

# 混配配合物电镀体系中放电配离子分布系数取最大值现象的研究

李可群

(同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:**通过分析文献电镀体系,发现在一些混配配合物电镀体系中其放电混配配离子分布系数取最大值.由实际工作使用的放电混配配离子分布系数峰大多顶部有一定的宽度,这类混配配合物电镀体系对电镀工艺条件,如pH值、温度等的变化具有一定的缓冲作用,能有利于保持电镀过程电流密度恒定,即有利于开发成稳定的电镀体系.同时还发现在一些合金电镀体系中,不同金属的放电配离子分布系数均取其最大值,即合金电镀体系中自由配体浓度范围是不同金属放电配离子单独电镀时自由配体浓度区间的交集.研究有利于进一步揭示电镀溶液组成规律,并可能将来有利于减少实际工作中配方实验的工作量.

**关键词:**混配配合物;电镀体系;放电配离子;分布系数;最大值

中图分类号:TQ153

文献标识码:A

文章编号:1672-3600(2023)06-0031-04

## On maximal distribution coefficient of discharge complex ion in mixed-ligand complex plating system

LI Kequn

(School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The distribution coefficients of discharge complex ions were found to reach their maximums in some mixed-ligand complex plating systems we studied. Because the mixed-ligand complexes used in plating system normally have a broad peak of their distribution coefficient curves, we think that above plating systems can have buffering effects on variations of pH, temperature and other parameters, can also help to keep current density constant in plating process, and similar mixed-ligand complexes can be used to develop stable plating systems. At the same time, we also found that the distribution coefficient of every individual discharge complex ion also reaches their maximums in some alloy plating systems, it means that in each above plating system, the concentration range of every individual free ligand in alloy plating system is the intersection of these in their each single metal plating system. Our study might be helpful to further understanding the nature of plating solution composition, and also might be helpful to reduce workload of formulation optimization experiments in future work.

**Key Words:** mixed-ligand complex; plating system; discharge complex ion; distribution coefficient; maximal

利用形成混合配体配合物来调节单一型配合物放电的速率,以获得适合需要的反应速率、满意的镀层或电流效率,是近年来利用配合物化学的新成果来改造电解质溶液和电镀性能的新方法<sup>[1]</sup>.不同成份的电解液对电镀效果有很大影响,调整成一个优良的电镀液,成为电镀工艺的一个重要问题<sup>[2]</sup>.确定电镀液的工艺条件是一项复杂的工作,一般通过正交实验等来确定,工作量往往巨大.目前尚未从配位化学的角度发现电镀溶液组成的规律.作者在研究实际电镀体系的工艺配方时,发现其中一些混配配合物电镀体系中放电配离子分布系数(放电配离子浓度占总金属离子浓度的百分数)处于其最大值.本文将对这一现象进行探讨,以期能为进一步弄清电镀体系溶液组成的规律,以及通过实验确定电镀工艺等工作提供方便.

## 1 分光光度法测定金属离子体系的特点

当分析化学中通过使用显色剂(配体)与金属离子形成有色配合物来测定金属离子浓度时,一般通过实验设计来使溶液

收稿日期:2022-04-16;修回日期:2022-04-28

作者简介:李可群(1968—),男,湖南长沙人,同济大学讲师,主要从事配合物化学的研究.

中近似仅生成最后一级配离子. 因为只有这样才能使实验测得的吸收值与金属离子浓度成正比, 即可以通过比尔定律来测定金属离子浓度.

不同的自由配体浓度(图 1 中使用  $pL$  表示, 即自由配体浓度的负对数)时, 二元配合物各级配离子的分布系数(某种配离子浓度占总金属离子浓度的百分数)如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 当自由配体浓度足够大时, 溶液中可以保证近似仅存在最后一级配离子. 此时, 如果溶液  $pH$  值等发生小的变化时, 自由配体浓度虽也会发生相应的变化, 但溶液中依然可近似认为仅存在最后一级配离子. 这为金属离子分析测定带来了很大的方便, 因为实验时很难保证  $pH$  值等条件绝对精确, 当自由配体浓度较小时, 溶液中会存在多种配离子, 每种配离子的吸光系数又不一样, 因此很难保证实验测得的总吸收值与总金属离子浓度之间会存在线性关系, 也就不能进行金属离子测定.

