

Journal of Electrochemistry

Volume 20

Issue 6 *Special Issue of Bioelectroanalytical Chemistry* (Editor: Professor XIA Xing-hua)

2014-12-28

Kinetics and Mechanism of Acidic Electroless Ni-P Plating

Zhi-hui XIE

Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, Sichuan, China;
zhihuixie@yeah.net

Gang YU

State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China, yuganghnu@163.com

Recommended Citation

Zhi-hui XIE, Gang YU. Kinetics and Mechanism of Acidic Electroless Ni-P Plating[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(6): 140321.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140321

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss6/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140321

Artical ID:1006-3471(2014)06-0576-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(6): 576-581

Http://electrochem.xmu.edu.cn

酸性化学镀镍磷合金的动力学机理

谢治辉^{1*}, 余刚^{2*}

(1. 西华师范大学 化学化工学院, 化学合成与污染控制四川省重点实验室, 四川 南充 637002;

2. 湖南大学 化学化工学院, 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 通过极化曲线研究了 3 种不同溶液(阴极液、阳极液和完整镀液)的电化学行为, 测定了主盐、还原剂浓度以及镀液 pH 和体系温度对化学镀镍沉积速率的影响. 与直接在镁合金上化学镀镍并使用重量分析法得到的沉积速率相比较发现, 完整镀液体系的极化曲线才能真实地反映化学镀镍的沉积过程, 其过程不能简单视为由彼此完全独立毫无关联的阴阳极半反应构成. 根据 Butler-Volmer 公式, 本化学镀液体系的化学镀镍过程属混合控制, 其表观反应活化能为 $42.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

关键词: 化学镀; 极化; 电化学机理; 混合电势理论; 沉积速率

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

传统化学镀的电化学机理认为可将化学镀视为独立的阴极和阳极反应耦合而成的原电池反应. 根据阳极液(镀液中去除金属盐)的阳极极化曲线和阴极液(镀液中去除还原剂)的阴极极化曲线对应交点的电流计算化学镀的沉积速率^[1]. Paunovic 等^[2]和 Ohno^[3]等以 HCHO 为还原剂化学镀 Cu、Hung 等^[4]以次磷酸盐为还原剂化学镀 Cu 以及 Inberg 等^[5]以肼为还原剂硅片化学镀 Ag-W 合金时, 都认为此方法所得沉积速率与重量分析法或测厚仪所得数据较为一致. 其类似的研究还包括化学镀 Co(W)-P^[6]、Au^[7]等. 但其他研究者并不能接受这种将阳极和阴极半反应视为独立无关的假设^[8-15]. Mishra 等^[8-9]和 Li 等^[10]均发现此方法计算得到的沉积速率比重量分析法得到的沉积速率要小 1~2 个数量级. Bindra 等^[11]发现化学镀 Cu 过程主要受 HCHO 氧化反应的动力学参数控制, 而 HCHO 的氧化反应快慢还受溶液中铜离子的影响, 因而化学镀 Cu 的阴、阳极半反应并非完全独立.

可见, 化学镀的阴、阳极半反应是否相对独立, 仍存争议. 本文使用极化曲线考察主盐和还原剂浓度、镀液 pH 值、体系温度对化学镀镍沉积电势和沉积电流的影响, 并从理论上分析解释.

1 实验

采用电化学工作站(CHI660B, 上海辰华)测试体系的极化曲线, 由自制工作镍电极(将金属镍块用环氧树脂密封, 露出面积为 $1\times 1 \text{ cm}^2$ 的正方形表面做为工作表面)、饱和甘汞参比电极和铂辅助电极构成三电极体系. 化学镀镍反应温度较高, 参比电极不宜直接插入镀浴, 而是将其置于常温(25 °C)下单独盛有化学镀镍液的烧杯中, 然后通过鲁金毛细管与反应体系连接, 极化测试扫描速率 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 化学镀镍组成见表 1.

