

1999-02-28

Oxidation Mechanism of Hypophosphite

Dongbai Sun

Ying Jin

Hongying Yu

Dejun Yang

Recommended Citation

Dongbai Sun, Ying Jin, Hongying Yu, Dejun Yang. Oxidation Mechanism of Hypophosphite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(1): Article 8.

DOI: 10.61558/2993-074X.3154

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss1/8>

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.

次磷酸盐氧化反应历程的研究

孙冬柏* 金莹 俞宏英 杨德钧

(UNDP/ 国家科委 — 北京腐蚀与防护中心冶金部腐蚀、磨蚀及表面技术开放实验室
北京科技大学 北京 100083)

摘要 对次磷酸盐体系循环伏安曲线 - 0.4 V(SCE) 处氧化峰(峰) 的特性及本质进行深入研究. 结果表明, 峰与 峰直接相关, 对应于活性吸附态的偏亚磷酸根氧化生成磷酸根的电极过程, 峰是偏亚磷酸根脱出的 H_{ads} 离子在电极上发生氧化的结果. 确定了吸附态偏亚磷酸根转变为惰性亚磷酸根反应的控速步骤为偏亚磷酸的脱附过程, 并估算了脱附速度常数. 最后给出可能的吸附态偏亚磷酸根氧化生成磷酸根的电极历程及总的次磷酸根氧化机制模型.

关键词 次磷酸盐, 氧化, 循环伏安法

化学镀镍反应的几种机理模型主要建立于 50 年代到 70 年代初^[1], 此后的机理研究大多是对前人提出的模型进行补充与修正. 但到目前为止, 现有的每种机理都存在一些无法解释的实验事实, 化学镀镍反应机理研究远非完善.

次磷酸盐作为化学镀镍液中的还原剂, 其氧化机制是化学镀镍各现有反应机理的主要分歧之一^[2], 也是其中的重点、难点问题.

在 - 0.7 ~ 0 V(SCE) 的电位范围内, 次磷酸盐体系的循环伏安曲线示意如图 1 所示. 为便于描述, 将 - 0.56 V(SCE) 附近的氧化峰称为 峰, - 0.4 V(SCE) 处的氧化峰称为 峰. 作者已对 峰反应电极历程进行了研究(另文发表). 确定了循环伏安曲线上 峰为次磷酸盐氧化生成亚磷酸盐的电极过程, 并通过深入分析 峰的特性提出了 $H_2PO_2^-$ 氧化生成 $H_2PO_3^-$ 的电极反应历程模型如下: 首先次磷酸根吸附于电极表面, 此后吸附态的次磷酸根在电极作用下发生氧化, 脱出 H^- 离子, 同时生成吸附于电极表面的偏亚磷酸($(HOP_2)_{ads}$), 由于 HPO_2 在水中不是稳定结构, 所以 HPO_2 进一步转化成为亚磷酸根(HPO_3^{2-}). 峰的出

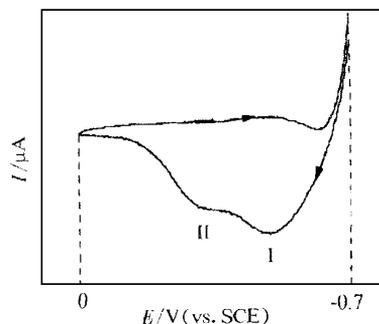


图 1 次磷酸盐体系中循环伏安曲线示意图

Fig. 1 Typical voltammetric curve in NaH_2PO_2 solution between - 0.7 V and 0 V(SCE), in which there exist two oxidation current peaks in anodic scanning direction of voltammetric curve

本文 1998-02-26 收到, 1998-05-26 收到修改稿

* 通讯联系人

现是 H_{ads} 发生氧化反应的结果.

本文将着重讨论从次磷酸盐体系测得的 CV 曲线 - 0.4 V(SCE) 处氧化峰(峰) 的特性及本质.

1 实 验

实验体系为不含 Ni^{2+} 的单 Na_2HPO_2 溶液, 通过测量、对比不同浓度单次磷酸盐体系的循环伏安曲线. 选择次磷酸盐浓度为 0.5 mol/L. 实验溶液均由蒸馏水和分析纯试剂配制, 其组成及条件参数如表 1 所示.

