

Theory and Application of Electroplating Additives

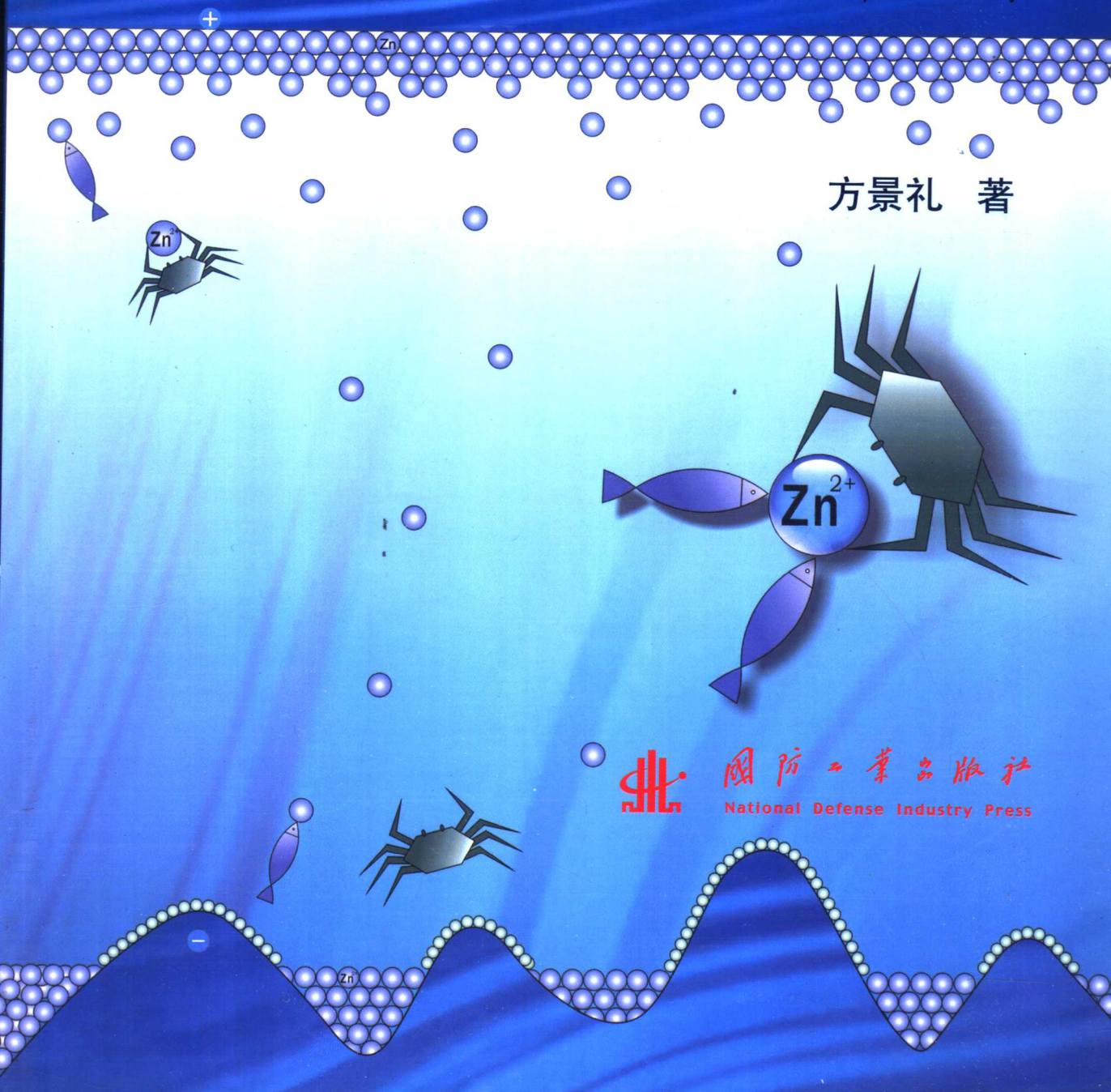
电镀添加剂

理论与应用

方景礼 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



电 镀 添 加 剂

理论与应用

方景礼 著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书由两大部分组成。第一部分阐述电镀添加剂的作用机理,包括添加剂的吸附及在阴极的还原,对镀层光亮的影响,对镀层整平作用的影响,对镀层物理力学性能的影响以及光亮电镀的理论。第二部分阐述电镀前处理及电镀各种金属所用添加剂的演变过程,各镀种所用添加剂的结构、性能与分类,以及各种金属的电镀工艺及其实用添加剂的配方。

