

# 惰性基体镍活化化学镀镍中 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的行为研究

耿后安<sup>1</sup> 魏锡文<sup>1\*</sup> 李兵<sup>2</sup> 杨丽君<sup>1</sup> 张朝阳<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>重庆大学化学化工学院 重庆 400044 <sup>2</sup>东北电力研究所 沈阳 110006)

(<sup>3</sup>中国工程物理研究院化工材料研究所 四川绵阳 621900)

**摘要** 应用量子化学计算和红外光谱等实验, 讨论了  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的结构特征和电子分布, 研究了在惰性基体上镍活化化学镀镍时, 镀液体系中  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的解离途径, 对其中 P-H 键的均裂和异裂方式进行了深入的考察, 并分析了溶剂效应和活性物质对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  解离的影响。

**关键词** 化学镀 次亚磷酸根 活化 解离 从头计算

## A Study on $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ in the Process of Electroless Nickel Plating on Activable Inertia Groups

Geng Houan<sup>1</sup>, Wei Xiwen<sup>1\*</sup>, Li Bing<sup>2</sup>, Yang Lijun<sup>1</sup>, Zhang Chaoyang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Chemistry and Chemical College, Chongqing University, Chongqing 400044 <sup>2</sup> Dongbei Institute of Electric Power, Shenyang 110006)

(<sup>3</sup> Institute of Chemical Industry Materials, The Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

**Abstract** In this paper, the structural characteristics and electro-structure of  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  were discussed by means of FTIR and ab initio. The dissociating route of  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , which is in the process of electroless nickel plating activated by nickel on inertia groups, has been investigated. The average crack and different crack of P-H bond were deliberately analyzed. Moreover, the influence of both solvent and active matter on  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  dissociation was studied.

**Key words** Electroless plating,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , Activation, Dissociation, AB initio

化学镀镍已成为一种广泛使用的表面处理方法。目前, 大部分化学镀镍工艺都是在  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  体系中进行的, 关于这一工艺所涉及到的微观化学历程, 不同的研究者提出了不同观点, 迄今仍未取得一致意见<sup>[1~3]</sup>。如果待镀器件具有非活性表面, 由于需要先施镀前活化或引发, 进一步增加了有关化学反应的复杂性。通常所用的活化剂都是贵金属盐类, 如氯化钯。为降低成本, 提高效益, 李兵曾根据化学镀镍中镍的自催化原理, 提出了使用镍盐作活化剂, 并在陶瓷、玻璃类基体上沉积出了稳定致密的 Ni-P 化学镀层<sup>[4]</sup>。本文将就这一工艺中可能发生的微观化学反应机制作进一步的探索研究。

$\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  镀液是一个既含有氧化剂、又含有还原剂的亚稳态体系, 无论酸性镀浴还是碱性镀浴, 在常温下单独保存均未观察到明显的化学变化发生, 但在有活性物质存在和较高温度下, 材料表面会立即产生一系列化学反应, 析出氢气, 并逐渐沉积出 Ni-P 化学镀层。在这一过程中,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  在活性表面的氧化分解是起始步骤, 因此, 研究分析  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的分解方式和途径是

耿后安 男, 27 岁, 硕士生, 现从事量子化学研究。\*联系人

2003-06-16 收稿, 2003-10-20 接受

了解化学镀 Ni-P 合金过程的关键<sup>[5]</sup>。

## 1 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的结构特征

为考察  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的化学反应行为, 需先知道它的结构特点。采用量子化学从头计算(ab initio), 并结合红外光谱分析等实验方法, 对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的微观结构和电子分布状态进行了初步研究。

### 1.1 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的从头计算

分别用 STO-5G\*、6-311G 和 6-311G\* 三种基组, 对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的几何构型进行了优化, 所得优化结构和有关能量数据见表 1。

表 1 不同基组计算的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的能量和几何构型

Tab.2 Energy and Optimized structure of  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  calculated with different groups

项 目	STO-5G*	6-311G	6-311G*
总能量 $E/\text{a.u.}$	-489.5974	-491.5262	-491.7179
总动能 $T/\text{a.u.}$	489.7933	491.6737	491.9147
总势能 $V/\text{a.u.}$	-979.3907	-983.1999	-983.6326
H—P—H 键角( $^\circ$ )	94.9276	99.47	97.8246
O—P—O 键角( $^\circ$ )	125.7698	124.43	123.392
P—H 键长/ $\text{\AA}$	1.4120	1.4368	1.4246
P—O 键长/ $\text{\AA}$	1.4569	1.5885	1.4784

根据变分原理, 6-311G\*基组计算结果更优, 故以下将主要采用该组计算进行讨论。

### 1.2 红外光谱数据

在优化构型下,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  属  $\text{C}_{2v}$  点群, 群论分析表明它有 9 个可能的简正振动模式, 即  $P_{\text{vib}}=4A_1A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$ , 各振动频率的计算和实验数据见表 2。

