

1996-05-28

Effect of Halide Ions on the Deposition of Electroless Nickel

Keping Han

Jingli Fang

Recommended Citation

Keping Han, Jingli Fang. Effect of Halide Ions on the Deposition of Electroless Nickel[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.3075

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/15>

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.

卤离子对化学沉积镍的影响

韩克平 方景礼*

(南京大学化学系 应用化学研究所, 南京 210093)

摘要 用重量法测定了卤离子对化学沉积镍速度的影响 并借助电化学方法研究了卤离子对镍的化学沉积过程的极化曲线和稳定电位的影响 探讨了卤离子加速和稳定化学沉积镍的机理

关键词 化学沉积镍, 卤离子, 电化学方法

化学沉积镍磷合金层具有优良的耐蚀性、耐磨性和硬度, 已被广泛用于机械、电子、化工、食品和印刷等部门 镍的化学沉积过程往往存在沉积速度低和沉积液稳定性差等缺点 为此, 人们不断寻找有效的加速剂和稳定剂并试图弄清其作用机理 硫脲对化学沉积镍加速作用的放射化学研究已见报道^[1], 但至今尚无关于卤离子加速和稳定化学沉积镍过程的电化学研究 本文主要借助电化学手段研究卤离子对化学沉积镍过程电化学行为的影响, 并对实验结果做出了一定的理论解释

1 实验方法

5 cm × 2 cm 的A₃钢片, 经除油、除锈、稀酸活化和水洗后, 直接浸入化学沉积镍溶液中, 在pH 8, 温度 90 ± 1 的条件下进行镍的化学沉积 溶液的基本组成为: NiSO₄ · 7H₂O 35 g/L, NaH₂PO₂ · H₂O 25 g/L, 丁二酸 15 g/L, 醋酸铅 1.5 mg/L. 在化学沉积镍溶液中分别引入不同浓度的NaF, KCl, KBr 和 KI来考察F⁻, Cl⁻, Br⁻ 和 I⁻ 对镍沉积过程的影响

沉积速度测定方法参见文献[2] 电化学测定采用[美] EG&G 公司的M 273 型电化学参数综合测试仪 工作电极为 2 cm² 的沉积镍的铁电极^[3], 对电极为 4 cm² 的铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 采用线性扫描法测定极化曲线, 扫描速度 1 mV/s

2 实验结果

卤离子对化学沉积镍速度的影响 图 1 为卤离子对镍

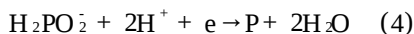
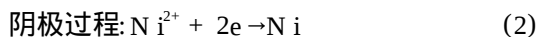
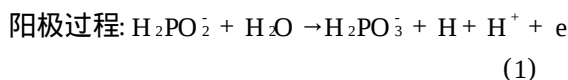
图 1 卤离子对化学沉积镍速度的影响

Fig 1 Effect of halide ions on electroless nickel deposition rate

的沉积速度的影响曲线 由图 1 可见, 镍的沉积速度随 NaF 浓度的增大缓慢上升, 表明 F^- 的引入加速了镍的沉积 与此相反, 随着 KI 浓度的增大, 镍的沉积速度陡然下降, 当 KI 浓度为 12 g/L 时, 沉积速度已从开始的 $16.2 \mu\text{m/h}$ 降至 $3.1 \mu\text{m/h}$, 这表明 I^- 对镍的沉积过程有明显的抑制作用 但 Cl^- 和 Br^- 对沉积速度影响不大, 其中 Cl^- 表现为微弱的加速作用, 而 Br^- 则表现为微弱的抑制作用

卤离子对化学沉积镍阴极和阳极过程的影响 金属的化学沉积过程可看做是还原剂的阳极氧化和金属离子的阴极还原两个独立过程的叠加 因此, Haruyama 等^[4]曾利用分极化曲线法测定了化学沉积钴的速度 Hung 等^[5]也用同样的方法研究了铜离子和还原剂浓度的变化对铜的化学沉积过程的影响