本书适用于所有从事电镀、化学镀的生产,教学和科研人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

电镀添加剂理论与应用/方景礼著. —北京:国防工业出版社,2006.4

ISBN 7-118-04369-9

I. 电... II. 方... III. 电镀—添加剂 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 008947 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 25½ 字数 632 千字

2006 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 46.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

前 言

一种优良的电镀工艺,不仅要有优良的镀液性能,如分散能力、覆盖能力、沉积速度、整平能力、导电能力和电流效率等,而且要有优良的镀层性能,如硬度、脆性、应力、晶粒大小、光泽度、磁性、可焊性等。要完全满足这些条件是相当困难的,常常会顾此失彼,互相制约。因此,一个好的电镀配方实在得之不易。

人们在偶然的实验中发现,在电镀配方中加上某种物质会产生奇特的细化晶粒和光亮镀层的效果,而且添加量较少,这就是人们说的“电镀添加剂”。电镀添加剂的出现,立即引起了人们的极大关注,因为它用较少的费用就可以达到惊人的效果,具有很大的应用价值和商业利益,所以电镀添加剂的成分属于商业秘密,在市场上只以商业代号出现,只告诉你如何应用,而不告诉你是什么东西,这就使得电镀添加剂蒙上了一层神秘的面纱。正因为电镀添加剂是一种神秘的物质,人们对其认识还很肤浅,而且有些添加剂的介绍也只限于只言片语,一带而过。因此,人们要推动添加剂的发展,寻找更有效的添加剂,实在是难上加难。

要发展新形的电镀添加剂,首先必须了解前人的工作,弄清哪些物质可当添加剂,它们有哪些优缺点。这话说起来容易,做起来就难了。对于每一个镀种,你要把几十年来分散在各种期刊杂志上的添加剂信息找出来,然后加以总结分析,找出其结构特点,再去寻找合适的化合物,这可不是几天几个月就可以完成的事。因为早期的资料都未进入计算机数据库,找起来十分费力。

《电镀添加剂理论与应用》一书,是我花了近十年的时间,以手工方式查遍当时所能找到的有关国内外电镀添加剂的专利、论文、会议文集、参考书以及有关公司的产品说明书等,然后按其发表的年代,将各处分散的资料加以汇编,从中看出其发展的历程;然后再从应用的角度分析它们各自的功能,以及各镀种所需的基本成分、含量与配比;最后在可能的条件下从理论上分析各种电镀添加剂成分的作用机理,以加深对各组分存在的必要性以及其用量的理解。此书的初稿曾按《电镀添加剂总论》书名在中国台湾地区以某杂志特刊合订本形式发表后,受到国内外读者的热烈欢迎和高度评价,形成了一书难求的局面。2001年11月“中国表面工程学会第二届全国青年电镀工作者会议”在广州举行,我应会议组织者广东达志化工有限公司总经理蔡志华先生的请求,摘录该书部分内容以内部资料形式在会上发送,受到大家的欢迎。应国内广大读者的要求,现将此书修订补充后在国内正式出版发行。

《电镀添加剂理论与应用》一书由两大部分组成。第一部分介绍电镀添加剂的作用原理,它偏重于理论或普遍规律的阐述;第二部分是各种电镀所用的添加剂的演变过程,起作用的主要基团或结构单元,以及一种实用镀液需要由哪几种添加剂组成等等,这一部分

偏重于实际应用,也便于从事这方面工作的读者查阅或参考。

电镀添加剂的作用原理与选择规律涉及到有机化学、电化学、配位化学、高分子化学、表面化学以及物理、机械、环保等学科,是一个综合性的问题。目前人们对它的认识还很肤浅,也无成熟的理论基础。因此,作者只能凭借自己现有的学识,从自己汇集的资料找出某些规律来,所提出的看法可能非常肤浅,甚至可能有错误。期望广大读者多多指教,提出宝贵建议。