表 1 化学镀镍液体系基本组成

Tab. 1 Basic bath composition of Ni electroless plating

Composition	Concentration
$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$15 \sim 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	$15 \sim 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$	$5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
HF (40%)	$12 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$
NH_4HF_2	$10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%)	$30 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$

Note: The pH of the plating bath is 4~6, the plating temperature is 350~363 K and the plating time is 60 min.

收稿日期: 2014-03-21, 修订日期: 2014-05-19 * 通讯作者, Tel: (86-817)2568081, E-mail: zhihuixie@yeah.net; yugangh-nu@163.com

四川省教育厅自然科学基金项目(No. 14ZB0147)和中央高校基本科研业务费专项(No. 13E006)资助

通过电流密度计算或重量分析法得到化学镀镍的沉积速率. 据电流密度计算沉积反应速率 v_i ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$):

$$v_i = \frac{i_{\text{dep}} M}{zF} \cdot 1.08 i_{\text{dep}} \quad (1)$$

式中, F 为法拉第常数 ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), M 为镀层摩尔质量 ($M = 58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), i_{dep} 为沉积电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), z 为反应电子数 ($z = 2$).

重量分析法计算沉积速率公式:

$$v_w = \frac{W_2 - W_1}{St} \times 10^3 \quad (2)$$

式中, v_w 为镀层沉积速率 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), W_1 和 W_2 分别为试样镀镍前后的质量 (g), S 为试样面积 (cm^2), t 为施镀时间 (h).

2 结果与讨论

2.1 化学镀镍体系的开路电势

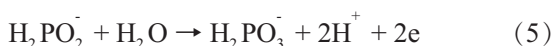
化学镀镍液体系的开路电势是多种电势共同作用的结果, 系混合电势. 当此混合电势不随时间变化时, 也可称稳定电势. 在次亚磷酸钠为还原剂的酸性化学镀镍体系中, 忽略阴极的析氢及磷共沉积, 则阴极和阳极半反应分别为:

阴极:



$$E_c^{\text{eq}} = E_{\text{NiL}_m^{2+}/\text{Ni}}^{\ominus} + \frac{1.152RT}{F} \beta_m + \frac{1.152RT}{F} \lg[\text{Ni}^{2+}] \quad (4)$$

阳极:



$$E_a^{\text{eq}} = E_{\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-}^{\ominus} + \frac{1.152RT}{F} \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]} \quad (6)$$

式中, R 为气体常数 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为温度 (K), F 为法拉第常数 ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), β_m 为镍配合物的稳定常数, E^{\ominus} 和 E^{eq} 为反应的标准还原电势和平衡电势 (V). 据传统混合电势理论^[6], 金属在完整镀液体系中的稳定电势应介于阳极半反应平衡电势和阴极半反应平衡电势之间. 由图 1 可知, 完整镀液体系的稳定电势 (曲线 a, -0.652 V) 比无还原剂溶液的稳定电势 (曲线 b, -0.429 V) 或无主盐溶液的稳定电势 (曲线 c, -0.470 V) 均低.

由完整化学镀镍液体系、阴极液和阳极液中

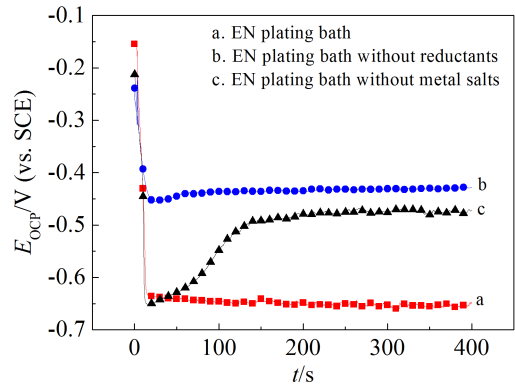


图 1 三种化学镀液体系的开路电势-时间曲线

Fig. 1 OCP-time curves of nickel electrode in three bath solutions at 358 K ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)

的极化曲线 (图 2) 可知, 完整镀液体系的沉积电流密度 i_{dep} 较混合电势理论的电流密度 i_{mix} 大 2~3 个数量级, 而完整镀液体系的沉积电势 E_{dep} 小于后者混合电势 E_{mix} , 这说明阴、阳极半反应间存在着相互作用^[5]. 一方面可能阳极半反应产生的电子对阴极 Ni^{2+} 的还原起到了促进作用^[12], 也可能在完整镀液体系中形成的镍晶粒对次磷酸根的氧化具有催化作用^[17]. 由此可知, 从阴、阳极液中分别测定的阴、阳极极化曲线并不能真实反映完整化学镀镍液体系中的沉积过程.

