

化学镀镍-磷-碳-氧体系的热力学与宏观动力学

刘少友, 文正康, 蒋天智, 杨红芸

(凯里学院应用化学研究所, 贵州 凯里 556000)

摘要: 采用 TU-1900 型紫外-可见分光光度计和高效液相色谱仪研究了化学镀 Ni-P-C-O 基础镀液中镍离子与 1,4-丁炔二醇(BOZ)浓度的变化, 得到了化学镀 Ni-P-C-O 合金的热力学函数 ΔG_T^\ominus , ΔH , ΔS 及反应动力学规律, 探讨了镍离子与 BOZ 在施镀过程中的作用机理. 结果表明, 镀液中 BOZ 浓度的变化是准一级反应, 镍离子的浓度变化与 BOZ 的浓度有关, 属多级反应, 其反应速率方程为 $dC/dt = -8.585 \times 10^{-4} + 1.188 \times 10^{-4}t - 4.62 \times 10^{-6}t^2 + 5.8 \times 10^{-8}t^3 - 2.3 \times 10^{-11}t^4$, 反应体系的活化能 E_a 随温度的升高而减少, 随 BOZ 浓度的变化而变化: 当 BOZ 浓度在 64~123 mg/L 时, E_a 线性减少; 在 123~240 mg/L 时 E_a 线性增加. ΔS_T 随温度的升高而增加, 当温度达到 80 °C 时 ΔS_T 值最大, 反应速度最大; 当温度超过 80 °C, BOZ 浓度大于 160 mg/L 时, ΔS_T 的值逐渐减少, 反应速度降低.

关键词: 化学镀镍-磷-碳-氧; 高效液相色谱法; 紫外-可见分光光度法; 热力学; 宏观动力学

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)01-0054-05

1 前言

化学镀表面处理技术已经研究了半个世纪, 但单纯的 Ni-P 合金及其复合镀层仍满足不了各种工业部门对镀层硬度、耐磨性、耐蚀性、自润滑性、导电性等多方面的要求, 国内外学者和工程技术人员对化学镀的研究方兴未艾^[1-3]. 对化学镀主成分的检测多采用国标法, 但检测时间长, 检测成本较高. 现阶段用离子色谱检测镀液中的次磷酸根和亚磷酸根^[4,5], 用光谱法检测化学镀层中的镍和磷^[6], 以及对化学镀镍磷及其复合镀的动力学问题的研究^[7-9]均有报道, 但用光谱法在线检测镍离子的浓度变化未见报道. 本研究基于化学镀 Ni-P-C-O 的基本方法^[10], 用紫外-可见分光光度计和高效液相色谱分别检测镀液中镍离子浓度及 1,4-丁炔二醇含量的变化, 着重探讨化学镀 Ni-P-C-O 体系的热力学及动力学参数变化规律, 为该镀液配方尽快工业化提供理论数据和快速在线分析方法.

2 实验

2.1 仪器与材料

KYKY-1000B 扫描电子显微镜, NORAN System SIX X 射线能谱仪(美国), TU-1900 型紫外-可见分光光度计(岛津公司), Shimadzu 高效液相色谱仪(日本), CS-501 型超级恒温器; pHs-25 型精密酸度计, FC204 电子天平(精度 0.1 mg), WMZK-01 温度指示控制仪.

色谱纯 1,4-丁炔二醇(东北制药总厂); 次磷酸钠、硫酸镍、醋酸铵、柠檬酸三钠(成都金山化学试剂有限

公司)、氟化钠(长沙安泰精细化工实业有限公司)均为分析纯. 铜片作为基体材料, 尺寸统一为 3.5 cm×1.4 cm×0.1 cm.

2.2 镍-磷-碳-氧镀层的制备

2.2.1 工艺流程

将打磨抛光的铜片先用混合溶液[(g/L): NaOH 12, Na₂CO₃ 50, Na₂SiO₃ 5, Na₃PO₄ 50]在 80~90 °C 进行碱性除油, 然后用蒸馏水洗涤; 其次用 150 g/L (NH₄)₂SO₄ 溶液室温酸洗除锈, 再用蒸馏水漂洗; 洗净之后用 5%~10% 盐酸活化 40~60 s, 再用去离子水清洗; 清洗完毕后进行化学镀, 化学镀完成后马上用蒸馏水洗, 再用热水洗, 最后将镀层烘干, 得到所需的镀层.