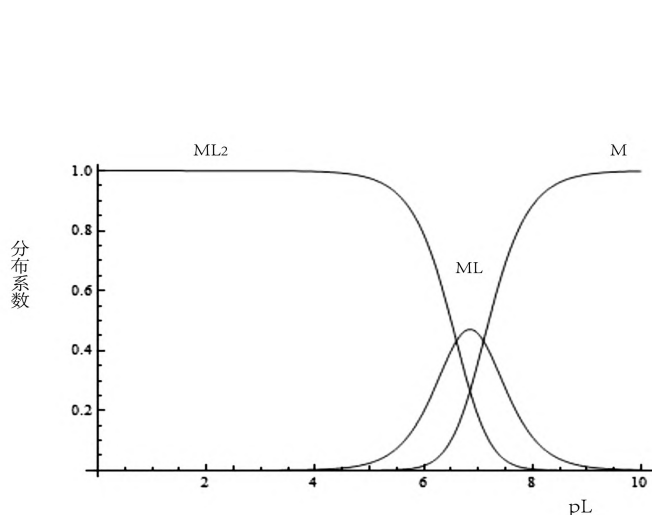


图 1 二元配合物各级配离子分布系数示意图  
(金属离子  $M$  为  $Fe^{2+}$ , 配体  $L$  为  $2', 2'', 2'''$ -三吡啶, 形成  $ML$  和  $ML_2$  两种配离子,  $pL$  为自由配体浓度负对数<sup>[3]</sup>)

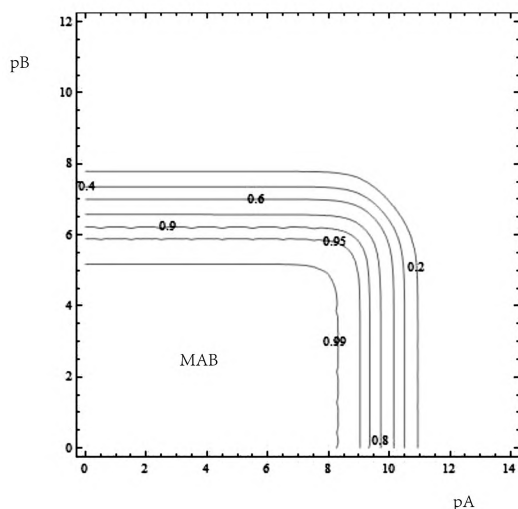


图 2 混配配合物配离子分布系数图  
(金属离子为  $Tb^{3+}$ , 配体  $A$  为 EDTA, 配体  $B$  为 Tiron, 形成  $MA$ 、 $MB$  和  $MAB$  三种配离子,  $pA$ 、 $pB$  为它们自由配体浓度负对数<sup>[4]</sup>, 图中等高线上数值为混配离子  $MAB$  的分布系数)

当使用混配配合物进行类似的金属离子浓度测定时, 由于同样的原因, 一般使用在实验条件下只生成一种混配配离子的体系, 并控制实验条件使溶液中近似仅存在该混配配离子. 图 2 给出一个实例.

## 2 混配配合物单金属电镀体系的特点

### 2.1 亚硫酸钠和硫代硫酸钠镀金体系

文献[5]给出了亚硫酸钠和硫代硫酸钠镀金的体系, 该体系无毒、使用和储存时镀液稳定、镀金时不需要任何的添加剂和稳定剂, 可用于要求较高的电子工业镀金领域. 具体配方如下,  $HAuCl_4$  0.05 mol/L、 $Na_2SO_3$  0.42 mol/L、 $Na_2S_2O_3$  0.42 mol/L,  $pH$  为 7.5. 文献[6]指出该混配配合物存在  $Au(SO_3)(S_2O_3)$  和  $Au(SO_3)_2(S_2O_3)$  两种混配配离子(为简便起见, 本文均省去配离子电荷), 当  $pH$  值为 8 左右时, 镀液中放电混配配离子为  $Au(SO_3)_2(S_2O_3)$ . 若以  $A$  表示自由亚硫酸根, 以  $B$  表示自由硫代硫酸根, 以  $MAB$  和  $MA_2B$  分别表示  $Au(SO_3)(S_2O_3)$  和  $Au(SO_3)_2(S_2O_3)$ , 则它们的累积稳定常数对数值  $lg\beta_{MAB} = 27.1$  和  $lg\beta_{MA_2B} = 30.8$ ;  $Au^{3+}$  与  $SO_3^{2-}$  形成的二元配合物各级累积稳定常数对数值  $lg\beta_{MA}$  和  $lg\beta_{MA_2}$  分别为 12.3 和 26.8, 而  $Au^{3+}$  与  $S_2O_3^{2-}$  形成的二元配合物各级累积稳定常数对数值  $lg\beta_{MB}$  和  $lg\beta_{MB_2}$  分别为 10.4 和 26.1<sup>[7]</sup>. 而  $SO_3^{2-}$  的加氢离子常数对数值  $lg\beta_{HA}$  和  $lg\beta_{H_2A}$  分别为 6.8 和 8.6,  $S_2O_3^{2-}$  的加氢离子常数对数值  $lg\beta_{HB}$  和  $lg\beta_{H_2B}$  分别为 1.72 和 2.32<sup>[1]</sup>.