方景禮

2006年1月于香港

E-mail: jlfang2000@yahoo.com

目 录

第一章 配位离子电解沉积的基本过程	1
1.1 水合金属配位离子的电解沉积过程	1
1.1.1 水合金属配位离子的电解沉积	1
1.1.2 水合金属离子的配位与络合	2
1.1.3 电镀过程概述	3
1.1.4 电极反应的速度和镀层品质的关系	6
1.2 获得良好镀层的条件	8
1.2.1 电场强度	8
1.2.2 电极的表面状态	8
1.2.3 配位离子的形态与结构	9
1.2.4 配位离子的传输速度	9
1.2.5 添加剂	10
1.3 配位体对金属离子电解沉积速度的影响	11
1.3.1 水合金属离子的电极反应速度与其内配位水取代反应速度的关系	11
1.3.2 配位体配位能力的影响	12
1.3.3 配位体浓度的影响	13
1.3.4 配位体形态(或镀液 pH)的影响	13
1.3.5 桥联配位体的影响	13
1.3.6 多种配位体的竞争	14
1.3.7 易吸附配位体的影响	15
1.3.8 表面活性物质的影响	15
第二章 有机添加剂的阴极还原	16
2.1 有机添加剂的吸附、还原和它的光亮作用	16
2.2 有机添加剂的还原与还原电位	17
2.2.1 有机物还原电位的表示法	17
2.2.2 有机物还原的半波电位	18
2.3 有机添加剂的电解还原条件与还原产物	20
2.3.1 醛、酮类有机物的电解还原	21
2.3.2 不饱和烃的电解还原	24
2.3.3 亚胺的电解还原	25
2.3.4 其他类有机物的电解还原	26

2.4 取代基对添加剂还原电位的影响·····	28
2.4.1 诱导效应与共轭效应·····	28
2.4.2 Hammett 方程与取代基常数·····	30
2.4.3 取代基对有机添加剂还原电位的影响·····	33
2.5 镀镍光亮剂的阴极还原·····	35
2.5.1 第一类(或初级)光亮剂的阴极还原·····	35
2.5.2 第二类(或次级)光亮剂的阴极还原·····	37
第三章 光亮电镀理论 ·····	40
3.1 光亮电镀的几种理论·····	40
3.1.1 细晶理论·····	40
3.1.2 晶面定向理论·····	40
3.1.3 胶体膜理论·····	42
3.1.4 电子自由流动理论·····	43
3.2 平滑细晶理论·····	44
3.2.1 提出平滑细晶理论的依据·····	44
3.2.2 表面平滑对光亮的影响·····	44
3.2.3 表面晶粒尺寸对光亮的影响·····	47
3.3 获得细晶镀层的条件·····	47
3.3.1 晶核形成速度与超电压的关系·····	47
3.3.2 添加剂做为晶粒细化剂·····	48
第四章 整平作用与整平剂 ·····	50
4.1 整平剂的整平作用·····	50
4.1.1 微观不平表面的物理化学特征·····	50
4.1.2 整平作用的类型·····	51
4.1.3 整平作用的机理·····	52
4.2 整平能力的测定方法·····	53
4.2.1 “V”形微观轮廓法·····	53
4.2.2 假正弦波法·····	54
4.2.3 梯形槽法·····	55
4.2.4 电化学测量法·····	56
4.3 镀镍整平剂·····	57
4.3.1 炔类化合物的整平作用·····	57
4.3.2 炔类整平剂的结构对整平能力的影响·····	58
4.3.3 含氮杂环类整平剂的整平作用·····	60
4.4 酸性光亮镀铜整平剂·····	62
4.4.1 染料类整平剂的整平作用·····	62
4.4.2 取代基对酸性光亮镀铜整平剂其整平能力的影响·····	63
4.4.3 多种整平剂的协同效应·····	66

第五章 表面活性剂及其在电镀中的作用	68
5.1 表面活性剂的结构与性能	68
5.1.1 表面活性剂的结构与分类	68
5.1.2 表面活性剂的基本性质	70
5.2 表面活性物质在电极溶液界面上的吸附及对电镀过程的影响	77
5.2.1 电极溶液界面上吸附现象的特征	77
5.2.2 电解液对电极的润湿现象及其在电镀中的应用	78
5.2.3 电镀添加剂的选择	79
5.3 表面活性剂在电镀中的应用	80
5.3.1 在镀镍液中的应用	80
5.3.2 在镀铜液中的应用	81
5.3.3 在镀锌和镀镉液中的应用	82
5.3.4 在镀锡和锡合金液中的应用	83
5.3.5 在镀铬液中的应用	84
5.3.6 在复合镀液中的应用	85
第六章 添加剂对镀层性能的影响	86
6.1 电镀层的内应力	86
6.1.1 内应力的种类	86
6.1.2 内应力的特点	87
6.1.3 添加剂对镀层内应力的影响	88
6.1.4 产生内应力的机理	90
6.2 添加剂对镀层力学性能的影响	91
6.2.1 常见镀层的力学性能	91
6.2.2 添加剂对镀层力学性能的影响	94
第七章 电镀前处理用添加剂	98
7.1 脱脂的方法与原理	98
7.1.1 金属表面脏物的种类	98
7.1.2 脱脂方法的种类与特点	99
7.1.3 脱脂剂的作用	99
7.2 碱脱脂剂的主要成分及作用	101
7.2.1 碱性脱脂的主要成分	101
7.2.2 脱脂剂主要成分的性能比较	102
7.3 硬水软化剂	103
7.3.1 聚合磷酸盐	104
7.3.2 有机多磷酸盐	105
7.3.3 有机羧酸盐	106
7.4 表面活性剂	107

