

研究简报 ·

缓冲剂对镀镍过程作用机理的研究

高灿柱* 鹿玉理 刘汝涛 陈方

(山东大学环境工程系 济南 250100)

李树本

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

电镀镍是量大面广的镀种,它作为镀铬、贵金属、仿金、枪黑、黑镍的底层,用途非常广泛^[1].在镀镍过程中,氢离子和镍离子在阴极上竞争还原,使得阴极附近溶液的 pH 高于本体溶液.当镀液的 pH 较低时,氢离子还原较多,电流效率降低. pH 较高时,易形成氢氧化镍沉淀而影响镀层质量.即使镀液 pH 控制在 3~5 的范围内,当无缓冲剂或搅拌强度不够或电流密度太大时^[2],也会在阴极附近形成氢氧化镍沉淀.可见,缓冲剂对镀镍过程起着非常重要的作用.工业上一般采用硼酸作为电镀镍镀液的缓冲剂. James P. Hoare^[3]认为:硼酸不仅起着缓冲剂的作用,而且是电沉积镍的催化剂.本文采用循环伏安法研究了硼酸、氯化铵和醋酸三种缓冲剂对电镀镍的影响.这方面的研究国内外尚未见报导.

1 实验方法

电解液用分析纯试剂和三次蒸馏水配制,基础电解液的成分是 1 mol/L NiSO₄ 加 0.2 mol/L NiCl₂. 实验在 298 ± K, pH = 2.03, 200 mL 的单室电解池中进行. 工作电极为铂电极,面积 0.017 cm²;辅助电极采用大面积铂电极;以饱和甘汞电极作参比电极. 工作电极采用文献[4]的方法进行清洗. 循环伏安图由 HDV-7 型恒电位仪, LZ3-204 型 X-Y 记录仪和 DCD-1 型信号发生器完成.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安图中各氧化还原峰的归属

图 1(实线)示出对 Watts 镍电

解液(1 mol/L NiSO₄, 0.2 mol/L NiCl₂, 0.5 mol/L H₃BO₃)于电位区间 -1.63 ~ +1.63 V (vs. SCE),以 33 mV/s 扫描速率进行电位扫描得到循环伏安图,图中显示两个阳极峰 a, a

本文 1997-08-19 收到,1997-10-17 收到修改稿

* 通讯联系人

和两个阴极峰 c 、 c' 。首先,当溶液中的氯离子浓度增大时, a 和 c 峰均增大(见图 3)。其次,如果电位扫不到 a 峰峰位处就往回扫,则在 $+0.9$ V 处不出现 c 峰(图略)。最后, a 、 c 峰电位分别与文献[5]中氯离子的氧化峰和氯的还原峰电位相同,因此 a 、 c 峰是氯离子的氧化峰和氯的还原峰。

若在 c 峰电位下保持 10 s 后再回扫,则 a 峰电流增大(图略)。又如电位扫不到 c 峰峰位处就往回扫,则 a 峰也不出现。最后 a 峰与文献[6]中金属镍的溶解峰位置相同。因此 a 是沉积金属镍的氧化溶解峰, c 峰是镍离子的还原峰。

2.2 硼酸存在时的循环伏安图解释

James P. Hoare^[3]指出:硼酸不仅起着缓冲剂的作用,而且对镍的电沉积过程起催化作用。这可从图 1 及图 2 得到解释。随着硼酸浓度的增加,镍的沉积速率有很大程度的增加。首先,从含有 0.5 mol/L 硼酸时的图 1(实线)看,从零电位负向扫描,在电势小于 -0.8 V (vs. SCE) 下开始产生电流。电势进一步变负,电流进一步增大,达到最大值后电流急剧变小,其后再次增加。此现象与 James. P. Hoare^[7]观察到的相同,但

他没有给出解释。我们认为:随着电势的变负,达到 -0.8 V 时 Ni^{2+} 开始还原,这时产生的电流主要是 Ni^{2+} 的还原反应,并伴随少量 H^+ 的还原,电势的进一步变负, Ni^{2+} 和 H^+ 的还原反

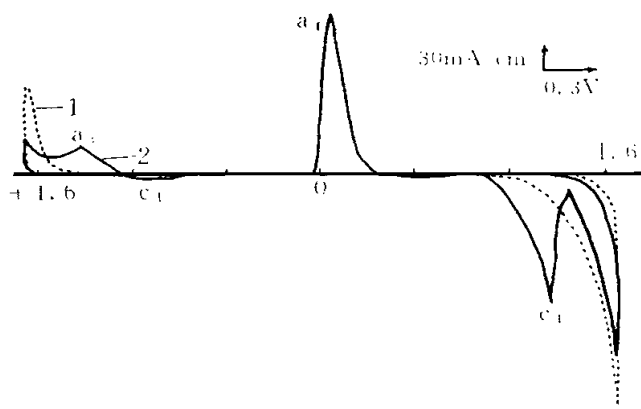


图 1 硼酸对 Watts 镍电解液、铂电极循环伏安扫描的影响

Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained on platinum in the absence of boric acid (curve 1) and in the presence of boric acid (curve 2) from Watts bath. Potential range: -1.63 to $+1.63$ V, scan rate: 33 mV/s