2.2.2 镀液基础配方及操作条件

镀液组成为(g/L): NiSO₄·6H₂O 34, NH₄Ac 33, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 21, NaF 6.3, NaH₂PO₂·H₂O 38, BOZ(丁炔二醇)0.14; pH=7.5, 施镀温度 76 °C, 施镀负载 1 L/L.

2.3 镀层沉积速率的测定

沉积速率按 GB/T13913-92 中的公式 $u = (w_1 - w_0) / (At)$ [mg/(cm²·h)] 计算, w_0, w_1 分别为试样施镀前、后质量, A 为铜片的表面积, t 为施镀时间. 实验中镀层的密度 ρ 取 7.8 g/cm³.

2.4 BOZ 与镍离子浓度的检测

采用 Shimadzu 高效液相色谱仪, 以甲醇-水(95:5, ϕ) 为流动相, 在流速 1.0 mL/min、进样量 10 μ L、柱温 45 °C、检测波长 265 nm 的条件下, 作出 200 mg/L BOZ-甲醇-水混合溶液的工作曲线, 然后在线跟踪检测不同操作条件下镀液中 BOZ 的含量; 用 TU-1900 型紫外-

收稿日期: 2006-01-17, 修回日期: 2006-05-08

基金项目: 贵州省教育厅自然科学基金资助项目(编号: 2004222); 凯里学院院级规划课题(编号: 2005037)

作者简介: 刘少友(1970-), 男, 湖南省洞口县人, 硕士, 讲师, 从事新材料开发与应用研究, Tel: 0855-8509239, E-mail: lisy651204@163.com.

可见分光光度计测定温度为 20 °C 时镀液的吸收峰, 以吸收峰波长为 389 nm 处的吸光强度来确定镍离子的浓度.

3 结果与讨论

3.1 反应体系的热力学表征

化学镀镀层的沉积过程与水溶液中微粒吸附在金属表面上的过程相似, 因此仿效有机物在金属表面吸附的吉布斯自由能 ΔG^ϕ 方程式^[11]

$$\Delta G^\phi = -RT \ln \{ 55.4 \theta [\theta + n(1-\theta)]^{n-1} / [C_A n^n (1-\theta)^n] \}, \quad (1)$$

可求得反应过程的热力学函数. 式中 C_A 为溶液中有有机物 A 的摩尔浓度, θ 为有机物 A 在金属表面上吸附的量, n 为 1 mol 有机物吸附在金属上排斥掉吸附在金属上的水的摩尔数. 由于化学镀 Ni-P-C-O 过程是自催化氧化还原, 镀层的沉积速率主要与氧化剂镍盐、BOZ 和还原剂次磷酸钠有关, 因此 C_A 为溶液中参与氧化还原反应各物质的摩尔浓度之和, 即

$$C_A = C_{NiSO_4 \cdot 6H_2O} + C_{NaH_2PO_2 \cdot H_2O} + C_{BOZ} = 34/263 + 38/106 + 0.14/86 = 0.4894 \text{ (mol/L)}. \quad (2)$$

用上述基础镀液施镀, 经电镜扫描及能谱测定得镀层含 Ni 75.3%, P 11.32%, C 9.04%, O 4.35%. 将单位镀层的质量百分比换算得到镀层混合分子量 $M_r = 1 / (0.753/59 + 0.1132/31 + 0.0904/12 + 0.0435/16) = 37.5$, 则

$$n = 37.5 / (7.8 \times 18) = 0.267. \quad (3)$$

令镀液基础配方的相对浓度为 1, 配制 2 倍相对浓度的镀液, 以此稀释, 得到 5 种相对浓度的镀液, 施镀 1 h, 用紫外-可见分光光度计测定 389 nm 处镍离子的吸光度的变化, 得到图 1. 根据朗伯比耳定律, 得到相应的镍离子浓度. 实验结果表明, 沉积速率随镀液浓度的变化存在一个极大值 110.7 mg/(cm²·h), 因而可求得不同条件下的相对沉积量 θ :