由于混配配合物体系直接计算起来较为复杂, 使用一种简便的方法来得到能满足要求的近似解, 即使用三张表格来确定电镀体系中放电混配配离子的分布系数. 这三张表格分别为放电混配配离子分布系数、亚硫酸根总浓度和硫代硫酸根总浓度对自由亚硫酸根和自由硫代硫酸根负对数  $pA$  和  $pB$  关系数据. 根据配位化学知识, 放电混配配离子  $Au(SO_3)_2(S_2O_3)$  分布系数  $\varphi_{MA_2B}$  以及亚硫酸根和硫代硫酸根总浓度  $C_A$  和  $C_B$  的计算公式为

$$\varphi_{MA_2B} = \frac{[MA_2B]}{C_M} = \frac{\beta_{MA_2B} [A]^2 [B]}{1 + \beta_{MA} [A] + \beta_{MA_2} [A]^2 + \beta_{MB} [B] + \beta_{MB_2} [B]^2 + \beta_{MAB} [A][B] + \beta_{MA_2B} [A]^2 [B]} \quad (1)$$

$$[M] = \frac{C_M}{1 + \beta_{MA} [A] + \beta_{MA_2} [A]^2 + \beta_{MB} [B] + \beta_{MB_2} [B]^2 + \beta_{MAB} [A][B] + \beta_{MA_2B} [A]^2 [B]} \quad (2)$$

$$C_A = [A](1 + \beta_{HA} [H] + \beta_{H_2A} [H]^2) + \beta_{MA} [M][A] + 2\beta_{MA_2} [M][A]^2 + \beta_{MAB} [M][A][B] + 2\beta_{MA_2B} [M][A]^2 [B] \quad (3)$$

$$C_B = [B](1 + \beta_{HB} [H] + \beta_{H_2B} [H]^2) + \beta_{MB} [M][B] + 2\beta_{MB_2} [M][B]^2 + \beta_{MAB} [M][A][B] + \beta_{MA_2B} [M][A]^2 [B] \quad (4)$$

式(1)和式(2)中  $C_M$  为加入到电镀液的金属离子总浓度.从上述三张表格中,可以发现当自由亚硫酸根浓度负对数  $pA$  为 0.57,自由硫代硫酸根浓度负对数  $pB$  为 0.43 时,电镀液中亚硫酸根总浓度  $C_A$  为 0.4215 mol/L,硫代硫酸根总浓度  $C_B$  为 0.4228 mol/L,与文献[5]给出的配方数据非常接近,此时放电混配配离子  $Au(SO_3)_2(S_2O_3)$  的分布系数为 0.9989,即该镀金电镀液中放电混配配离子分布系数处于其最大值.由于电镀体系中放电混配配离子分布系数峰大多为顶部较平的“馒头峰”,其峰顶对应有一定的  $pA$  和  $pB$  取值区间(参见图2),因此当电镀过程可能出现  $pH$  值、温度等工艺条件小的变化时,其放电混配配离子浓度和总电流密度等可以保持恒定,起到一种类似于“缓冲体系”的作用.不难理解该文献指出该混配配合物镀金液稳定,且镀金时不需要稳定剂等来起帮助作用.

同时也可看出,如果放电混配配离子分布系数不接近于 1.0,电镀液中还会存在一定浓度的其他配离子.由于相同的还原电位(电镀槽电压)下,每一种配离子在阴极表面的还原反应速率常数不一样,其对应的析出电流密度也不同.当电镀过程中  $pH$  值、温度等工艺条件随电镀过程变化时,像分光光度法测定金属离子情形一样,此时各级配离子析出电流密度相加得到的总电流密度也不会恒定.

