

氯离子对铜在玻碳电极上电结晶的影响

辜敏^{a,b} 杨防祖^b 黄令^b 姚士冰^b 周绍民^{*,b}

(^a 汕头大学化学系 汕头 515063)

(^b 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用线性扫描伏安法和计时安培法研究了硫酸铜溶液中铜在玻碳电极上电结晶的初期行为. 在含与不含氯离子的 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4\text{-}0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中, 循环伏安实验结果表明铜在玻碳基体上的沉积没有经过 UPD 过程; 氯离子明显使 Cu 的沉积和氧化峰变得尖锐, 促进 Cu 的沉积速度. 计时安培实验结果表明, Cu 的电结晶按瞬时成核和三维生长方式进行. 氯离子不改变 Cu 的电结晶机理, 但在 $I \sim t$ 曲线中, 导致电流达最大 (I_m) 所需的时间 t_m 减小、晶核数密度和生长速度增大, 从而明显改变 Cu 沉积层的质量. 当 Cl^- 浓度在 $10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ 范围内, 成核的晶核数密度达较大, 即氯离子的最适宜添加量.

关键词 铜, 氯离子, 玻碳, 电结晶

Effect of Chloride Ion on Electrocrystallization of Copper on Glass Carbon Electrode

GU, Min^{a,b} YANG, Fang-Zu^b HUANG, Ling^b YAO, Shi-Bing^b ZHOU, Shao-Min^{*,b}

(^a Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063)

(^b Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The initial stage of copper electrodeposition and the influence of chloride ions on the nucleation and growth of copper on glass carbon from acid sulphate solution were studied by using the cyclic voltammetry and the chronoamperometry method. Instantaneous nucleation with three-dimensional growth is found for the solutions either with or without chloride. Obviously, chloride ions increase the nucleation rate and the nuclear number density of nuclei at the surface. Since the deposits are smooth, bright at high nuclear number densities, it can be concluded that chloride ions effectively promote the smooth and brightness of surface. The higher nuclear number densities are obtained at $10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ of chloride ions. Maintaining the optimum level chloride ion concentration is beneficial to electrodeposits.

Key words copper, chloride, glass carbon, electrocrystallization

金属电沉积发生在电极/溶液界面, 该过程包括了一系列的成相现象, 其中电结晶直接与成核和晶体的生长相关, 在很大程度上决定了镀层的物理化学性质. 一方面, 成核和晶核的生长的竞争决定了沉积层的粒度. 沉积时, 成核数目越多, 成核的速度越

快, 则沉积层的晶粒越小; 另一方面, 晶体的生长方式决定了沉积层的大概形貌和结构. 如果垂直于基体表面的晶粒生长速度越快, 则可以得到织构化的镀层; 平行于基体的晶粒生长速度快, 则将导致镀层表面光亮. 因此, 铜的电结晶长期以来一直受到关

* E-mail: smzhou@xmu.edu.cn

Received March 19, 2002; revised August 26; accepted September 9, 2002.

国家自然科学基金(No. 20073037)、优秀国家重点实验室基金(No. 20023001)资助项目.

注^[1~3]. 由于纳米材料技术的发展,对其形成机理需要有更深的理解,这就很有必要开展核生成和核生长机理的动力学研究.

铜镀层广泛应用于各行业,其质量取决于电解液中添加剂的种类及其最佳浓度范围. 有关硫酸铜溶液中铜的电化学成核及生长已经有许多研究,但是这些研究大都是针对有机添加剂对 Cu 成核的影响^[4~7],作为酸性光亮镀铜中的必要添加剂,无机氯离子对铜电结晶影响的研究报道相对较少^[8,9]. 氯离子作为光亮剂和整平剂^[10~12],探索其对铜电结晶机理的影响及其在镀液中的最佳浓度,显然是必要的. 本文采用线性扫描伏安法和电位阶跃法(计时安培法)获取铜在玻碳电极上的电结晶信息,研究氯离子的影响及其在光亮镀铜中的最佳离子浓度的范围.