$$\theta = \text{沉积速率} / \text{极限沉积速率}. \quad (4)$$

结果见表 1. 相对浓度为 1 时, 即 $C_A = 0.4894$ mol/L, 在温度为 357~341 K 范围内施镀 1 h, 将 $n = 0.267$ 代入上述方程可得到 ΔG^ϕ :

$$\Delta G_T^\phi = -RT \ln \{ 161.085 \theta [\theta + 0.267(1-\theta)]^{-0.733} / (1-\theta)^{0.267} \}. \quad (5)$$

由于温度对 ΔH 和 ΔS 影响较小, 当温度变化不太大时, 常可近似地把它们看作不随温度而变的常数^[12], 则有 Gibbs-Helmholtz 近似方程:

$$\Delta H = \Delta G_T^\phi + T \Delta S, \quad (6)$$

$$\Delta S_T = -d\Delta G_T^\phi / dT, \quad (7)$$

成立, 经式(5), (6)计算得到如下结果(表 2).

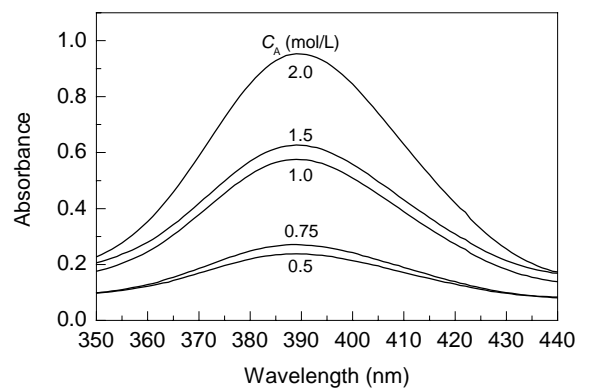


图 1 不同浓度下镍离子的紫外-可见吸收光谱图
Fig.1 UV-Vis absorption spectra of plating solution at different Ni²⁺ concentrations

表 1 不同浓度下的沉积速率与相对沉积量
Table 1 Deposition rate and relative deposition mass at different concentrations

Relative concentration, C_A (mol/L)	Deposition rate, u [mg/(cm ² ·h)]	Relative deposition mass, θ
0.5	38.79	0.3504
0.75	43.70	0.3948
1.0	106.25	0.9598
1.5	83.56	0.7548
2.0	91.31	0.8248

表 2 不同温度下的沉积速率、相对沉积量与热力学函数

Table 2 Deposition rate, relative deposition mass and thermodynamic functions at different temperatures

Temperature, T (K)	Deposition rate, u [mg/(cm ² ·h)]	Relative deposition mass, θ	Gibbs free energy, ΔG_T^ϕ (kJ/mol)	Mean entropy, ΔS [J/(mol·K)]	Mean enthalpy, ΔH (kJ/mol)
357	14.02	0.9879	-18.56		
353	13.62	0.9597	-17.37		
349	10.07	0.7096	-15.22	302	90.18
345	7.73	0.5447	-14.29		
341	6.54	0.4609	-13.72		

从热力学 3 个函数的值可知, 该反应体系的 $\Delta G_T^\phi < 0$, 并随温度升高而减少, 自发反应越容易; $\Delta H > 0$, 说明体系是吸热反应; 在 349~353 K 的温度范围内, ΔS

的平均值为 302 J/(mol·K). 根据式(7)可知, $\Delta S_{353 K} = (17.37 - 15.22) \times 10^3 / (353 - 349) = 537.5$ J/(mol·K) 为极大值. 说明该反应条件下粒子之间混乱度最大, 分子间发生有

效碰撞的可能性最大,因而镀层的沉积速率最快.经动力学实验验证,当温度为 353 K 时, Ni-P-C-O 合金的沉积速率 $u=13.62 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$,其沉积量 $\theta=0.9597$;温度超过 353 K,镀液中会放出 NH_3 ,传输电子载体的 NH_4^+ 减少,改变了反应体系中各物质间的相互作用关系,虽然相对沉积量 θ 增大,但得到的镀层主要是镍-磷非晶态合金,而非 Ni-P-C-O 合金,因而使 $\Delta S_{357\text{K}}$ 值反而减少.