7.4.1	脱脂用表面活性剂的类型	107
7.4.2	阴离子表面活性剂	108
7.4.3	非离子表面活性剂	110
7.4.4	阴、非离子表面活性剂的协同作用	112
7.5	酸洗添加剂	115
7.5.1	锈垢的消除	115
7.5.2	酸洗添加剂	116
第八章	镀镍添加剂	118
8.1	镀镍电解液的基本类型	118
8.1.1	概述	118
8.1.2	第一代光亮镀镍	120
8.1.3	第二代光亮镀镍	120
8.1.4	第三代光亮镀镍	120
8.1.5	第四代光亮镀镍	121
8.1.6	普通和光亮镀镍液的类型	125
8.1.7	多层镀镍液的类型	130
8.2	镀镍添加剂的类型	132
8.2.1	光亮剂和整平剂	132
8.2.2	改变镍镀层电化学性能的添加剂	132
8.2.3	防针孔剂	133
8.2.4	其他功能的添加剂	133
8.3	两类光亮剂的特征及功能	135
8.3.1	第一类光亮剂的基本特征	136
8.3.2	第二类光亮剂的基本特征	137
8.3.3	两类光亮剂联合使用的效果	139
8.4	镀镍光亮剂的分子结构与其性能的关系	141
8.4.1	镀镍光亮剂分子结构的基本特征	141
8.4.2	单一镀镍光亮剂的作用	141
8.4.3	α 、 β 不饱和酯或丙烯的光亮、整平作用	143
8.4.4	含氮杂环化合物的光亮、整平性能	143
8.4.5	诱导效应及空间位阻对光亮、整平性能的影响	144
8.5	多层镀镍添加剂	144
8.5.1	半光亮镀镍添加剂与二层镀镍	144
8.5.2	高硫镍添加剂与三层镀镍	148
第九章	镀铜添加剂	150
9.1	镀铜电解液的基本类型	150
9.1.1	各种镀铜液的性能比较	150
9.1.2	氰化铜镀液	153

9.1.3	酸性硫酸铜液	155
9.1.4	焦磷酸铜镀液	157
9.1.5	HEDP 铜镀液	157
9.2	光亮氰化物镀铜添加剂	158
9.2.1	50 多年来光亮氰化物镀铜添加剂的演化	158
9.2.2	光亮氰化物镀铜添加剂的分类与性能	160
9.3	光亮酸性镀铜添加剂	161
9.3.1	近 50 年来酸性镀铜添加剂的演化	162
9.3.2	酸性光亮镀铜添加剂的结构与分类	164
9.3.3	酸性光亮镀铜添加剂的性能	173
9.3.4	酸性光亮镀铜主要添加剂的合成方法	175
9.4	焦磷酸盐镀铜添加剂	178
9.4.1	50 年来焦磷酸盐镀铜添加剂的演化	178
9.4.2	光亮焦磷酸盐镀铜添加剂的类型与作用机理	181
第十章	镀锌添加剂	183
10.1	镀锌的发展史	183
10.1.1	酸性光亮镀锌	183
10.1.2	碱性氰化物镀锌	184
10.1.3	锌酸盐镀锌	185
10.1.4	焦磷酸盐镀锌	186
10.2	镀锌电解液的基本类型	186
10.2.1	碱性氰化物镀锌工艺	186
10.2.2	锌酸盐镀锌工艺	188
10.2.3	铵盐镀锌工艺	189
10.2.4	无铵氯化物镀锌工艺	190
10.2.5	硫酸盐镀锌工艺	193
10.3	光亮氰化物镀锌添加剂	194
10.3.1	50 年来光亮氰化物镀锌添加剂的演化	194
10.3.2	光亮氰化物镀锌添加剂的类型与性能	195
10.4	光亮锌酸盐液镀添加剂	200
10.4.1	30 多年来光亮锌酸盐镀锌添加剂的演化	200
10.4.2	光亮锌酸盐镀锌添加剂类型与性能	203
10.5	光亮酸性镀锌添加剂	208
10.5.1	80 多年来光亮酸性镀锌添加剂的演化	208
10.5.2	光亮酸性镀锌添加剂的类型与性能	211
第十一章	酸性光亮镀锡和铅锡合金添加剂	224
11.1	光亮锡和铅锡镀层的产生	224
11.1.1	Sn^{2+} 和 Pb^{2+} 的电化学性质	224

