH in absence (.....) or presence (—) of $0.1\text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ solution at various anodic potential limit, $T = 25^\circ\text{C}$, $\nu = 50\text{ mV/s}$

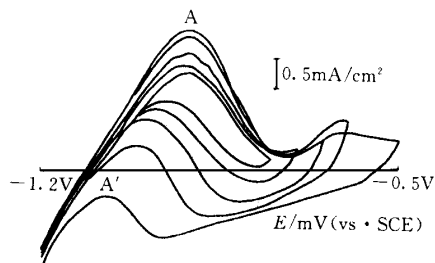


图3 不同扫描上限时镍电极在 $0.1\text{ mol/L NaOH} + 0.2\text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ 溶液中的伏安图

Fig. 3 Voltammograms of a nickel electrode in $0.1\text{ mol/L NaOH} + 0.2\text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_2$ solution at various anodic potential limit, $T = 25^\circ\text{C}$, $\nu = 100\text{ mV/s}$

温度和次亚磷酸钠浓度对伏安行为的影响如图 6、图 7 所示. 随着次亚磷酸钠浓度增加和温度升高, H_2PO_2^- 氧化速度显著加快, 这就解释了为什么化学镀镍要在较高的温度和一定的还原剂浓度条件下才能进行. 但当次亚磷酸钠浓度达到一定值后, 其氧化速度逐渐趋于稳定, 这种浓度依赖关系可以从 H_2PO_2^- 氧化的吸附-均裂机理得到解释. 次亚磷酸钠浓度越低, H_2PO_2^- 和 OH^- 之间的竞争吸附增强, 将有更多的 OH^- 吸附在镍表面并形成非活性的氧化膜. 随着次亚磷酸钠浓度增加, H_2PO_2^- 在活性镍表面吸附越多, 溶液中 OH^- 吸附的可能性越小, H_2PO_2^- 氧化速度加快, 但当浓度增加到一定值后, H_2PO_2^- 的吸附趋于饱和, 因而其氧化速度不再显著增加.

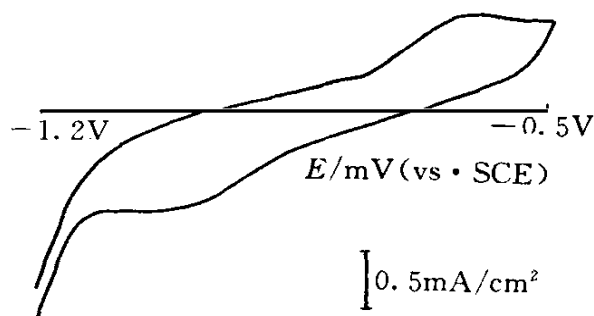


图 5 镍电极在 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L NaH_2PO_2 溶液中前三次循环扫描得到的伏安图

Fig. 5 The first three cycles for an initially clean nickel electrode in 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L NaH_2PO_2 solution, $T = 25^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$

是不同扫描速度下得到的伏安曲线. 扫描速度越快, 负向扫描时 H_2PO_2^- 氧化电流密度越低. 这说明在 H_2PO_2^- 氧化前有一个前置化学步骤(即活性基团的形成)决定着 H_2PO_2^- 氧化反应的速度. 当扫描速度快时, 只有较短的时间允许 P-H 键断裂, 因而氧化速度较低.

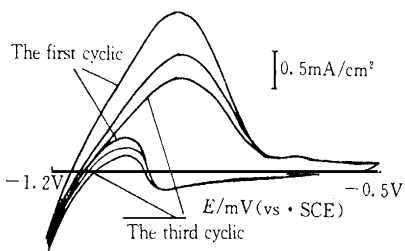


图 4 镍电极在 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L Na_2HPO_3 溶液中的伏安图

Fig. 4 Voltammograms of a nickel electrode in 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L Na_2HPO_3 solution, $\nu = 50 \text{ mV/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 8

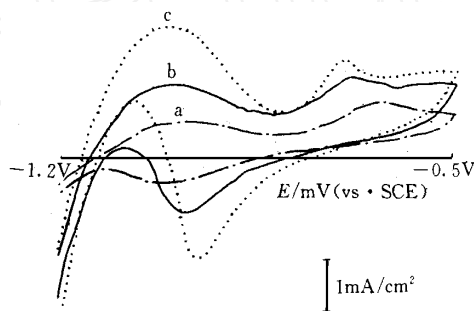


图 6 温度对镍电极伏安行为的影响

Fig. 6 Voltammograms of a nickel in 0.1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaH_2PO_2 solution at various temperature, $T/^\circ\text{C}$: a) 25, b) 55, c) 80, $\nu = 100 \text{ mV/s}$