众所周知, 化学沉积镍过程由还原剂次磷酸根的氧化和镍离子、氢离子及次磷酸根的还原两个过程组成



为确定卤离子是影响化学沉积镍的阴极过程还是阳极过程, 我们分别测定了不含次磷酸根或镍离子, 而其它成份均保持不变的化学沉积镍溶液中阴极和阳极极化曲线 结果发现, 不同浓度的卤离子对应的阴极极化曲线均相同(图略), 表明卤离子对化学沉积镍的阴极过程无直接影响 图 2 和 3 分别表示 F^- 和 I^- 对化学沉积镍阳极极化曲线的影响 由图 2 可见, 随 NaF 浓度的增加, 次磷酸根的氧化电流逐渐增大, 表明 F^- 是一种阳极去极化剂, 它可促进次磷酸根的氧化 由图 3 可见, 随 KI 浓度的增加, 次磷酸根的氧化电流逐渐减小, 表明 I^- 是一种阳极极化剂, 可抑制次磷酸根的氧化 而次磷酸根的氧化电流随 KCl 和 KBr 浓度的增加仅有微弱的增大或减小(图略), 表明 Cl^- 和 Br^- 对次磷酸根的氧化的促进和抑制作用并不明显

卤离子对化学沉积镍稳定电位的影响 某些金属可自发进行化学沉积镍反应, 这些金属被称

图 2 氟离子对化学沉积镍阳极极化曲线的影响(图中数字表示氯化钠的浓度, g/L)

Fig 2 Effect of fluoride ion on anodic polarization curve of electroless nickel deposition

图 3 碘离子对化学沉积镍阳极极化曲线的影响(图中数字表示碘化钾的浓度, g/L)

Fig 3 Effect of iodide ion on anodic polarization curve of electroless nickel deposition

为“催化活性”金属。金属在化学沉积镍溶液中的稳定电位可作为衡量金属催化活性大小的物理量^[6]。稳定电位越负,表明金属表面的反应活性越高;反之,稳定电位越正,则表明金属表面的反应活性越低。

我们测定了不同浓度的卤离子对化学沉积镍过程稳定电位的影响,结果见图 4 和 5。由图 4 可见,随 NaF 浓度的增加,稳定电位缓慢负移。而 KI 的引入则使稳定电位迅速正移(见图 5)。但稳定电位仅随 KCl 和 KBr 浓度的增加而发生微弱的负移或正移(图略)。可见, F^- 和 I^- 对催化金属表面的反应活性起到较为明显的增强和减弱作用,而 Cl^- 和 Br^- 的影响很小。

3 讨 论

根据 D in ro th 公式^[7]和混合电位理论^[8],反应速率常数 K 与阳极和阴极极化电位差 ΔE (即稳定电位) 之间有如下关系:

$$\ln K = a \cdot \Delta E + \text{常数} (a \text{ 为常数}) \quad (5)$$

$$\Delta E = |\varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}}| \quad (6)$$

阴阳极极化曲线的测定结果表明,卤离子对镍离子的阴极过电位基本无影响,它们只影响次磷酸根的阳极过电位。因此我们认为,卤离子是通过促进和抑制次磷酸根的阳极过电位,使得稳定电位发生负移(绝对值增大)或正移(绝对值减小),进而导致化学沉积镍反应的加速或抑制。

根据化学沉积镍的原子氢理论^[9],四面体的 $H_2PO_2^-$ 吸附在具有催化活性的金属基体表面, P-H 键指向金属表面(催化金属有强烈的吸氢作用)。由于氧原子具有较高的电负性,磷原子上的电子云被部分吸至氧原子上,使得磷原子上带部分正电荷。这样在 OH^- 负离子的进攻下, $H_2PO_2^-$ 中的 P-H 键发生均裂并产生氢自由基,使得化学沉积镍反应得以进行。