11.1.2	阴离子的选择	225
11.1.3	光亮镀层与添加剂	226
11.1.4	添加剂和作业条件对光亮镀锡的影响	227
11.2	酸性光亮镀锡添加剂的发展	230
11.2.1	酸性镀锡添加剂的演化	230
11.2.2	现代镀锡光亮剂的三种必要成分	235
11.3	酸性半光亮镀锡及锡合金工艺	239
11.3.1	酸性半光亮镀纯锡工艺	239
11.3.2	酸性半光亮镀锡液的性能	242
11.3.3	酸性半光亮镀锡层的性能	244
11.3.4	酸性半光亮镀锡合金	245
11.4	酸性光亮镀锡工艺	246
11.4.1	酸性光亮镀锡液的组成和操作条件	246
11.4.2	硫酸型光亮镀锡液的配制与维护	248
11.4.3	甲基磺酸型光亮镀锡液的配制与维护	248
11.4.4	ABT-X 系列光亮镀锡液的性能	249
11.4.5	ABT-X 系列酸性光亮镀锡层的性能	251
11.5	酸性光亮镀铅锡合金	252
11.5.1	镀铅锡合金光亮剂的发展	252
11.5.2	高速电镀铅锡合金工艺	254
11.5.3	光亮磺酸镀铅锡合金工艺	255
第十二章	电镀贵金属的添加剂	258
12.1	镀金添加剂	258
12.1.1	镀金的发展	258
12.1.2	镀金的配位剂	261
12.1.3	镀金的添加剂	263
12.1.4	镀金电解液的类型、性能与用途	266
12.2	镀银添加剂	270
12.2.1	镀银添加剂的演化	270
12.2.2	镀银光亮剂的类型与性质	273
12.2.3	无氰镀银配位剂的发展	278
12.2.4	目前我国使用的几项无氰镀银工艺	282
第十三章	镀铬添加剂	284
13.1	镀铬的发展	284
13.2	铬电解沉积的机理	288
13.2.1	铬酸液中配离子的形态	288
13.2.2	获得光亮铬层的基本条件	288
13.2.3	镀铬的机理	289

13.3 镀铬添加剂	291
13.3.1 催化剂	291
13.3.2 铬雾抑雾剂	295
13.3.3 三价铬离子	296
13.3.4 其他特种添加剂	296
13.4 镀铬电解液的基本类型	297
13.4.1 普通镀铬液	297
13.4.2 氟化物复合镀铬液	297
13.4.3 氟硅酸盐复合镀铬液	298
13.4.4 高效镀铬液	299
13.4.5 微裂纹镀铬液	300
13.4.6 微孔铬镀液	301
13.4.7 黑铬镀液	301
13.5 三价铬镀铬液	302
13.5.1 三价铬和六价铬镀铬工艺的比较	302
13.5.2 三价铬镀铬液的组成和操作条件	303
第十四章 化学镀铜添加剂	305
14.1 化学镀铜的原理与应用	305
14.1.1 化学镀铜层的性能与用途	305
14.1.2 化学镀铜工艺	306
14.1.3 化学镀铜机理	307
14.1.4 化学镀铜的经验速度定律	309
14.2 化学镀铜的配位剂与还原剂	311
14.2.1 化学镀铜液的成分	311
14.2.2 配位剂或络合剂	312
14.2.3 还原剂	319
14.3 化学镀铜的稳定剂、促进剂和改性剂	321
14.3.1 稳定剂	321
14.3.2 促进剂	324
14.3.3 改性剂	326
第十五章 化学镀镍添加剂	329
15.1 化学镀镍的原理与应用	329
15.1.1 化学镀镍层的性能与用途	329
15.1.2 常用化学镀镍工艺	330
15.1.3 化学镀镍机理	332
15.1.4 化学镀镍的诱发机理	334
15.2 化学镀镍的配位剂、缓冲剂和还原剂	336
15.2.1 化学镀镍的成分	336