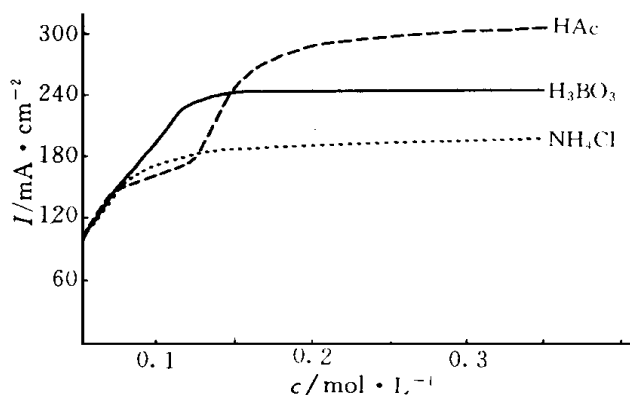


图 2 缓冲剂浓度(C)对镍电沉积速的影响

Fig. 2 The effect of buffers concentration (C) on peak (a) current of nickel oxidation on Pt electrode from Watts bath in the potential range of $+1.2$ to -1.2 V at a scan rate of 12 mV/s

应速度都在增加, H^+ 还原反应速度的增加将使阴极附近电解液的 pH 值升高并形成氢氧化镍沉淀, 从而阻止了镍离子的还原, 导致电流迅速下降. 电势进一步变负, 整个电极过程变成了碱性条件下的析氢反应. 实验观察到: 当电流达到 c 峰时, 阴极上只有少量的氢气泡吸附, 至该电流的第二极大值出现时则阴极上有大量的氢气析出, 说明此时发生的反应主要是 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$.

倘如电位由负扫到 -1.63 V 后再变为正扫, 则电流急剧减小, 随后趋向于零. 当正扫到 -0.3 V 时, 开始产生、并形成金属镍溶解的峰电流 a . 如在 -1.5 V 电位下保持 10 s 后再回扫, a 峰几乎无变化. 这也证明 c 峰的电流主要是镍离子的还原反应, 而下一个电流增大主要是水变成氢气的过程.

随着电位的进一步变正, 在 $+1.3\text{ V}$ 出现氯离子的氧化峰 a . 随后的电流升高, 电极上伴随着大量的气泡产生, 证明发生了析氧反应.

当上述过电位达到 $+1.63\text{ V}$ 后再由正扫变为负扫, 电流又急剧变小, 随后趋向于零. 正扫到 $+0.9\text{ V}$ 时出现氯分子的还原电流峰 c .

2.3 无硼酸时的循环伏安图解释

对不含硼酸的电解液(见图1虚线), 在伏安扫描达到镍离子和氢离子的还原电位下, 尽管最初也有少量的氢离子还原, 但由于电解液中无缓冲剂, 导致电极附近溶液 pH 值很快升高, 并形成阻碍 Ni^{2+} 进一步还原的氢氧化镍沉淀. 因被还原的镍离子量很少, 故在循环伏安图上看不到有 Ni^{2+} 的还原峰 c . 而氢的还原则按碱性条件下的机理进行. 又因为此时电极表面已形成一层较厚的氢氧化镍沉淀物, 并将金属与电解液隔离, 回扫时, 此氢氧化镍沉淀阻碍了金属

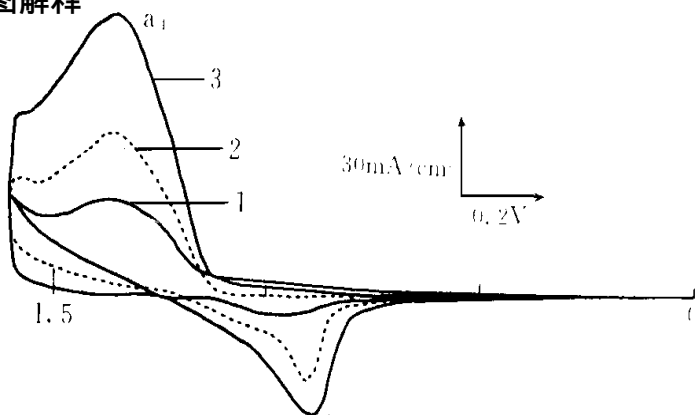


图3 氯化氨浓度对金属镍溶解峰的影响:基础液 1 mol/L NiSO_4

Fig.3 Cyclic voltammograms obtained on platinum electrode in the potential range of 0 to $+1.63\text{ V}$ at a scan rate of 33 mV/s .