3.2 反应体系的动力学表征

3.2.1 化学镀 Ni-P-C-O 沉积反应表观活化能 E_a 的测定

测定不同温度下 Ni-P-C-O 合金的沉积速率 u ,列于表 3,以表中数据作 $\lg u-T^{-1}$ 图(图 2),得到一条直线:

$$\lg u = 8.946 - 2774.59T^{-1}, \quad (8)$$

其线性相关系数 $r=0.984$.因此,可得化学镀 Ni-P-C-O 沉积反应表观活化能 $E_a=53.1 \text{ kJ}/\text{mol}$.

表3 不同温度下Ni-P-C-O合金的沉积速率

T (K)	u [$\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$]	$\lg u$
357	14.02	1.147
353	13.62	1.134
349	10.07	1.003
345	7.73	0.888
341	6.54	0.816

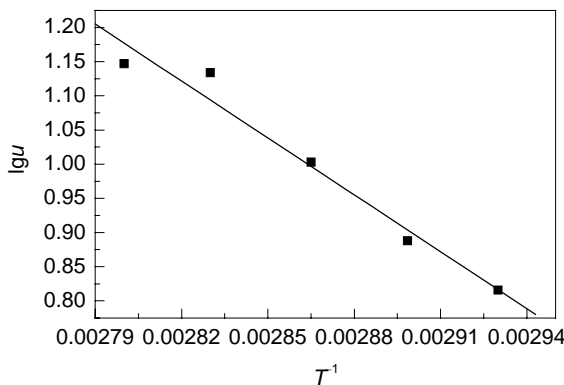


图2 $\lg u$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.2 $\lg u$ vs. T^{-1}

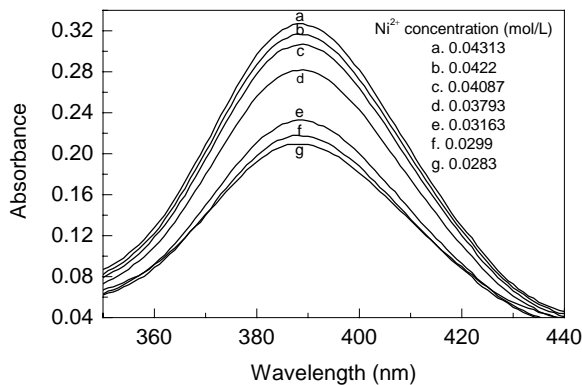


图3 镀液中不同镍离子浓度的紫外-可见吸收光谱图
Fig.3 UV-Vis absorption spectra of plating solution at different Ni^{2+} concentrations

3.2.2 化学镀 Ni-P-C-O 体系镍离子的反应动力学方程

取 100 mL 基础镀液,其中 BOZ 为 12.3 mg, $T=80^\circ\text{C}$,每电镀 20 min 取样 2 mL,加蒸馏水 4 mL 稀释,再用紫外-可见分光光度计在 389 nm 处检测,得到各自的吸光度值.根据朗伯比耳定律可知镍离子所对应的浓度,将所得的数据各乘以 3,得到镀液中镍离子的真实浓度 C (图 3),作 $C-t$ 图(图 4),对曲线进行多项式拟合,得

$$C = 0.1295 - 8.585 \times 10^{-4}t + 5.94 \times 10^{-5}t^2 - 1.54 \times 10^{-6}t^3 + 1.45 \times 10^{-8}t^4 - 4.61 \times 10^{-11}t^5, \quad (9)$$

相关系数为 $r=0.998$,可见效果很好.对式(9)两边对时间 t 微分,便得到以 dC/dt 表示的反应速率与反应时间的关系式:

$$dC/dt = -8.585 \times 10^{-4} + 1.188 \times 10^{-4}t - 4.62 \times 10^{-6}t^2 + 5.8 \times 10^{-8}t^3 - 2.3 \times 10^{-11}t^4. \quad (10)$$