表 1 次磷酸盐实验体系条件

Tab. 1 Conditions of the hypophosphite experimental system

次磷酸钠	缓冲剂	支持溶液	pH	温度
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O / mol \cdot L^{-1}$	$HAc + NaAc / mol \cdot L^{-1}$	$Na_2SO_4 / mol \cdot L^{-1}$		$T /$
0.5	0.2	0.1	4.70	80

循环伏安曲线的测量采用三电极体系, 工作电极为 $\varnothing 1.74$ mm 的圆盘状金电极, 每次实验前用美国 BUEHLER 公司精细砂布加 0.05 mol/L 抛光液研究, 然后用蒸馏水冲洗. 辅助电极为美国 PAR 公司标准碳棒电极, 参比电极为室温下的饱和甘汞电极, 通过带鲁金毛细管的盐桥与实验溶液相连.

实验中电位扫描范围选定在 - 0.7 ~ 0 V(SCE) 之间, 采用美国 PAR 公司 M270 电分析化学测试系统进行测试及数据分析.

2 实验结果及讨论

首先为确定 峰与 峰之间的关系. 设定电位扫描范围为 - 0.55 ~ 0 V(SCE), 扫速 0.2 V/s, 测定实验前于 - 0.55 V 处停留不同时间情况下的伏安曲线, 结果如图 2 所示. 可见, 实验前于 - 0.55 V 处不作停留时, 没有 峰出现. 随停留时间的延长, 峰峰电流值逐渐增大, 而峰位没有改变. 这表明, 峰与 峰直接相关. 此外, 从图中可以看到, 随停留时间的延长, 伏安曲线向阳极方向偏移, 尤其是曲线起始阶段(- 0.55 ~ - 0.5 V 之间) 偏移更加明显. 这可能是因为在这 - 0.55 ~ - 0.5 V 的电位范围内有 峰反应发生, - 0.55 V 处的停留使电极/ 溶液界面上次磷酸盐及其氧化产物的吸附量都有所增加.

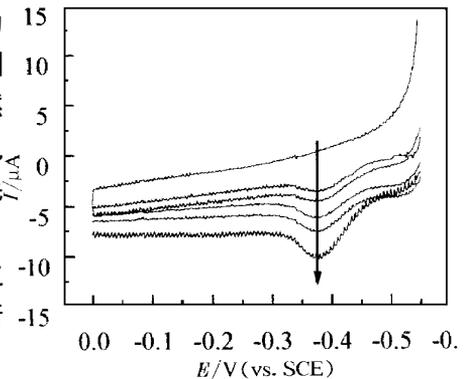


图 2 实验前于 - 0.55 V 处停留不同时间(0 ~ 40 s) 的次磷酸盐体系在 - 0.55 ~ 0 V 电位范围内的伏安曲线
扫速 $v = 0.2$ V/s. 图中箭头所指示的方向为停留时间增大的方向

Fig. 2 Voltammetric curves from - 0.55 V to 0 V(SCE) in hypophosphite solution with different equilibrium time(t) at - 0.55 V($t: 0 \sim 40$ s), $v = 0.2$ V/s. Arrow direction indicates the increasing of t

为了更深入了解 峰与 峰间的联系,选择电位扫描范围为 $-0.7 \sim 0 \text{ V (SCE)}$,在实验前于 -0.7 V 处停留不同时间条件下,以扫速 0.02 V/s 测量次磷酸盐体系的 CV 曲线,分别取 峰、峰峰电流 I_P 、 I_{PP} 对停留时间 t 作图,结果如图 3 曲线 a、b 所示.如图可见, $I_P \sim t$ 与 $I_{PP} \sim t$ 曲线有很好的相似性.这一现象进一步说明 峰与 峰密切相关,且很可能 峰的出现是 峰反应的生成物在电极上进一步氧化的结果.

根据上面介绍的反应模型可知, 峰处电极反应产物有 H_{ads}^- 、 $(\text{HOP}_2)_{\text{ads}}^-$ 及 HOP_3^{2-} . 由于 $E_{\text{H}_2/\text{H}^-}^0$ 极低(为 -2.47 V (SCE) [3]),因此可以认为当电位扫描超过 峰电位范围时,由次磷酸根脱出的 H^- 离子已经氧化完全,可以判断 峰是次磷酸根氧化生成的吸附态偏亚磷酸或亚磷酸根在电极上进一步氧化的结果.