Curve 1) $1\text{ mol/L NiSO}_4 + 0.02\text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$; 2) $1\text{ mol/L NiSO}_4 + 0.06\text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$; 3) $1\text{ mol/L NiSO}_4 + 0.06\text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$

镍的溶解, 所以不出现镍的氧化峰 a . 实验发现: 从零电位负扫, 至 -1.63 V 后回扫, 并于 -0.5 V 下停扫, 待搅拌 1 min 后再继续正扫, 将会出现一个较小的金属镍氧化峰 a . 原因在于搅拌促进本体溶液 ($\text{pH} = 2.03$) 对流扩散到电极表面, 溶解了电极上的氢氧化镍使表面露出金属镍, 从而产生镍的氧化峰 a . 此实验事实说明: 电极上形成的氢氧化镍沉淀既阻碍了镍离子的进一步还原又阻碍了金属镍的氧化. 此外, 当电位扫到 $+1.35\text{ V}$ 时, 由于此时的铂电极已成

为氢氧化镍电极,因氯离子在其上的过电位要比在铂电极上高,故不产生 Cl^- 的氧化电流峰 a。

2.4 三种缓冲剂的作用结果比较

选用醋酸和氯化铵作为缓冲剂以与电镀镍中常用的缓冲剂硼酸作比较,其中硼酸和铵离子的 pK_a 相同。图 2 示出缓冲剂浓度对镍电沉积速率的影响,图中的纵坐标是沉积金属镍溶解峰的峰电流,它反映了一定时间金属镍沉积的多少。从图 2 看出:当缓冲剂处于 0.01 - 0.05 mol/L 低浓区,随着缓冲剂浓度的增加,镍的沉积速率迅速增加,且三种缓冲剂对镍沉积速率的影响几乎相同。缓冲剂浓度在于 0.1 mol/L 时,不同缓冲剂对镍沉积速度的影响有所不同,其中醋酸的影响最大,氯化铵的影响最小。随着缓冲剂浓度的增加,镍的沉积速率几乎均不再增加。

3 结论

1) 缓冲剂对镍沉积速度的加速作用,主要是通过控制电解液的 pH 值,使阻碍镍离子沉积的氢氧化镍沉淀不容易在电极表面形成,而不是因为硼酸的特殊催化作用。

2) 电极表面上形成的氢氧化镍沉淀,既阻碍了镍离子的进一步还原又阻碍了金属镍的氧化。

Influence of buffers on the electrodeposition of nickel from a Watts bath

Gao Canzhu * Lu Yuli, Liu Rutao Chen Fang

(*Dep. of Env. Eng. Shandong Univ. Jinan, Shandong 25000*)

Li Shuben

(*Lanzhou Inst. of Chem. Phy. Chinese Acad. of Sci. Lanzhou, Gansu, 730000*)

Abstract The electrochemical reactions occurring during the deposition of nickel from Watts bath have been examined using the voltammetric technique. The important reactions taking place at the anode and cathode have been identified. The influence of buffers HAc, H_3BO_3 and NH_4Cl on the rate of nickel deposition was marked in the lower concentration (0.01 - 0.05 mol/L) of buffers. The reason why buffers make the rate of nickel deposition increase were discussed.

Key words Nickel electrodeposition, Buffers, Voltammograms

References

- 1 邝少林. 性能优异的典型镀种添加剂的研究开发不容忽视. 电镀与精饰, 1995; 17(4): 3
- 2 Tilak B V, Gendron A S, Mosoiu M A. Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes. J. Appl. electrochem. 1997, 7: 495
- 3 James P Hoare. Boric acid as a catalyst in nickel plating solutions. J. Electrochem. Soc., 1987, 134F(12): 3 102 ~ 3 103
- 4 John O 'M. Bockris and shahed U. M. Khan. Surface electrochemistry a Molecular level Aproach. New York and London: Plenum Press; 1994: 2
- 5 Mimane T, Mayanna S M, Munichandraiah N. Influence of additives of the electrodeposition of nickel from a watts bath: a cyclic voltammetric study. J. Appl. Electrochem., 1993, 23: 339 ~ 345
- 6 Fleischmann M and Saraby—Reintjes A. The simultaneous deposition of nickel and hydrogen on vitreous carbon. Electrochimica Acta. 1984, 29(1): 69 ~ 75
- 7 Hoare J P, Howie B J, and Laboda M A. A study of high - speed plating of nickel. Plat. Surf. Finish, 1986, 73 (Sept): 62