1 实验

实验中采用三室电解池,固定在聚氟乙烯的玻碳电极作研究电极,其工作面积为 0.071 cm^2 ,辅助电极为铂片,参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$),文中电位都相对于此电极. 电解液为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$,分别含 Cl^- 的浓度为 0, 10, 20 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所有溶液用分析纯试剂和三次水配成.

为了提高实验结果的重现性,每次测定前,研究电极的工作面依次在 #6 金相砂纸和撒有粒径为 $0.05 \mu\text{m}$ 的氧化铝粉末的潮湿细绒布上抛光至镜亮,然后用水和三次水冲洗.

电化学实验在 CHI660 电化学综合测试仪上进行. 实验前,电解液通入氮气除氧,实验时电解液处于室温和静止状态. 进行循环伏安实验时,电位从开路电位向负方向扫描,然后向正方向扫描. 进行计时安培测定时,初始电位和最高电位都设定为开路电位,将电极脉冲到一个较高的过电位,探索 Cu 在玻碳电极上的电结晶初期行为. 实验中若伴随析氢过程,将导致镀层质量变差,因此脉冲的极限电位都在析 H_2 电位以下.

2 结果和讨论

2.1 Cu 在玻碳电极上的循环伏安行为

图 1 为 Cu 在玻碳电极上的循环伏安曲线,不管硫酸铜溶液中是否含有 Cl^- ,其循环伏安曲线在

$-0.42 \sim -0.5 \text{ V}$ 范围都出现“抗感性的电流环”,表明硫酸铜溶液中铜的沉积都是通过成核/生长机理进行,而不是吸附或电荷转移/扩散^[2].

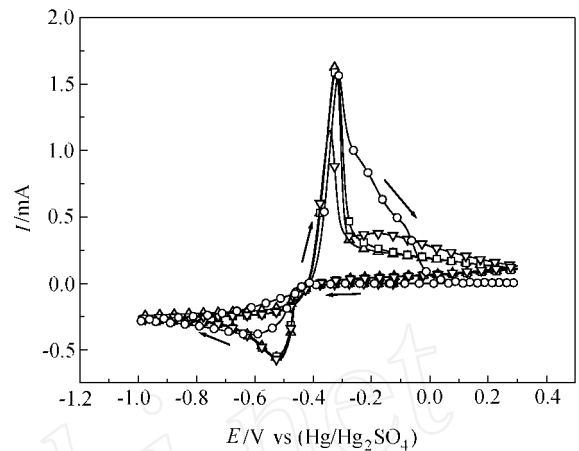


图 1 玻碳电极在不同氯离子浓度硫酸铜溶液中的循环伏安图

Figure 1 Cycle voltammograms for the deposition of copper on a glass carbon electrode in solutions containing Cl^-
Scan rate: 10 mV/s . \circ $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; \square $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; \triangle $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; \diamond $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

大多数添加剂对金属电沉积起阻化作用. 电解液中加入 Cl^- 后, Cu 的沉积电位基本不变,表明 Cl^- 对 Cu 的初始沉积的作用很弱. 但 Cl^- 对 Cu 的电极过程有明显的影响. 电解液中不含 Cl^- 时,玻碳电极的阴极过程出现既矮且宽的 Cu 沉积峰,阳极过程则出现归因于沉积 Cu 的分步溶出. 含 Cl^- 时,阴极峰变得尖锐,且峰电流增大,说明 Cl^- 在 Cu 的电沉积过程中起氯桥的作用^[13,14],促进 Cu 的电沉积. Cl^- 为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的阳极过程出现两个明显的电流峰在 -0.33 V 和 -0.17 V 附近,即出现 Cu 的分步溶出,说明 Cu 的沉积层中可能出现 CuCl 夹杂^[14]. 因此,可以认为,电解液中适宜的 Cl^- 浓度为 $10 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 Cu 在玻碳电极上的电位阶跃行为