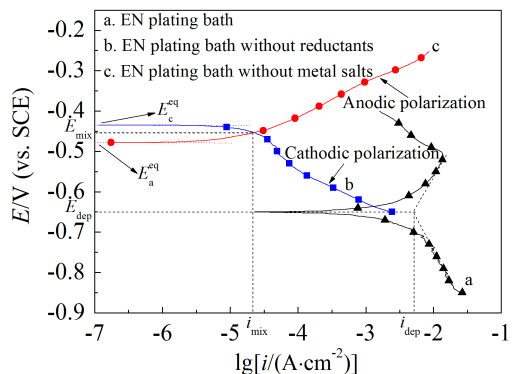


图 2 三种化学镀液体系的极化曲线 (358 K)

Fig. 2 Polarization curves in three bath solutions at 358 K ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)

2.2 化学镀镍液体系沉积电势及沉积速率的影响因素

1) 主盐浓度

主盐浓度 c 和 E_{dep} , i_{dep} 和沉积速率 v 曲线如图

3 所示. 由图 3 可知, 化学镀镍的 E_{dep} 随金属盐浓度增加而增大, 这归因于阴极平衡电势随主盐浓度对数值的增加而线性增加, 见式(4). 若阳极电极电势保持相对稳定, 则 E_{dep} 将随主盐浓度增加而增大. 主盐浓度由 $15 \sim 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 变化, 沉积电流密度先线性增加, 而后则略有下降, 类似的化学镀体系曾有报道^[18-19], 这可能跟电极表面吸附离子的物种、数量及面积等有关^[20]. 从图 3 中曲线 c 和 d 可知, 由 i_{dep} 计算沉积速率(v_i)和重量分析法所得沉积速率(v_w)变化趋势相同. 随着主盐浓度增加, 沉积速率出现最大值. 由于阴极存在析氢反应, 则由电化学方法所得瞬时沉积速率应该大于重量分析法所得平均沉积速率^[21]. 然而, 本试验结果却刚好相反, 可能原因为弱极化下实验极化曲线电流密度值明显低于真实极化曲线电流密度^[22], 再者, 化学镀沉积初期活性中心多, 沉积速率快, 而沉积后期则主要靠镍的自催化沉积^[20], 加之主盐和还原剂浓度的降低, 则随着施镀时间增加, 重量分析法测得的平均沉积速率表现出下降的趋势.

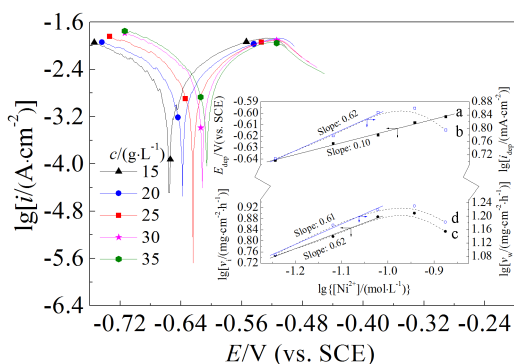


图 3 主盐浓度 c - E_{dep} (a)、 i_{dep} (b)、 v_i (c) 和 v_w (d) 曲线 (358 K)

Fig. 3 Dependence of E_{dep} (a), i_{dep} (b), v_i (c) and v_w (d) on the metal salt concentration (358 K)

2) 还原剂浓度

还原剂浓度 c - E_{dep} 、 i_{dep} 和 v 曲线如图 4 所示. 由图 4 可知, 还原剂浓度增大, E_{dep} 降低, i_{dep} 增大. 这归因于次磷酸根浓度增加, 阳极平衡电势降低 (见式(6)). 因而, 若阴极电势保持不变, 则还原剂浓度增加, E_{dep} 将发生负移.