为判别 峰反应的反应物是偏亚磷酸还是亚磷酸根,配制各种浓度的亚磷酸溶液(同样含有支持电解质及缓冲剂),测定 $-0.7 \sim 0 \text{ V (SCE)}$ 电位范围内的循环伏安曲线.结果表明,在此电位范围内即使亚磷酸浓度高达 0.5 mol/L 时也得不到明显氧化峰,曲线形状与只含有支持电解质及缓冲剂的空白溶液基本相同.此现象说明,在通常情况下,亚磷酸根是电化学惰性的(在所研究的电位范围内).这是由于,亚磷酸根能够通过 P-H 键中的氢吸附于电极表面,是其能够发生氧化反应的先决条件,而在 Au 电极可强烈吸附 H^+ 离子的电位下(低于零电荷电位),带负电的氧离子不易被吸附到电极表面上.在亚磷酸根的四面体结构中,四个顶角上有三个氧、一个氢,这样在吸附 H^+ 离子的电位下,三个氧都受到电极的排斥.又因为氧原子半径远大于氢原子半径,P-O 键键长远大于 P-H 键键长,所以从原子团空间排布角度来讲,亚磷酸根无法通过 P-H 键中的 H 吸附到电极表面,因而表现为电化学惰性.

根据以上分析,排除了 峰是由亚磷酸根进一步氧化引起的可能性,可以判断 峰是活性吸附态的偏亚磷酸氧化生成正磷酸的氧化峰.又因从亚磷酸溶液中得不到 峰这一现象,可知在亚磷酸溶液中,偏亚磷酸浓度极低,说明在本体溶液中,亚磷酸转化成为偏亚磷酸反应的平衡常数很小,即转化近似于不可逆过程,或可认为 HPO_2^- 只能以吸附态短时间存在于电极表面.

通过以上对 峰特性的分析,对偏亚磷酸在电极上的氧化提出如图 4 所示反应模型.与 峰电极过程相类似,随着电极电位的正移, $\text{M}-\text{HPO}_2^-$ 中 P-H 键间的电子云逐渐向 H 一侧偏移,P-H 键减弱.电极电位进一步正移时,P-H 键断开,生成 H_{ads}^- 和 PO_2^+ .在所研究的电位范围内, O^{2-} 受到电极表面电场的排斥,所以 PO_2^+ 将离开电极表面,并在进入溶液本体的同时与水作用,生成具有稳定四面体结构的正磷酸根 PO_4^{3-} .这样,综合 峰反应模型及本文的研究结

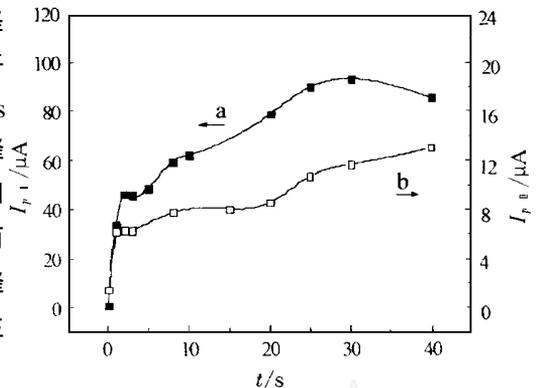


图 3 峰、峰峰电流随实验前 -0.7 V 处停留时间的变化规律
扫速 $v = 0.02 \text{ V/s}$

Fig. 3 Relationship between I_P , I_{PP} and equilibrium time t (at -0.7 V), scan rate $v = 0.02 \text{ V/s}$

果,得到如图 5 所示的次磷酸根氧化机制。

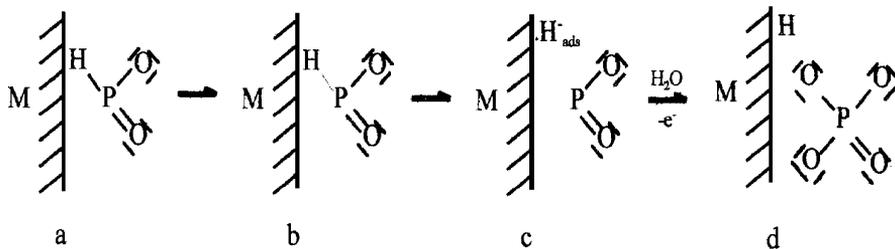


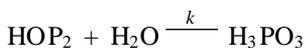
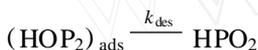
图 4 偏亚磷酸氧化生成磷酸的电极过程示意图