15.2.2 配位剂或络合剂·····	338
15.2.3 缓冲剂·····	341
15.2.4 还原剂·····	342
15.3 化学镀镍的稳定剂、促进剂和改良剂 ·····	344
15.3.1 稳定剂·····	344
15.3.2 促进剂·····	345
15.3.3 改良剂·····	347
附录 I 电镀常用化学品的性质与用途·····	349
附录 II 常用化合物的金属含量和溶解度·····	358
附录 III 某些元素的电化当量及有关数据·····	362
附录 IV 质子合常数和络合物稳定常数表·····	365
附录 V 难溶化合物的溶度积·····	388
参考文献·····	394

第一章 配位离子电解沉积的基本过程

1.1 水合金属配位离子的电解沉积过程

1.1.1 水合金属配位离子的电解沉积

金属盐溶于水时,金属离子就要发生水合作用。当做配体的水分子会配位到金属离子的各个相应配位位置上,形成以金属离子为中心的水合金属配位离子。根据近年来的研究,认为在水溶液中水合金属配位离子具有层状结构。以水合 Al^{3+} 离子为例,它具有图 1-1-1 所示的三层结构,最靠近金属离子的内层(第一层)中含有六个以氧直接同金属离子配位的水分子,在配位化学上写成 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。在第一水合层外面是第二水合层,总共有 12 个水分子,这是靠中心金属离子的静电引力和氢链相连,但化学式中不予标明。由于 Al^{3+} 为高价金属离子,其静电势场较强,故这两层的水分子都是有序排列的。在第二层的外面还有第三水合层,其内的水分子只有部分是有序排列的,这是由于其离中心金属离子较远,静电作用已较弱的缘故。对于低价的金属离子一般只有两层水合层,内层水分子的排列是有序的,外层则为部分有序的。

离子水合层中内层配位水的数目和第二层水分子的数目是较难准确测定的。近年来,由于采用了溶液 X 射线绕射法和中子绕射法等新型研究手段,已经可以较可靠的确定内层配位的水分子数和水合离子的半径。表 1-1-1 列出了最近用溶液 X 射线绕射法测定的水合金属离子内层配位水分子的数目 n 和离子-水分子间链的长度 r_d (即水合离子的半径)。

由表 1-1-1 可见,电荷低,半径小的离子,其配位水数少。电荷高,半径大,离子的配位水数多。电荷和半径中等离子的配位水数大多为 6,具有正八面体结构,六个水分子金属离子的距离相等,只有水合 Cu^{2+} 离子是例外,它有四个水分子的 r_d 为 $1.96\text{\AA}$,另外两个水分子的 r_d 为 $2.43\text{\AA}$,故它具有拉伸八面体的结构,这是 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 具有许多独特电化学性质的原因。

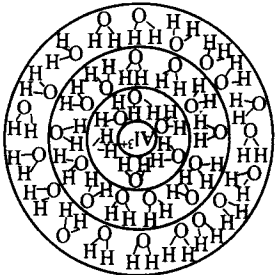


图 1-1-1 水溶液中水和铝离子的结构

表 1-1-1 水合离子内层配位水分子的数目 n 和离子-水分子间链的长度 r_d

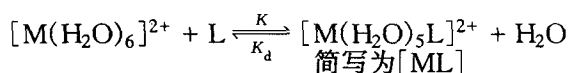
离子	n	$r_d/\text{\AA}$	离子	n	$r_d/\text{\AA}$
Li^+	4	1.99~2.04	Al^{3+}	6	1.90
Na^+	4 或 6	2.4 或 2.41	Cr^{3+}	6	2.00
K^+	4	2.9	Fe^{3+}	6	2.00
Cs^+	8	3.2	Om^{3+}	6	2.15
Mg^{2+}	6	2.04	Te^{3+}	6	2.23

(续)

离子	n	$r_d/\text{\AA}$	离子	n	$r_d/\text{\AA}$
Ca^{2+}	6	2.43	La^{3+}	9 或 3	2.58 或 2.48
Sr^{2+}	8	2.6	Pr^{3+}	9	2.54
Ba^{2+}	8	≈ 2.9	Nd^{3+}	9	2.51
Mn^{2+}	6	2.20	Gd^{3+}	8	2.37
Fe^{2+}	6	2.12	Tb^{3+}	8	2.41
Co^{2+}	6	2.08	Dy^{3+}	8	2.40
Ni^{2+}	6	2.04	Er^{3+}	8	2.37
Cu^{2+}	4 或 2	1.96 或 2.43	Tm^{3+}	8	2.37
Zn^{2+}	6	2.08	Lu^{3+}	8	2.34
Ag^+	2	2.41	Cl^-	6	3.14
Cd^{2+}	6	2.31	Br^-	6	3.33
Hg^{2+}	6	2.41	I^-	6	3.60