不过, 还原剂浓度对 E_{dep} 的影响不如金属盐浓度影响明显. v 随还原剂浓度增加而显著增大 (曲线 c、d), 这与以前的研究结果一致^[4-6]. 这是因为次

磷酸根的去质子化反应对金属离子的还原具有较好的促进作用^[20]. 还原剂对 E_{dep} 和 i_{dep} 的不同影响表明, E_{dep} 仅是从热力学的角度确定沉积反应的趋势, i_{dep} 则从动力学角度决定了沉积反应的快慢.

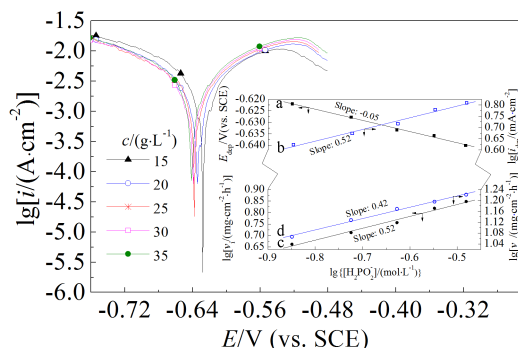


图 4 还原剂浓度 c - E_{dep} (a)、 i_{dep} (b)、 v_i (c) 和 v_w (d) 影响 (358 K)

Fig. 4 Dependence of E_{dep} (a), i_{dep} (b), v_i (c) and v_w (d) on the reductant concentration (358 K)

3) 镀液 pH

镀液 pH- E_{dep} 、 i_{dep} 和 v 曲线如图 5 所示. 由图曲线 a 和 b 可知, 镀液 pH 降低, E_{dep} 增加, i_{dep} 降低. 式(6)表明镀液 pH 降低可增加阳极平衡电势, 不过, 镀液 pH 降低不利于镍离子的络合, 溶液游离的镍离子浓度增加, 阴极平衡电势随之增大 (见式(4)). 该 E_{dep} 的变化是阴、阳极电势共同变化的作用结果. 由式(5)可知, 镀液 pH 降低不利于次磷酸根的氧化, 使沉积速率降低^[4], 与实验结果一致 (图 5 曲线 c 和 d).

若镀液电介质电阻较小, 据阴、阳极半反应的

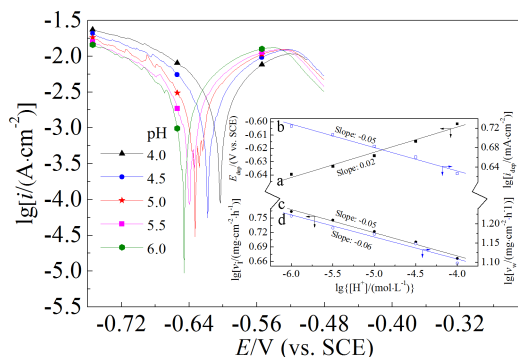


图 5 镀液 pH- E_{dep} (a)、 i_{dep} (b)、 v_i (c) 和 v_w (d) 曲线 (358 K)

Fig. 5 Dependence of E_{dep} (a), i_{dep} (b), v_i (c) and v_w (d) on the H^+ concentration (358 K)

极化, 可将金属盐和还原剂沉积机理分以下三种情况^[8]:

① 阴阳极半反应的极化程度较接近, E_{dep} 基本位于阴、阳极半反应平衡电势正中间, i_{dep} 受阴、阳极半反应共同控制. 同时, 强极化时逆向反应可忽略, 此时, 反应(3)和(5)的电流与电势间关系可据 Butler-Volmer 公式简化得^[23-24]:

$$i_a = z_a F k_{\text{af}} [\text{H}_2\text{PO}_2^-] \exp[(\beta_a n_a FE)/RT] \quad (7)$$

$$i_c = z_c F k_{\text{cf}} [\text{Ni}^{2+}] \exp[-\alpha_c n_c FE/RT] \quad (8)$$

式中, $i, z, k, \alpha(\beta)$ 和 n 分别为对应电极反应的电流密度、电子数、速率常数、传递系数和速率控制步骤涉及电子数.