镀层的粗糙度、硬度、空隙率、耐腐蚀性、结合强度、光泽度、整平性、内应力、延伸率及耐磨性等性能都与电流密度有密切联系<sup>[8]</sup>,因此恒定的电流密度是得到稳定镀层的关键<sup>[9]</sup>.不难看出当放电混配配离子分布系数接近于 1.0 时,有利于保持恒定的电流密度,这类混配配合物有利于开发成稳定的电镀体系.

## 2.2 其他混配配合物单金属电镀体系

按同样的方法,表1还计算出其他一些混配配合物电镀体系中放电混配配离子分布系数.表1中配体浓度后括号内数值为按前述表格方法计算得到的该配体的总浓度(部分括号中标注了配体的英文缩写).

表1 一些混配配合物电镀液中放电混配配离子分布系数

序号	电镀体系配方	$pA$ 和 $pB$	放电混配配离子及其分布系数 $\phi$	稳定常数
1	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 0.1 mol/L, $KNaC_4H_4O_6$ 0.5mol/L (TAR, 0.5 mol/L), SPS, PET(添加剂), $pH = 12.0$ <sup>[10]</sup>	$pTAR = 0.398$ mol/L	$Cu(OH)_2TAR$ <sup>[11]</sup> , $\phi = 1.0000$	$lg\beta_{Cu(OH)TAR}$ 为 12.44, $lg\beta_{Cu(OH)_2TAR}$ 为 19.14, $lg\beta_{Cu(OH)_2(TAR)_2}$ 为 9.85 <sup>[12]</sup> ; $lg\beta_{CuTAR}$ 为 3.25, $lg\beta_{Cu(TAR)_2}$ 为 4.90, $lg\beta_{HTAR}$ 为 4.24, $lg\beta_{H_2TAR}$ 为 7.24, $lg\beta_{Cu(OH)}$ 为 6.1, $lg\beta_{Cu(OH)_2}$ 为 13.2 <sup>[13]</sup> .
2	$ZnO$ 0.185 ~ 0.247 mol/L (0.216 mol/L), EDTA, 0.240 ~ 0.308 mol/L (0.2260 mol/L), NaOH 1.786 ~ 2.143 mol/L, 0.5 ~ 1.0 g/L 香草醛 (添加剂), $pH = 13.7$ <sup>[14]</sup>	$pEDTA = 2.0000$ mol/L	$Zn(OH)EDTA$ , $\phi = 0.9980$	$lg\beta_{Zn(OH)EDTA}$ 为 19.5, $lg\beta_{ZnEDTA}$ 为 16.5, $lg\beta_{Zn(OH)}$ 为 4.9, $lg\beta_{Zn(OH)_4}$ 为 13.3, EDTA 各级累积加质子常数对数值分别为 10.34, 16.58, 19.33, 21.40, 23.0, 23.9 <sup>[1]</sup> .

注:①严格地说,放电混配配离子浓度应该是在阴极表面取最大值.②2号电镀液放电混配配离子由计算结果与实验结果推断.

由表1中可以看出,这些混配配合物电镀体系中放电混配配离子分布系数均接近于最大值 1.0,由于它们的放电混配配离子分布系数峰有一定宽度,因此它们被文献报道为满意的电镀体系.

我们也发现一些用于化学镀的混配配合物体系中其放电混配配离子分布系数也有相同的规律<sup>[15-16]</sup>.另外,关于混配配合物分光光度法测定金属离子体系的定量研究表明,混配配离子与其二元配离子稳定常数相差越大,其分布系数峰宽度越大,理论上对获取稳定的混配配合物电镀体系有利<sup>[17]</sup>.

## 3 合金电镀体系的特点

同样地,在分析实际的合金电镀体系时,发现它们不但满足各金属离子析出电位相近的条件,在溶液组成方面也有存在一些特点.