Fig. 4 Schematic of oxidation process of $(\text{HOP}_2)_{\text{ads}}$ to PO_4^{3-} (peak 1)

吸附态偏亚磷酸与水的结合



分步的反应式为,



其中 k 、 k_{des} 及 k 分别为反应 (1) ~ (3) 的速率常数。一般,均相水合生成无机酸相反应的速率常数约为 $10^6 \sim 10^7$ 数量级,所以,若假定式 (3) 的水合反应是总反应 (1) 中的控速步骤,则如此快速的反应在本实验所用的电位扫描条件下是无法捕集到的,而根据实验中测得了明显的 $\frac{1}{2} \text{H}_2$ 峰的结果,可以得知本实验捕集到了前步反应中间产物偏亚磷酸的存在,所以认为偏亚磷酸的脱附过程(反应 (2)) 是控速步骤,即 $k = k_{\text{des}} \ll k$ 。

设偏亚磷酸在电极表面的吸附为理想吸附,以 θ 表示偏亚磷酸在电极表面的覆盖度,根据理想吸附的解吸(脱附)速率公式^[4]。

$$r_{\text{des}} = - \frac{d\theta}{dt} = k_{\text{des}} \theta \quad (4)$$

$$\text{有 } - \frac{d\theta}{dt} = k_{\text{des}} \theta \quad (5)$$

等式两边取 0 到 t 积分得,

$$- \ln \theta_t + \ln \theta_0 = \ln \frac{\theta_0}{\theta_t} = k_{\text{des}} t \quad (6)$$

令 $N = \theta_t / \theta_0$, 则上式可写为

$$\ln (1/N) = k_{\text{des}} t \quad (7)$$

其中 N 的意义为 t 时刻与零时刻偏亚磷酸表面覆盖度之比,即 t 秒后偏亚磷酸表面覆盖度的剩余百分数。图 5 表明, $\frac{1}{2} \text{H}_2$ 峰电位处的反应是对 $\frac{1}{2} \text{H}_2$ 峰电位处氧化生成的活性中间产物偏亚磷酸的捕集,所以就式 (1) 给出的总反应而言,经 $\frac{1}{2} \text{H}_2$ 峰到 $\frac{1}{2} \text{H}_2$ 峰的时间间隔 t 后,偏亚磷酸表面覆盖度的剩余百分数 N 当等于 $\frac{1}{2} \text{H}_2$ 峰电位处反应对偏亚磷酸的捕集系数,因此,捕集系数也以 N

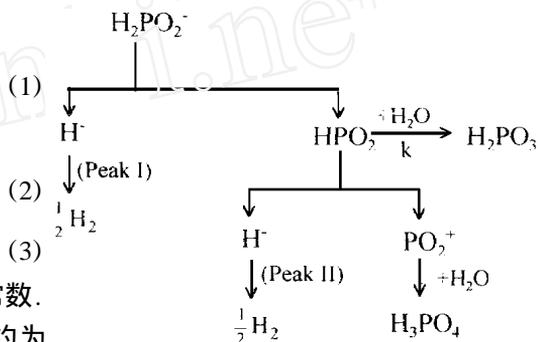


图 5 次磷酸根氧化机制模型

Fig. 5 The oxidation mode of hypophosphite

表示,即

$$N = \frac{\text{参与 峰反应的 HPO}_2 \text{ 的物质的量 } X}{\text{H}_2\text{PO}_2^- \text{ 氧化生成的 HPO}_2 \text{ 的物质的量 } X} \quad (8)$$

由于 H⁻ 的氧化趋势极强,一经生成便立即发生氧化,从图 5 模型可知,参与 峰反应的 HPO₂ 的物质的量与 峰处发生氧化的 H⁻ 的量相同.同理,H₂PO₂⁻ 氧化生成的 HPO₂ 的物质的量与 峰处发生氧化的 H⁻ 的量也相同.所以上式也可写为,

$$N = \frac{\text{参与 峰反应的 H}^- \text{ 的摩尔数}}{\text{参与 峰反应的 H}^- \text{ 的摩尔数}} = \frac{Q / (n F)}{Q / (n F)} \quad (9)$$