体系处于平衡态 (E_{dep}), 阳极反应速率与阴极反应速率相等, 即 $i_a = i_c$, 则:

$$z_a F k_{\text{af}} [\text{H}_2\text{PO}_2^-] \exp[(\beta_a n_a FE)/RT] = z_c F k_{\text{cf}} [\text{Ni}^{2+}] \exp[-\alpha_c n_c FE/RT] \quad (9)$$

据 Mishra 等^[9], 该体系可设 $n_a = n_c = 1, \beta_a = \alpha_c = 0.5$, 由式(9)得:

$$E_{\text{dep}} = \{(2.303RT)/F\} \lg \{(k_{\text{cf}} [\text{Ni}^{2+}] / (k_{\text{af}} [\text{H}_2\text{PO}_2^-]))\} \quad (10)$$

将 $i_a = i_c = i_{\text{dep}}$ 代入式(7)和(8)可得:

$$i_{\text{dep}} = 2F(k_{\text{af}} k_{\text{cf}})^{1/2} ([\text{Ni}^{2+}] [\text{H}_2\text{PO}_2^-])^{1/2} \quad (11)$$

② 极化主要发生于阳极, 沉积反应由阳极反应控制, i_{dep} 取决于阳极极化率, E_{dep} 更接近阴极半反应的平衡电势. 此时, Nernst 扩散层模型^[25]:

$$i_a = z_a F a n_a D_a c_a / d_a \quad (12)$$

式中, D, c 和 d 分别为扩散系数、溶液本体浓度和扩散层厚度.

类似地, $i_a = i_c = i_{\text{dep}}$, 结合式(8)和(12)可得:

$$E_{\text{dep}} = \{(4.606RT)/F\} \lg \{(k_{\text{cf}} d_a [\text{Ni}^{2+}] / (D_a [\text{H}_2\text{PO}_2^-]))\} \quad (13)$$

③ 极化主要体现在阴极, 沉积反应主要由阴

极反应控制, i_{dep} 取决于阴极极化率, E_{dep} 更接近局部阳极反应的平衡电势. 因而, 阴极电流密度可以表示^[25]:

$$i_c = z_c F n_c D_c c_c / d_c \quad (14)$$

与第二类情况类似, 由 $i_c = i_a = i_{\text{dep}}$, 结合式(7)和(14)可得:

$$E_{\text{dep}} = \{(4.606RT)/F\} \lg \{(D_c [\text{Ni}^{2+}] / (k_{\text{af}} d_c [\text{H}_2\text{PO}_2^-]))\} \quad (15)$$

E_{dep} 和 i_{dep} -镀液金属盐和还原剂浓度及镀液 pH 的极化曲线参数见表 2. 由于忽略了阴极的析氢反应, 表 2 中理论上 E_{dep} 和 i_{dep} 不随镀液 pH 变化, 这与实际情况会有所偏差. 图 3 金属盐浓度对沉积电流曲线可分为两段, 表 2 中仅列出其线性增加部分. 由表 2 可知, 所研究的化学镀镍体系试验结果与第一种情况理论值更为接近, 沉积反应受阴极和阳极反应共同控制. 金属盐和还原剂浓度与 i_{dep} 斜率表明, 金属盐浓度较低时 ($[\text{Ni}^{2+}] < 4.69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 增加其浓度有利于提高沉积速率, 浓度超过此值后则相反.

4) 体系温度

沉积速率 v_i -体系温度曲线见图 6. 由图 6 可知, 温度 350 ~ 363 K 范围内, 沉积速率与体系温度呈良好的线性关系. 据直线斜率和 Arrhenius 公式得反应表观活化能为 $42.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与相关的研究工作极为接近^[18].