3.2.3 BOZ 分解的反应级数及其活化能 E_a

按 2.4 节的方法,用高效液相色谱对镀液中的 BOZ 每隔 20 min 检测 1 次,得到 BOZ 参与氧化还原反应的浓度变化的 4 个点.由于化学镀 Ni-P-C-O 体系是一个多组分复杂体系,因此研究体系的动力学问题,可先假设它是一级反应^[13],则 BOZ 分解动力学方程为

$$-dC_B/dt = kC_B, \quad (11)$$

两边积分,得

$$\ln C_B = -kt + c, \quad (12)$$

式中 C_B 为 t 时刻 BOZ 的浓度(mol/L), k 为 BOZ 分解反应速率, c 是常数.用最小二乘法对 $\ln C_B \sim t$ 作线性回归得反应速率常数 k (min^{-1}),其线性相关系数均大于 0.97.说明 BOZ 在该反应体系中分解为碳、氧,在宏观上作一级反应的假设是正确的.据阿累尼乌斯积分公式:

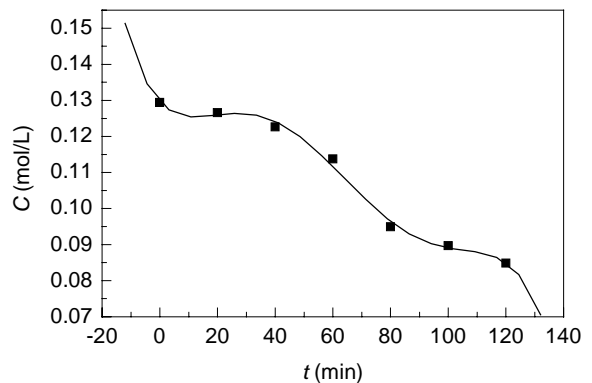


图4 镍离子浓度随反应时间变化曲线
Fig.4 Ni^{2+} concentration vs. reaction time

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A, \quad (13)$$

式中 A 为表观频率因子. 对上述计算结果作 $\ln k \sim T^{-1}$ 关系曲线, 得到图 5. 结果表明, 在实验条件下, 镀液中 BOZ 的含量为 64~123 mg/L 时, 反应速率常数 k 随温度的升高而增加, 随浓度的增加而减小, 其中温度的影响为主导因素, 表观活化能 E_a 从 68.55 kJ/mol 减小到 53.94 kJ/mol (与上述所得的表观活化能 $E_a=53.1$ kJ/mol 基本吻合); 镀液中 BOZ 的量为 123~240 mg/L 时, 反应速率常数 k 随温度的升高而增加缓慢, 随浓度的增加而减少较多, BOZ 浓度的影响为主导因素, 表观活化能 E_a 增加到 74.87 kJ/mol, 反应趋于停止.

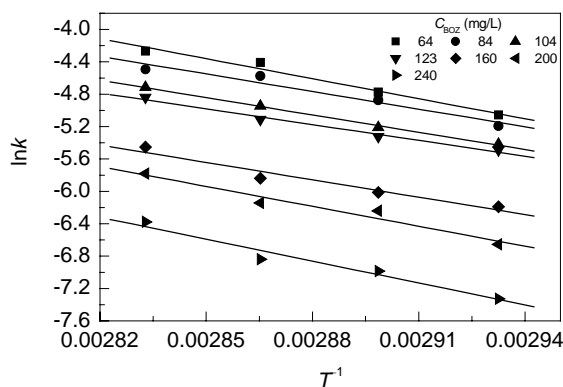


图 5 不同 BOZ 浓度的 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系曲线
Fig.5 $\ln k$ vs. T^{-1} at different BOZ concentrations