1.1.2 水合金属离子的配位与络合

在水合金属离子溶液中加入比水配位能力更强的配位体 L 时, L 会取代内配位水而形成配合物[ML]:

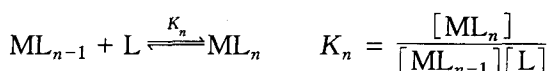
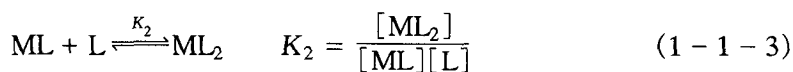


[ML]是由配位体 L 提供未共用电子对通过配位键与金属离子结合而成的。若形成的配位物带有电荷,则称它为配位离子。带正电的称配位阳离子,带负电的称为配位阴离子。所谓配位则指由配位体单方面提供一对未共用电子而形成的化学键。水合金属离子与配位体 L 形成的配合物反应是平衡反应,反应的平衡常数 K 称为配合物的稳定常数,而 ML 离解反应的平衡常数 K_d 称为配合物的不稳定常数。若略去离子的电荷和水分子,则它们的表达式为:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad K_d = \frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{ML}]} \quad (1-1-1)$$

$$K = \frac{1}{K_d} \quad \text{或} \quad \lg K = -\lg K_d \quad (1-1-2)$$

若金属离子可同多个配位体 L 配位,形成 $[\text{ML}]_n$ 型配合物,它们的各级稳定常数分别为 $K_1, K_2, \dots, K_n$ 。



总反应

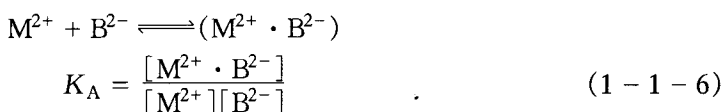
$$M + nL \xrightleftharpoons{\beta} ML_n \quad \beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1-1-4)$$

其平衡常数 β 称为累积稳定常数,它等于各级稳定常数之积:

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n \quad (1-1-5)$$

大多数的配位体都是弱酸,仅当其 H^+ 离解之后,配位体的配位原子才有未共用电子对,才显配位能力,因此弱酸型配体的配位能力与镀液的 pH 有关。在它未全离解时,pH 越高,配位能力越强。当它已全离解时,pH 再升高,对配位能力无影响。过高 pH 时镀液中的 OH^- 也会参与配位,常常使金属离子水解而沉淀。所以,每种镀液一般都有最佳 pH 范围。

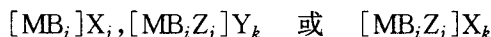
在浓的水溶液中,特别是在介电常数小的有机溶剂中,相反电荷的离子由于静电引力的作用而结合在一起,它们在溶液中做为一个整体运动,并且有单独离子所没有的性质。



K_A 称为缔合物的稳定常数,简称缔合常数。

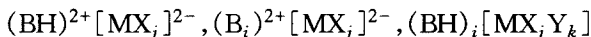
这种由相反电荷离子靠静电引力而形成的产物称为离子对,一般用圆括号或黑点表示,离子间的这种作用就称为缔合作用。镀液中的配位阴离子或配位阴离子遇到相反电荷的反号离子时也要形成缔合物。例如:

(1) 配位阳离子与带负电配位体形成缔合物,其通式为



B、Z = NH_3 , 乙二胺,吡啶等。X、Y = 卤素, OH^- 或其他带负电配位体。

(2) 有机阳离子与配位阴离子形成的缔合物,其通式为



B = 季铵(磷、钾)盐。X、Y = 带负电配位体。

(3) 配位阳离子与配位阴离子形成的缔合物

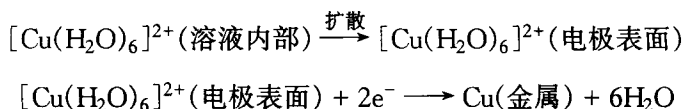
例如 $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, en = 乙二胺。