表 2  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  分子振动的从头计算和红外光谱实验结果

Tab.2 Results of  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  by means of FT-IR and ab initio

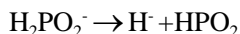
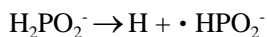
对称性	$A_1$ $\text{PO}_2$	$A_1$ $\text{PO}_2$	$A_1$ $\text{PH}_2$	$A_1$ $\text{PH}_2$	$A_2$ $\text{PH}_2$	$B_1$ $\text{PH}_2$	$B_1$ $\text{PH}_2$	$B_2$ $\text{PH}_2$	$B_2$ $\text{PO}_2$
振动方式	sciss	str.	sciss.	str.	twist	rock	str.	wag.	str.
实测频率/ $\text{cm}^{-1}$	476	1042	1160	2363	924	811	2314	1086	1180
计算频率/ $\text{cm}^{-1}$	501	1126	1301	2430	1046	905	2338	1254	1374
力常数/( $\text{mDyne}/\text{\AA}$ )	1.87	7.27	1.10	3.58	0.68	0.79	3.36	1.38	3.76

表 2 数据显示, 采用 6-311G\*基组所得计算频率要比实验值高出 1%~16%, 由于 HF 方法忽略的电子相关, 所得到的频率结果有系统误差, 一般, 对于 HF 方法, 采用计算的频率乘以矫正因子 0.8929。Severiu<sup>[6]</sup>指出, 对孤立的气态分子, 理论计算的正则振动通常都会比计算值高 7%左右, 不同的分子体系, 以及不同的振动模式二者的偏差还会有所变化。分析上表的数据, 可以看出  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中, P-H 键的伸缩振动(str.)频率约为 P-O 键的二倍, 而其力常数却只有 P-O 键相应振动模式的一半左右, 即 3~4mDyne/ $\text{\AA}$ 。由此可见,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中的 P-H 键比 P-O 键弱得多, 振动强度也大得多, 因而如果发生分解, 首先断裂的应该是 P-H 键。对各原子之间的重叠集居数分析也支持这一结论。计算表明,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中 P-H 之间的重叠集居数据为 0.2060( $\text{PH}_3$  中为 0.3484), P-O 间重叠集居数为 0.5115, 可见  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中的 P-H 键强度远小于 P-O 键强度, 也不及  $\text{PH}_3$  中的 P-H 键强。换言之, 由于氧原子对电子的强烈吸引, 使  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中 P-H 键被大大削弱,

为该键的断裂创造了条件。

## 2.1 均裂与异裂

理论上,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中 P-H 键可按两种不同的方式裂解:



对裂解过程中产生的中间体  $\text{HPO}_2$  和  $\text{HPO}_2^-$  采用二阶能量梯度方法计算了它们的振动频率, 结果发现无虚频存在, 说明了这种中间体的存在是真实的。用 6-311G\* 基组, 通过 SCF 方法计算出这两个反应的焓变分别为 310.149 kJ/mol 和 470.030 kJ/mol, 都是吸热反应, 必须加热到一定温度才能进行, 并且按第一种方式, 即离解出原子氢的方式所需能量更低。集居数分析表明, 氢原子离去后的碎片分子  $\cdot\text{HPO}_2^-$  中, 余下一个 P-H 键上的重叠集居数明显下降, 继续解离出这个氢原子所需焓变仅为 113.68 kJ/mol。因而按这一方式,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  将以均裂方式产生两个氢原子, 而按第二种方式, 若氢原子带着一个电子离开, 即生成氢负离子, 碎片分子  $\text{H}_2\text{PO}_2$  中 P-H 键重叠集居数将上升为 0.2884, 余下的 P-H 键反而得到加强, 离解将更困难, 即是说, 这一途径很可能导致 P-H 键的异裂。一个时期以来, 对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  究竟应以何种方式离解, 形成了两种不同的观点: 旷亚非等利用电子自旋共振技术, 在镀液中检测到了阴离子自由基  $\cdot\text{HPO}_2^-$  的存在, 支持了  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  在化学镀过程中 P-H 键的均裂方式<sup>[7]</sup>; 而孙冬柏等在利用循环伏安法研究  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的反应历程时, 发现了它所脱出的  $\text{H}^-$  离子的氧化峰(-0.56 eV), 证明了  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的两个 P-H 键存在异裂行为<sup>[8]</sup>。

笔者认为, 虽然从静态能量的角度, 似乎均裂更易发生, 但因这两个不同的进程所需的能量相差不大, 极易受其它因素的影响, 因而必须作更全面的考虑, 才能判定一个特定的化学沉积过程中何者占主导地位。而所有影响因素中, 溶剂效应和活性表面或催化物质的作用是首先应该考虑的。