3.3 反应体系机理探讨

从动力学角度可以看出, 加入 BOZ 后, 镍的沉积不服从一级(或零级)的反应规律, 与李宁^[14]的研究结果不符. 一方面, BOZ 是一种含有 2 个羟基和 1 个叁键的强极性表面活性剂, 在水溶液中易极化, 容易被含有空轨道的金属铜原子吸附, 与镀液中含有空轨道的 Ni^{2+} , NH_4^+ 产生阳离子- π 效应, 有利于镍离子到达铜基体表面, 减少了界面传质传热阻力, 降低了基体的表面能, 有助于反应速度提高; 另一方面, BOZ 与一般的化学镀光亮剂、表面活性剂不同, 在化学镀体系中参与了反应(见图 6), 反应体系中 BOZ 分子能与 Ni^{2+} 形成中间体络合物, 分子体系能量降低, 使镍离子还原成镍的可能性降低, 降低了体系自催化还原的速率, 因而需要加热以维持反应继续进行. 其次, 镍离子也会被柠檬酸根络合形成配合物, 与次磷酸的还原产物形成 NiHPO_3 . 由于形成的这些物质分子的结构不同, 在不同的条件下发生水解或电离的程度不同, 因而镍离子的浓度在热力学不稳定状态下时刻发生改变, 当这几种形式处于一种各自能“接受”的状态时, 即体系的熵 ΔS_T 最大时, 反应速度最大. 随着体系各自浓度的变化, 相互间作用力发生

变化, BOZ 被还原消耗, 在基体表面吸附镍离子的几率减少, 与 BOZ 分子络合的镍离子的量也减少. 随着生成物物质的量的增多, 使离子运动的传质阻力相对增大. 而且各种粒子之间成团、成束, 扩散能力受限, 获得基体表面自由基能的可能性减小, ΔS_T 减小, 分子的有效碰撞几率降低, 使反应速度降低. 同时基体镀上 Ni-P-C-O 后, BOZ 分子的亲水基团($-\text{OH}$)与含有 d 空轨道的 Ni^{2+} 配位成键, 疏水基团(碳-碳叁键)“裸露”在外, 减少了镍离子在镀层(晶粒)表面还原的可能性, 阻碍了晶粒的长大. 但 BOZ 疏水基团朝外, 增加了阳离子- π 效应的出现, 使体系能量降低, 反应速度降低. 多种因素竞争作用的结果, 导致化学镀 Ni-P-C-O 体系中镍离子反应动力学的特殊性.

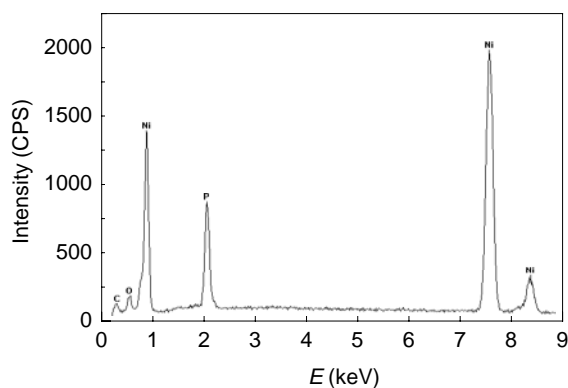


图 6 镀层的能谱图
Fig.6 EDX spectrum of the plating layer

4 结论

(1) 化学镀 Ni-P-C-O 合金的沉积速率与体系中的 BOZ 和镍离子浓度有关, BOZ 浓度变化是准一级反应; 镍离子的浓度变化属多级反应, 其反应速率方程为 $dC/dt = -8.585 \times 10^{-4} + 1.188 \times 10^{-4}t - 4.62 \times 10^{-6}t^2 + 5.8 \times 10^{-8}t^3 - 2.3 \times 10^{-11}t^4$. 反应体系的活化能 E_a 随温度的升高而减小, 随 BOZ 浓度的变化而变化: 当 BOZ 浓度在 64~123 mg/L 时, E_a 线性减少; BOZ 浓度在 123~240 mg/L 时, E_a 线性增加.

(2) 反应体系中 ΔS_T 的值在 BOZ 的浓度 123 mg/L 时最大, 为 537.5 J/(K·mol), 此时 Ni-P-C-O 镀层的沉积速度最大, 反应的活化能 E_a 最低.

(3) 化学镀 Ni-P-C-O 体系的镍离子浓度与 BOZ 浓度的变化受多种因素影响, 相互作用物质的量的多少直接影响反应体系的动力学方程与热力学常数的变化. BOZ 浓度在 64~123 mg/L 范围内, 化学镀 Ni-P-C-O 体系温度起主导作用, BOZ 浓度在 123~240 mg/L 范围内, BOZ 的浓度效应起主导作用, 控制反应的进程.