在氰系镀铜中,用 KOH 和 NaOH 配制的镀液有明显不同的性能,钾盐镀液的电流效率、沉积速度、允许的电流密度以及光亮区范围和整平能力都比钠盐好。这是因为 K^+ 的半径比 Na^+ 大,水合层薄,不仅导电性好,而且容易和大的配位阴离子 $[Cu(CN)_3]^{2-}$ 形成更稳定的缔合物。

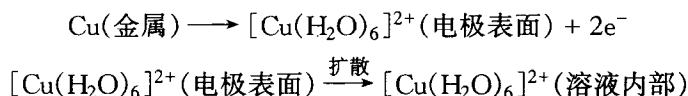
1.1.3 电镀过程概述

1) 电镀的电化学反应

在简单的硫酸铜溶液中插入两块铜板,在两极间接上外部直流电源对两极施加相当的电压(见图 1-1-2),此时溶液中水合铜离子就向电极界面扩散,从阴极获得 2 个电子而还原为金属铜,其反应可表示为



同时在阳极上则发生完全相反的反应,即在阳极界面上铜电离放出 2 个电子而转变为水合铜离子,随即由电极界面向溶液内部移动。



上述的阴极反应是电镀反应或金属析出反应的最简单情况,其中铜电极本身是导体,电流通过它传入溶液。在溶液内电流的流动则是靠溶液中存在的各种离子(如: H^+ , $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, SO_4^{2-} 等)的移动实现的,这称为电解质导电或离子导体。所以电镀反应就是用电解含金属离子溶液的方法使金属在阴极上析出的电化学反应。

水合金属离子在阴极被还原为金属原子 M,再组成金属晶格的过程是相当复杂的,这要经过许多步骤。图 1-1-3 表示金属析出的某些基本步骤。

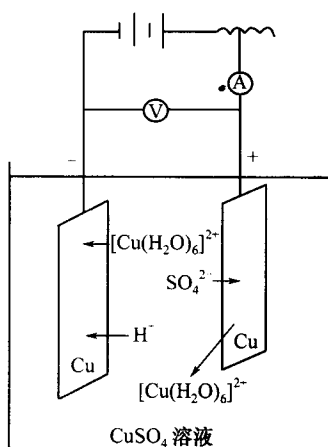


图 1-1-2 酸性 CuSO_4 液中的电镀反应

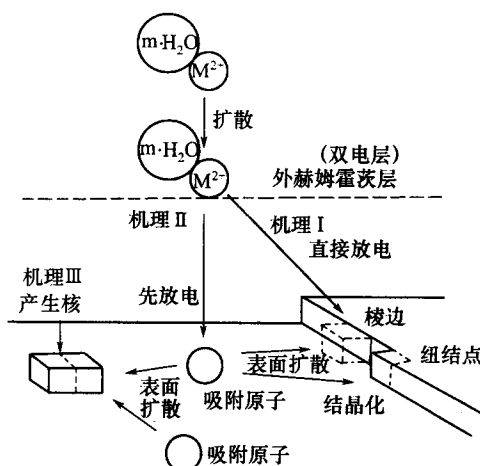


图 1-1-3 金属析出的基本反应

首先,由多层水分子包围的水合金属离子要扩散到阴极界面,送到电极双电层的溶液一侧(称为外赫姆霍茨层)。此时它可以通过机理 I 直接移动到金属表面的结晶生长点,并同时电荷转移反应,从而组成金属晶格。

配位离子也可在电场的作用下通过二重双电层,从电极上获得电子,变成吸附原子或吸附离子,然后它们在金属表面上扩散到结晶生长点,并逐渐形成金属晶格(机理 II,先放电后扩散)。除此之外,有些水合金属离子只在电极表面形成晶核,它并不向其他地方扩散,而属于机理 III。

2) 电镀过程的模式

水合金属配位离子的放电虽是电镀中最简单的过程,但其机理至今未彻底弄清。对于存在多种成分的实用镀液,其金属离子的配位形式要比单盐镀液的复杂得多。例如在含多种配位体(常称配位剂或络合剂)的镀液中,配位体 X、Y 不仅可与金属离子 M 形成 MX、MY 这类单一型配合物,还可以生成由 X、Y 同时参与配位的混合配体配合物 MXY。故在这类镀液中可能同时存在 MX、MY 和 MXY 型配合物,也可能只是一种或两种,这要由镀液中配位体的种类、浓度、pH 值和金属离子的浓度等因素决定。若已知金属和各种配位体的浓度、镀液 pH 以及各种配合物的稳定常数,则可算出镀液中各种配合物的百分含量。因此配制镀液时所用金