式中 Q₁、Q₂ 分别为 峰、 峰反应总电荷量,n₁、n₂ 分别为 峰、 峰反应得失电子数,F 为法拉第常数.由于 n₁ = n₂ = 1,又根据电量与电流间的关系得,

$$N = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\int_0^{t_2} I_2(t) dt}{\int_0^{t_1} I_1(t) dt} \quad (10)$$

其中 t₁、t₂ 分别为电位扫过 峰、 峰的延续时间.若设 峰、 峰的电位跨度分别为 E₁、E₂,电位扫描速度为 v,则有

$$E_i = t_i \cdot v \quad (i = 1, 2) \quad (11)$$

令 t = E/v,对上式进行变量替换得,

$$N = \frac{\int_0^{E_2} I_2(E) dE}{\int_0^{E_1} I_1(E) dE} = \frac{S_2}{S_1} \quad (12)$$

式中 S₁、S₂ 分别为循环伏安曲线中 峰、 峰下的面积.

由于 峰、 峰所包围的面积较难测准,而相对容易得到的是峰电流值,为此对循环伏安曲线进行近似分析,即利用抛物线近似模拟氧化峰,以抛物线下面积与顶点高度之间的关系模拟峰下面积与峰高间的关系.例如,设图 6 所示的抛物线方程为 y = ax² - b,则其顶点坐标为(0, -b),与 x 轴的两交点坐标分别为(√b/a,0)和(-√b/a,0),此抛物线与 x 轴所围成的图形面积 S 为,

$$S = \frac{4}{3} \sqrt{b/a} \cdot b \quad (13)$$

这在循环伏安曲线上,对应于

$$S_i = \frac{4}{3} E_i \cdot I_{P_i} \quad (i = 1, 2) \quad (14)$$

将式(11)代入式(9)得到,

$$N = \frac{S_2}{S_1} = \frac{\frac{4}{3} E_2 \cdot I_{P_2}}{\frac{4}{3} E_1 \cdot I_{P_1}} = \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{I_{P_2}}{I_{P_1}} \quad (15)$$

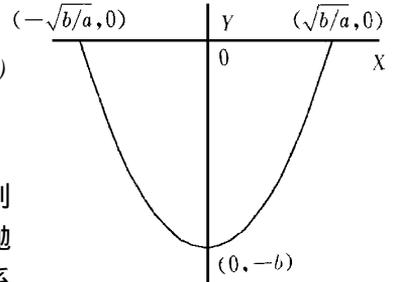


图 6 抛物线 y = ax² - b
Fig. 6 Parabola y = ax² - b

又因为 峰、峰间距不变,峰起始电位也基本不变,所以可近似认为两峰高度变化时峰跨度不变,即 E_i 为定值,设 $K = E / E_i$,则有,

$$N = K \frac{I_P}{I_{P_1}} \tag{16}$$

可见,峰对峰反应产物的捕集系数正比于峰与峰的峰电流之比.

若以电位扫过峰、峰峰顶的时间间隔作为两峰反应的间隔时间 t ,则有,

$$t = E / v \tag{17}$$

E 为两峰顶间电位差.因两峰峰位不随扫速而改变,所以 E 为常数、峰反应时间间隔 t 是扫速 v 的单值函数.由于经过时间间隔 t 后,偏亚磷酸表面覆盖度的剩余百分数即等于峰电位处反应对偏亚磷酸的捕集系数 N ,所以若式(7)中的 t 等于式(17)中的 t ,式(7)中的 N 即对应于式(16)中的 N 值.将式(16)、(17)代入式(7),经整理得到,

$$\ln(I_P / I_{P_1}) = k_{des} \cdot t + \ln K \tag{18}$$

在 -0.7 V 处的富集吸附时间分别为 0 s 、 1 s 、 10 s 及 20 s 时, $\ln(I_P / I_{P_1})$ 与 t 间关系如图 7 所示,可见四种情况下, $\ln(I_P / I_{P_1}) \sim t$ 均呈直线关系,且四条直线的斜率非常接近,都在 2.32 附近.由此,得到偏亚磷酸从电极表面脱附的速率常数为 $2.32 \pm 0.20\text{ s}^{-1}$,此速率常数远远小于一般水合生成无机酸的均相反应的速率常数 ($10^6 \sim 10^7$ 的数量级)^[5],这与前面对总反应式(1)中控速步骤的分析相符合.