参考文献:

- [1] Hu X, Dai C, Li J, et al. Zeta Potential and Codeposition of PTFE Particles Suspended in Electrolyses Nickel Solution [J]. *Plat. Surf. Finish.*, 1997, 84(3): 51–53.
- [2] Balaraju J N. Preparation and Characterization of Electrolyses Ni–P and Ni–P and Ni–P–Si₃N₄ Composite Coatings [J]. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 1999, 77(2): 84–86.
- [3] 宣天鹏, 章磊, 黄芹华. 磁场下化学镀 Co–Ni–B–Ce 合金微观形貌和耐磨性 [J]. *应用化学*, 2005, 22(3): 268–271.
- [4] 吕伟, 毛家骏. 化学镀液中次磷酸根和亚磷酸根的离子色谱测定 [J]. *分析化学*, 1993, 21(6): 711–713.
- [5] 吴惠玲, 毛华美, 刘千钧, 等. 单柱离子色谱法测定化学镀镍液中的 HPO₃²⁻和 H₂PO₂⁻ [J]. *材料保护*, 2000, 33(6): 17–19.
- [6] Wang X C, Cai W B, Wang W J, et al. UV–Vis Spectrometric Characterization of the Composition of Active Complex in the Ni–P Plating Solution [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(7): 837–840.
- [7] 班春燕, 张禄廷, 张丽茹, 等. 化学镀 Ni–P 合金的热力学及动力学研究 [J]. *沈阳工业大学学报*, 2000, 22(2): 119–122.
- [8] 邵忠财, 田彦文, 翟玉春, 等. ZrO₂ 微粉表面化学镀镍动力学研究 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(3): 397–401.
- [9] 李钊, 赵晓峰, 张登君, 等. 六方 BN 微颗粒表面化学镀镍的动力学 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(3): 243–247.
- [10] 刘少友, 唐文华. 一种化学复合镀镍–磷–碳–氧合金的方法 [P]. 中国专利, CN1702195A, 2005–11–30.
- [11] Bockris J O'M, Swinkels D A. Adsorption of an Decylamine on Solid Metal Electrodes [J]. *Electrochem. Soc.*, 1964, 111(6): 736–743.
- [12] 黄孟健, 黄炜. 无机化学考研攻略 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 21.
- [13] 于遵宏. 化工过程开发 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 78.
- [14] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 45–47.

Thermodynamics and Kinetics of Ni–P–C–O System for Electroless Plating

LIU Shao-you, WEN Zheng-kang, JIANG Tian-zhi, YANG Hong-yun

(*Institute of Applied Chemistry, Kaili College, Kaili, Guizhou 556000, China*)

Abstract: Changes of nickel ion and butynediols (BOZ) concentration in electroless plating Ni–P–C–O solution were determined by UV–Vis spectrophotometry with high performance liquid chromatography. Thermodynamic functions, such as ΔG_T^\ominus , ΔH and ΔS , and kinetic parameters of the Ni–P–C–O alloy chemical plating process were obtained. The reaction mechanism between nickel ion and butynediols in the electroless plating process was analyzed. The results show that the change of BOZ concentration is a quasi first-order reaction, the change of the nickel ion concentration is related to the BOZ density, and this change belongs to a higher order reaction. The reaction rate equation was determined as $dC/dt = -8.585 \times 10^{-4} + 1.188 \times 10^{-4}t - 4.62 \times 10^{-6}t^2 + 5.8 \times 10^{-8}t^3 - 2.3 \times 10^{-11}t^4$. The activation energy of this process decreases as temperature increases, and it decreases with the BOZ concentration as 64~123 mg/L, it increases with the BOZ concentration as 123~240 mg/L. The ΔS_T value is positively correlated to temperature, when the temperature is 80 °C, the reaction rate and ΔS_T value are the largest; while when the temperature is above 80 °C and BOZ concentration is over 160 mg/L, ΔS_T value and the reaction rate decrease gradually.

Key words: electroless plating Ni–P–C–O; high performance liquid chromatography; UV–Vis spectrophotometry; thermodynamics; kinetics