## 2.2 溶剂效应

在溶剂存在的环境下进行计算, 可以使用的溶剂模型有 Onsager 模型<sup>[9,10]</sup>, 用 6-311G\* 基组计算了作为溶剂的水分子对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的影响, 结果表明, 在极性溶剂水分子的作用下,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  发生了细微的改变: P-H 键长缩短了 0.0045 Å, P-O 键长增加了 0.0023 Å, P-H 键的重叠集居数增加了约 3%, 达 0.2122, H 原子上的净电荷由原来的 -0.1898 下降为 0.1726。这些数据表明, 溶剂效应主要发生在  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的氧原子一端, 它使分子中的 P-H 键稍有增强, 若发生离解, 出现均裂的可能性应更大。但因  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  离子半径较大, 电荷较少, 极性分子产生的极化作用也很小, 计算的极化能为 0.00247 a.u., 故在化学镀中溶剂化效应影响不大。在考虑溶剂效应对频率的影响时发现频率略微减小仅为 0.1% 也证实了溶剂效应对化学镀的影响不大。

## 2.3 活性原子的影响

经镍活化后, 表面的镍原子或原子团簇将与  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  产生相互作用。为简化起见, 采用一个镍原子与  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  形成过渡态  $\text{Ni-H}\cdots\text{HPO}_2^-$ , 经优化后计算得到各项能量如下:

反应物总能量  $E(\text{H}_2\text{PO}_2^-) + E(\text{Ni}) = -1988.9968 \text{ a.u.}$

过渡态能量  $E(\text{Ni-H}\cdots\text{PHO}_2^-) = 1988.9968 \text{ a.u.}$

产物总能量  $E(\cdot\text{HPO}_2^-) + E(\text{NiH}) = -1988.2543 \text{ a.u.}$

$$E(\text{HPO}_2^-) + E(\text{NiH}^-) = 1988.2908 \text{ a.u.}$$

与前述孤立分子计算不同之处在于：当存在活性镍原子时，在能量上按异裂方式似乎更有利。对  $\text{Ni}-\text{H}\cdots\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中各原子电荷计算表明，该体系中 Ni 原子上净电荷为 0.6175，被 Ni 吸附的 H 原子上净电荷为 0.1999，二者之和为 0.8174，更接近于  $\text{NiH}^-$ 。因此可以认为，在镍活化情况下，镀液中的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  将主要沿生成 H 离子的途径进行离解。

活性镍原子或原子簇吸附 H 的另一个直接后果是，与吸附原子 H 相比，由于电子富余，吸附 H 离子将有效的提高体系的 Fermi 能级，从而使电子更易释放并被镀液中的  $\text{Ni}^{2+}$  俘获，导致镍在基体表面的不断沉积。用 Scc-DV- $X_\alpha$  方法对  $\text{Ni}_4\text{H}$  和  $\text{Ni}_4\text{H}^-$  的研究证实了这一推测，有关结果将另文发表。

应当指出，上述关于活性镍原子对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  解离的影响，并不一定适用于其它活性原子。初步研究表明，钯原子作为活性原子，影响结果与镍有相似之处，而铁原子的影响则有所不同。这些因素在实验检测中也同样会出现，必须作细致的具体分析。

### 3 结论

活性原子的存在对  $\text{Ni}^{2+}-\text{H}_2\text{PO}_2^-$  化学镀液中  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的解离方式有重要影响。采用镍作活化物质， $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  发生异裂的可能性更大。在镍原子作用下， $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中的一个氢原子带着一个电子离解出来，将更加有利于化学镀镍的持续进行。由于大多数化学镀镍中都包含有镍的自催化过程，这一结论将有重要的参考价值，而不仅限于惰性基体。

### 参考文献

- [1] G Gutzeit. Plating, 1959, 10: 1158~1164.
- [2] S F Smith. Metal Finishing, 1979, 77(5): 60~62.
- [3] L M Abrantes, M C Oliveira, E Vieil. Electrochimica Acta 1996, 41(9): 1515~1524.
- [4] 李 兵, 魏锡文 等. 材料保护, 2001, 34(3): 19~20.
- [5] 张朝阳, 魏锡文 等. 中国有色金属学报, 2002, 11(1): 199~201.
- [6] J W Severiu. J. Electrochem. Soc., 1993, 140(3): 682~685.
- [7] 旷亚非, 王美媛, 李国希 等. 高等学校化学学报, 2000, 16(2): 175~176.
- [8] 孙冬柏, 金 莹. 电化学, 1999, 5(1): 36~37.
- [9] M W Wong, M J Frisch, K B Wiberg. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 4776~4782.
- [10] M W Wong, M J Frisch, K B Wiberg. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 1645~1652.