4 结 论

1) 次磷酸盐体系循环伏安曲线上 -0.4 V (SCE) 处的氧化峰(峰),是次磷酸根氧化生成亚磷酸过程中的活性中间产物偏亚磷酸进一步氧化的结果,即峰是偏亚磷酸脱出的 H_{ads}^- 离子在电极上的氧化峰.

2) 偏亚磷酸氧化生成磷酸的电极反应模型为:

a) 随电极电位的正移, $\text{M}-\text{HPO}_2$ 中 $\text{P}-\text{H}$ 键间的电子云逐渐向 H 一侧偏移, $\text{P}-\text{H}$ 键减弱;

b) 电极电位进一步正移时, $\text{P}-\text{H}$ 键断开,生成 H_{ads}^- 和 PO_2^+ ;

c) H_{ads}^- 氧化生成 H_2 , PO_2^+ 离开电极表面,并在进入溶液本体的同时与水结合,生成磷酸根 PO_4^{3-} .

3) 吸附态偏亚磷酸与水结合生成亚磷酸的反应过程中,偏亚磷酸的脱附是控速步骤,脱附速率常数为 $2.32 \pm 0.20\text{ s}^{-1}$.

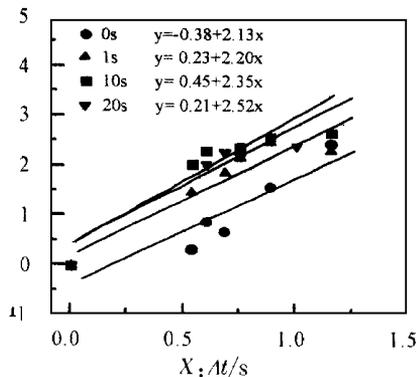


图 7 电位扫描前,在 -0.7 V 处的富集吸附时间分别为 0 s 、 1 s 、 10 s 、及 20 s 情况下, $\ln(I_P / I_{P_1})$ 随峰、峰时间间隔 t 的变化关系

Fig. 7 The relationship between $\ln(I_P / I_{P_1})$ and the interval (t) between peak and peak with different pre-adsorption time (0 s , 1 s , 10 s and 20 s) at -0.7 V before scanning

Oxidation Mechanism of Hypophosphite

Sun Dongbai Jin Ying Yu Hongying Yang Dejun

(*UNDP-Beijing Corrosion and Protection Center,*

University of Science and Technology Beijing 100083)

Abstract There exist two oxidation current peaks on the anodic polarization curve between - 0.7 V and 0 V(SCE) in Na-hypophosphite solution. Peak (- 0.55 V, SCE), which represents the oxidation process from H_2PO_2^- to H_2PO_3^- , has been studied previously. Peak , which is located at the potential about - 0.4 V(SCE), is investigated emphatically in this paper. The results show that , peak and are corresponding to two successive steps in oxidation process of H_2PO_2^- , i.e. peak corresponds to the oxidation process of adsorped $(\text{HPO}_2)_{\text{ads}}$, an intermediate product of electrode reaction of peak , to PO_4^{3-} . The rate limiting step in the electrode process from $(\text{HPO}_2)_{\text{ads}}$ to HPO_3^{2-} is the desorption of $(\text{HPO}_2)_{\text{ads}}$, and the desorption rate constant is estimated as $2.32 \pm 0.20 \text{ s}^{-1}$. A new schematic of oxidation process of hypophosphite is proposed.

Key words Hypophosphite, Oxidation, Cyclic voltammetry

References

- 1 Van Den Meerakker J E A M. On the mechanism of electrode plating - one mechanism for different reductants. *J. Applied Electrochem.*, 1981, 11:395
- 2 金莹, 孙冬柏, 杨德钧. 化学镀镍反应沉积机理综述. 第三届全国化学镀会议论文集, 江苏, 1996:46 ~ 53
- 3 姚允斌, 解涛, 高英敏编. 物理化学手册. 上海:上海科学技术出版社, 1985:1 134
- 4 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨编. 物理化学(第四版). 北京:高等教育出版社, 1990:961
- 5 (西德) Strehlow H, Knoche W. 著, 李学同译. 化学松弛基本原理. 北京:国防工业出版社, 1989:5, 62