与 OH^- 相比, F^- 具有更高的电负性,亲核能力更强,并且它可在磷与金属基体间起桥基作用^[10],同时 F^- 又是一个很好的导电原子。因此, P-H 键更易受到 F^- 的进攻而发生均裂,均裂后的电子可通过 F^- 传递给金属表面,即 F^- 的引入加速了 $H_2PO_2^-$ 的氧化。随着金属表面电子的富集,其还原能力增强,从而加速了金属镍的沉积。相比之下, I^- 电负性较低,亲核能力差,不易与 $H_2PO_2^-$ 中的 P 发生作用。另外,根据软硬酸碱理论^[11], I^- 属于软碱,它极易吸附在属于软酸的金属基体表面,这样金属表面的催化活性部位将大量被 I^- 所占据,使得 $H_2PO_2^-$ 在金属

图 4 氟离子对化学沉积镍稳定电位的影响

Fig 4 Effect of fluoride ion on stationary potential of electroless nickel deposition

图 5 碘离子对化学沉积镍稳定电位的影响

Fig 5 Effect of iodide ion on stationary potential of electroless nickel deposition

表面的吸附可能性大大降低,从而阻碍了 H_2PO_2^- 的P-H键的均裂,即抑制了 H_2PO_2^- 的氧化,结果达到稳定化学沉积镍的作用。而 Cl^- 和 Br^- 既不如 F^- 有强的亲核能力,也不如 I^- 在金属表面强的吸附能力,因此它们对次磷酸根的氧化影响较不明显。其中, Cl^- 更倾向于 F^- 而表现微弱的加速作用,而 Br^- 则偏向于 I^- 而表现微弱的抑制作用。

4 结 论

电化学实验结果表明,卤离子加速或稳定镍的沉积过程是通过影响次磷酸根的氧化实现的。其中, F^- 可加速 H_2PO_2^- 中P-H键的断裂,即促进 H_2PO_2^- 的氧化从而起到加速作用。 I^- 在催化活性金属表面的强烈吸附,抑制了 H_2PO_2^- 的氧化而达到稳定效果。 Cl^- 和 Br^- 则对 H_2PO_2^- 的氧化影响不明显,因而只能表现为微弱的加速和抑制作用。

Effect of Halide Ions on the Deposition of Electroless Nickel

Han Keping Fang Jingli

(Chem. Depart., Applied Chem. Inst., Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The effect of halide ions on the polarization curves and stationary potential of electroless nickel plating process were studied with electrochemical methods. The acceleration and stabilization mechanism of electroless nickel deposition by halide ions also has been discussed.

Key words Electroless nickel deposition, Halide ions, Electrochemical methods

References

- 1 Sallo J S, Kivel J, Albers F C. Radiochemical studies of thiourea in the electroless deposition process. *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110(8): 890
- 2 方景礼, 武勇, 张敏等. 超速化学镀镍工艺研究. *材料保护*, 1994, 27: 1
- 3 Hung A, Ohno I. Electrochemical study of hypophosphite-reduced electroless copper deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(3): 918
- 4 Haruyama S, Yeshizawa A, Ohno I. Estimation of the rate of electroless cobalt plating by electrochemical method. *J. Met Finish. Soc., Jap.*, 1979, 30(6): 289
- 5 Hung A, Ohno I. Effect of pH on hypophosphite-reduced electroless copper. *Plat. & Surf. Finish.*, 1990, 77(3): 54
- 6 方景礼. 化学镀镍诱发过程的研究, I 金属催化活性的鉴别和反应机理. *化学学报*, 1983, 41(2): 129
- 7 Dimroth D. The determination of kinetic reaction rate. *Angew. Chem.*, 1933, 46: 57
- 8 Paunovic M. Electrochemical aspects of electroless deposition. *Plat. & Surf. Finish.*, 1983, 70(2): 62
- 9 Feldstein N, Amodio P R. Anionic inhibition in electroless plating. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117(9): 1110
- 10 Fang Jingli, Wu Naijun, Wang Zhanwen. Activation effect of halides on chromium electrodeposition from chromic acid baths. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23: 495
- 11 Pearson R G. Hard and soft acids and bases. *J. Chem. Education*, 1968, 45(9): 581