以 1.2 mol/L 酒石酸和 2.5 mol/L NaOH 电镀 0.2 mol/L  $Cu^{2+}$  和 0.2 mol/L  $Zn^{2+}$ ,  $pH = 12.9 \pm 0.15$  电镀体系<sup>[11]</sup>为例,该体系的放电混配配离子为  $Cu(OH)_2TAR$  和  $Zn^{2+}$  的羟合离子.酒石酸与  $Zn^{2+}$  形成二元配离子  $ZnTAR$ , 其对应的累积稳定常数对数值为 2.68<sup>[1]</sup>,其他稳定常数参见表1.按前面类似的方法,可以得到当  $pTAR = 0$  ( $pH$  值取 12.9) 时,两个放电混配配离子的分布系数  $\phi_{Cu(OH)_2TAR}$  和  $\phi_{Zn(OH)_4}$  分别为 0.999996 和 0.999991,酒石酸的总浓度为 1.2 mol/L.可以看出,两种放电配离子的分布系数为它们最大值,均非常接近与 1.0.由于合金电镀液中各种自由配体浓度是相同的,因此该类合金电镀体系的自由配体浓度区间是由其各个单金属电镀时表格方法得到的自由配体浓度区间的交集,这一特点可为合金电镀体系溶液组成的确定带

来很大的方便.

## 4 总 结

通过分析一些文献混配配合物电镀体系,发现它们的镀液中放电混配配离子分布系数均为其最大值.由于电镀使用混配配合物体系中放电混配配离子分布系数峰顶大多有一定的宽度,这类体系对电镀工艺条件如 pH 值、温度等的变化有一定缓冲能力,有利于保持电镀过程电流密度的恒定,有利于开发成稳定的电镀体系.尽管也发现另外一些混配配合物其放电混配配离子分布系数并不为其最大值,但正如电极动力学中分别单独研究浓差极化和电化学极化两种极端情形一样,对于一些混配配合物电镀体系溶液组成特殊现象的发现和探讨,有利于将来进一步揭示电镀体系溶液组成的规律,并可能会有利于减少电镀配方实验时的工作量.

作者还发现对于一些合金电镀体系中,不同金属的放电配离子分布系数分别取它们的最大值,即合金电镀体系各自由配体浓度范围是不同金属放电配离子单独电镀时该自由配体浓度范围的交集.这一特点也能为合金电镀体系溶液组成的确定带来很大的方便.

## 参考文献:

- [1] 方景礼. 电镀配合物—理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] 刘仁志. 物理因素对电镀过程的影响[J]. 天津电镀,1980(04):29-30.
- [3] 李可群. 掩蔽剂存在时光度分析酸度问题的探讨[J]. 商丘师范学院学报,2010,26(12):53-57.
- [4] 李可群. 三元配合物用于光度分析时显色剂浓度范围的探讨[J]. 广东化工,2009,36(08):288-289.
- [5] Liew M J, Sobri S, Roy S. Characterization of a thiosulphate - sulphite gold electrodeposition process [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(05):877-881.
- [6] Estrine E C, Riemer S, Venkatasamy V. Mechanism and stability study of gold electrodeposition from thiosulfate - sulfite solution [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2014, 161(12):687-696.
- [7] Green T A, Roy S. Speciation analysis of Au(I) electroplating baths containing sulfite and thiosulfate [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2006, 153(03):157-163.
- [8] 徐叔炎. 电镀生产中电流密度的监测[J]. 电镀与环保,1994,14(05):39.
- [9] 姜立军,李哲林,杜贵平. 恒电流密度滚镀镀锌实验研究[J]. 电镀与涂饰,2010,29(01):9-11.
- [10] Joi A, Akolkar R, Landau U. Additives for bottom up copper plating from an alkaline complexed electrolyte[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2013, 160(12):3001-3003.
- [11] Abd S S, Ayashy M E. Effect of some plating variables on the electrodeposition of Cu - Zn alloys from alkaline tartrate baths[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1978, 8:33-39.
- [12] 雅齐尔斯基 KB, 瓦西里耶夫 KB. 王夔, 吴炳辅译. 络合物不稳定常数[M]. 北京:科学出版社,1960:141.
- [13] Hogfeldt E. Stability constants of metal ion complexes: Part A. Inorganic ligands[M]. New York: Pergamon Press, 1982.
- [14] 五四研究所, 国营二五七厂. 碱性 EDTA 镀锌技术总结[J]. 防腐消息, 1976, 2:3-8.
- [15] Masaru K, Yutaka O. Some recent development in non - cyanide gold plating for electronic applications[J]. *Gold Bulletin*, 2004, 37(1-2):37-44.
- [16] Mamoru S, Hideo H. The behavior of Cu(I) in high - speed electroless copper plating bath[J]. *Journal of the surface finishing society of Japan*, 1978, 29(02):88-93.
- [17] 李可群. 一种三元配合物体系新的研究方法的验证[J]. 高等函数学报(自然科学报), 2010, 23(03):50-51.

[责任编辑:孟团结]