3 结 论

传统的电化学理论并不适用于镁合金酸性化学镀镍体系. 其阴阳极半反应间并不完全独立, 分别测定阳极液和阴极液极化曲线的 i_{mix} 与在完整镀液体系的 i_{dep} 并不一致, 前者电流密度 i_{mix} 较后者 i_{dep} 小 2 ~ 3 个数量级, 故完整镀液体系的 i_{dep} 才能真实反映金属沉积速率.

表 2 E_{dep} 和 i_{dep} -主盐、还原剂浓度及镀液 pH 的极化曲线参数

Tab. 2 Expected dependence of E_{dep} and i_{dep} on $[\text{Ni}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ and $[\text{H}^+]$

Parameter	Experimental	Theoretical①	Theoretical②	Theoretical③
$\partial E_{\text{dep}} / \partial \lg [\text{Ni}^{2+}]$	0.10	0.07	0.14	0.14
$\partial E_{\text{dep}} / \partial \lg [\text{H}_2\text{PO}_2^-]$	-0.05	-0.07	-0.14	-0.14
$\partial E_{\text{dep}} / \partial \lg [\text{H}^+]$	0.02	0	0	0
$\partial \lg i_{\text{dep}} / \partial \lg [\text{Ni}^{2+}]$	0.62	0.50	0	1.00
$\partial \lg i_{\text{dep}} / \partial \lg [\text{H}_2\text{PO}_2^-]$	0.52	0.50	1.00	0
$\partial \lg i_{\text{dep}} / \partial \lg [\text{H}^+]$	-0.05	0	0	0

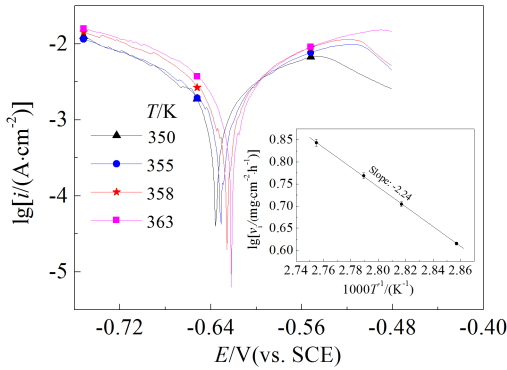


图 6 不同温度得到的极化曲线, 插图为 v_i -镀液温度曲线 ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)

Fig. 6 Temperature-dependent polarization curves, the inset shows the logarithm of v_i vs. the reciprocal of the absolute temperature ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)

完整镀液体系中极化曲线的沉积电势 E_{dep} 随镍离子浓度 $\lg[\text{Ni}^{2+}]$ 增加而线性增大, 而随次磷酸根浓度 $\lg[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 和 pH 增大而降低; 镍离子对 i_{dep} 的影响取决于金属盐浓度, 较低浓度时, i_{dep} 随金属盐浓度增大而增大, 当金属盐浓度达到一定值, i_{dep} 不再增加反而下降. 还原剂浓度增加, pH 增大均可使 i_{dep} 升高.

据 Butler-Volmer 公式分析, 化学镀镍沉积过程受阴极与阳极反应共同控制, 系混合控制体系.

参考文献(References):

[1] Alkire R C, Kolb D M. Advances in electrochemical science and engineering (vol. 7)[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001: Chapter 5.
 [2] Paunovic M, Vitkavage D. Determination of electroless copper deposition rate from polarization data in the vicinity of the mixed potential[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126(12): 2282-2284.
 [3] Ohno I. Electroless copper plating from an iminodiacetate bath[J]. Surface Technology, 1976, 4(6): 515-520.
 [4] Hung A, Ohno I. Electrochemical study of hypophosphite-reduced electroless copper deposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(3): 918-921.
 [5] Inberg A, Bogush V, Croitoru N, et al. Electrochemical study of the mechanism of Ag(W) electroless deposition [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(1): D1-D4.
 [6] Petrov N, Sverdlov Y, Shacham-Diamand Y. Electrochemical study of the electroless deposition of Co(P) and Co(W,

P) alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(4): C187-C194.
 [7] Kato M, Niikura K, Hoshino S, et al. Electrochemical behavior of electroless gold plating with ascorbic acid as a reducing agent[J]. The Surface Finishing Society of Japan, 1991, 42(7): 729-735.
 [8] Mishra K G, Paramguru R K. Kinetics and mechanism of electroless copper deposition at moderate-to-high copper ion and low-to-moderate formaldehyde concentrations[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30(2): 223-229.
 [9] Mishra K G, Paramguru R K. Kinetics and mechanism of electroless deposition of copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(2): 510-516.
 [10] Li J, Kohl P A. The acceleration of non formaldehyde electroless copper plating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(12): C631-C636.
 [11] Bindra P, Roldan J. Mechanisms of electroless metal plating. III. Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(6): 1254-1266.
 [12] Abrantes L M, Correia J P. On the mechanism of electroless Ni-P plating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(9): 2356-2360.
 [13] Haruyama S, Yoshizawa A, Ohno I. Estimation of the rate of electroless cobalt plating by electrochemical method[J]. Journal of the Metal Finishing Society of Japan, 1979, 30(6): 289-293.
 [14] Barker B D, Taberner D. Electrochemical aspects of the electroless deposition of cobalt[J]. Surface Technology, 1981, 12(1):103-104.
 [15] Ohno I, Haruyama S. Measurement of the instantaneous rate of electroless plating by an electrochemical method [J]. Surface Technology, 1981, 13(1): 1-15.
 [16] Conway B E, White R E. Modern aspects of electrochemistry (vol. 35)[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002: Chapter 2.
 [17] Yang F Z(杨防祖), Yang B(杨斌), Lu B B(陆彬彬), et al. Electrochemical study on electroless copper plating using sodium hypophosphite as reductant[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2006, 22(11): 1317-1320.
 [18] Abyaneh M Y, Sterritt A, Mason T J. Effects of ultrasonic irradiation on the kinetics of formation, structure, and hardness of electroless nickel deposits[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(9): D467-D472.
 [19] Malecki A, Micek-Ilnicka A. Electroless nickel plating from acid bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(1): 72-77.

- [20] Xie Z H, Yu G, Li T J, et al. Dynamic behavior of electroless nickel plating reaction on magnesium alloys [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012, 9 (1): 107-114.
- [21] Huang G F, Huang W Q, Wang L L, et al. Electrochemical study of electroless deposition of Fe-P alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(21): 4471-4476.
- [22] Gui L F(桂立丰). Handbook of materials testing for mechanical engineering: Corrosion and friction[M]. Liaoning: Liaoning Science and Technology Press (辽宁科学技术出版社), 2002, Chapter 1.
- [23] Gorker L, Dimitrov V. Modified tafel equation for electroless metal deposition[J]. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2009, 34(2): 127-140.
- [24] Gamburg Y D, Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition[M]. New York: Springer, 2011: Chapter 3.
- [25] Kanani N. Electroplating: Basic principles, processes and practice[M]. Oxford UK: Elsevier, 2004: Chapter 4.

Kinetics and Mechanism of Acidic Electroless Ni-P Plating

XIE Zhi-hui^{1*}, YU Gang^{2*}

- (1. *Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, Sichuan, China;*
2. *State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

Abstract: Electrochemical behaviors of electroless nickel (EN) plating in three systems, namely, cathodic, anodic and complete bath solutions were investigated by polarization methods. The curves in the complete baths were not entirely consistent with those expected from a combination of the anodic and cathodic polarization curves, which implies that the anodic and cathodic reactions of the EN plating are interdependent. The effects of concentration of nickel ions, hypophosphite and pH on the polarization parameter and deposition rate in a complete bath were also discussed and compared by performing electrochemical and gravimetric measurements. Based on these variations in the deposition potential and current density, a kinetic expression employing the Butler-Volmer equation is suggested and verified with the experimental findings. It was confirmed that the electroless nickel deposition processes in the present system was under a mixed control. The apparent activation energy determined by electrochemical methods was about $42.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: electroless plating; polarization; electrochemical mechanism; mixed potential theory; deposition rate