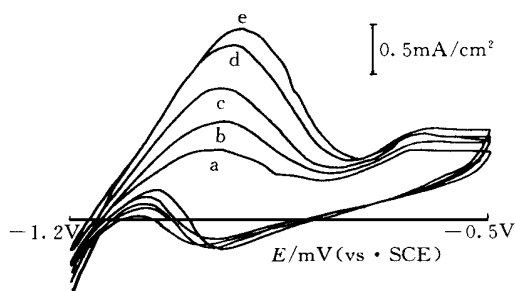


图7 次亚磷酸钠浓度对镍电极伏安行为的影响

Fig. 7 Voltammograms of a nickel electrode in 0.1 mol/L NaOH in presence of various NaH_2PO_2 concentration, a) 0.01 mol/L, b) 0.05 mol/L, c) 0.1 mol/L, d) 0.15 mol/L, e) 0.2 mol/L. $T = 25^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$

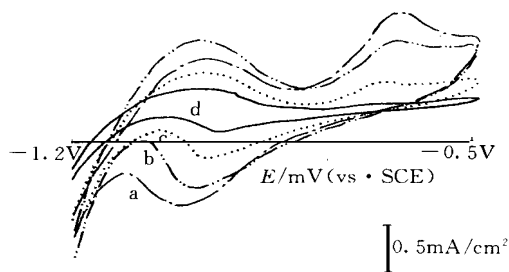


图8 扫描速度对镍电极伏安行为的影响

Fig. 8 Voltammograms of a nickel electrode in 0.1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L NaH_2PO_2 solution at various sweep rate $\nu/\text{mV s}^{-1}$, a) 100, b) 50, c) 20, d) 10, $T = 25^\circ\text{C}$

Deactivation of Nickel Oxide/ Hydroxide to Electrooxidation of H_2PO_2^- Anions on Nickel Electrodes in Alkaline Solutions

Jiang Taixiang* Wu Huihuang

(Dept. of Chem., Xiamen Univ. and State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surfaces, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract Electrooxidation of hypophosphite anions on polycrystalline nickel in alkaline solutions has been investigated by cyclic voltammetry and open circuit potential measurements. The results are explained based on the mechanism that the first step of hypophosphite oxidation is the adsorption of hypophosphite ions on nickel, followed by the homolysis of its hydrogen bond with the formation of radicals. The oxidation of hypophosphite on nickel in alkaline medium occurs at lower potentials between ca. $-0.8 \text{ V} \sim -1.1 \text{ V (SCE)}$ and phosphite ion is the only oxidation product. There is no indication of hypophosphite oxidation at higher potentials. Severe deactivation of the surface occurs when the nickel surface is covered with surface oxide/ hydroxide films which separates the hypophosphite ion from nickel substrate. The results show that the rate of the anodic oxidation of hypophosphite depends strongly on the nature of the nickel substrate, operation temperature, hypophosphite concentration and sweep rate.

Key words Hypophosphite, Electrooxidation, Nickel electrode

References

- 1 Izumi Ohno ,Osamu Wakabayashi , Shiro Haruyama. Anodic oxidation of reductants in electrolessplating. J. Electrochem. Soc. ,1985 , 132 :2 323
- 2 Jusys Z, Liaukonis J , Vaskelis A. The mechanism of electroless Ni- P deposition studied by electrochemical mass spectrometry. J. Electroanal. Chem. ,1992 ,325 :247
- 3 Dugas J , Szasz A. Factors affecting the adhesion of electroless coatings. Surf. Coatings Technol. ,1993 , 58 :57
- 4 Abrantes L M , Correia J P. On the mechanism of electroless Ni- P plating. J. Electrochem. Soc. ,1994 ,141 :2 356
- 5 Lukes R M. The mechanism for the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite ion. Plating ,1964 ,No. 10 :969
- 6 Bindra P , Tweedie J. Mechanisms of electroless metal plating :1. Application of the mixed potential theory. J. Electrochem. Soc. ,1983 ,130 :1 112
- 7 Gafin A H , Orchard S W. Current-potential relations for the half reactions in two electroless nickel plating baths using the quartz crystal microbalance electrode J. Appl. Electrochem ,1992 ,22 :830
- 8 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
- 9 Burke L D , Lee B H. Oxidation of some reducing agents used in electroless plating baths at gold anodes in aqueous media. J. Appl. Electrochem ,1992 ,22 :48
- 10 Hahn F , Beden B , Croissant M J , Lamy C. In situ uv visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface. Electrochimica Acta , 1986 ,31(3) :335
- 11 Burke L D , Whelan D P. Growth of an electrochromic film on nickel in base underpotential cycling conditions. J. Electroanal. Chem. ,1980 ,109 :385
- 12 Smith S F. The mechanics of electroless nickel deposition. Met. Finish. ,1979 ,77 :60
- 13 Abrantes L M , Bewick A , Kalaji M , Oliveira M C. Electrooxidation of hyophosphite on single-crystal nickel electrodes :an in situ IR study J. Chem. Soc. ,Faraday Trans ,1996 , 92(23) :4 663
- 14 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 :1 515
- 15 Abrantes L M , Oliveira M C , Correia J P , Bewick A , Kalaji M. In situ study of the electrooxidation of hypophoshite on a polycrystalline nickel electrode , J. Chem ,Soc. ,Faraday Trans. ,1997 ,93(6) :1 119