采用电位阶跃计时安培法测定硫酸铜电解液中 Cu 在玻碳电极上的 $I \sim t$ 曲线,可获得 Cu 成核和生长的信息. 图 2 为玻碳电极在不含氯离子的硫酸铜溶液中,不同阶跃电位下的 $I \sim t$ 曲线. $I \sim t$ 曲线的共同特征是:在电位阶跃的极短时间内,由于双电层充电导致电流与时间暂态曲线中电流先迅速上升随后下降,而后由于晶核的形成和新相的生长,电流再次逐渐上升并达到最大值后出现衰减,此时整个电极表面表现为扩散控制. 图 2 结果还表明电位在较

-0.45 V负时,才能够观察到 Cu 电沉积引起的电流. 电位负移, Cu 电结晶初期达极限扩散时的电流 (I_m) 对应的时间 (t_m) 减少. 其它含氯离子的电解液的恒电流 $I \sim t$ 曲线与图 2 形状一致, 所不同的是观察到电沉积电流所对应的电位不同, 以及电流强度 (I_m) 和时间 (t_m) 也不同, 有关实验数据及根据表 1 计算的成核数密度值列于表 2.

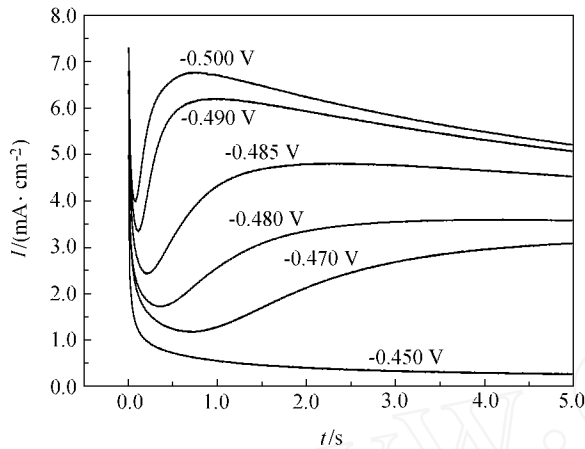


图 2 玻碳电极在不含氯离子的电解液中的恒电位 $I \sim t$ 曲线图

Figure 2 Potentiostatic current transients on glass carbon electrode in electrolyte without chloride

利用电位阶跃测定判断电结晶机理的常用方法之一是检验暂态初期的 $I \sim t^n$ 的线性关系, n 取不同值 $1/2$, $3/2$, 2 和 3 代表不同成核和生长机理^[5]. 由图 2 可得当 t 很小时, I 与 $t^{1/2}$ 成正比, 这预示着 Cu 的电结晶遵从成核、扩散控制的生长机理.

利用 Scharifker 及其合作者^[15]导出的扩散控制条件下三维多核生长的恒电位 $I \sim t$ 关系式, 能更好地解释本实验的结果. 当生长中心为半球状, 而微晶的生长受溶液中电活性离子的扩散控制时, 不同成核机理的恒电位的暂态电流公式为^[15]:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{1/2 t^{1/2}} [1 - \exp(-N kDt)] \text{ (瞬时成核)} \quad (1)$$

$$k = \left(\frac{8cM}{3} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{1/2 t^{1/2}} [1 - \exp(-ANkDt^2/2)] \text{ (连续成核)} \quad (3)$$

$$k = \frac{4}{3} (8cM)^{1/2} \quad (4)$$

由式(1)和(3)导出的 I 和 t 电流密度的无因次表达式见表 1.

表 1 瞬时成核和连续成核的无因次数学表达式

Table 1 Non-dimension expressions for instantaneous and progressive nucleation

Instantaneous nucleation	
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$	(5)
$t_m = \frac{1.2564}{N kD}$	(6)
$I_m = 0.6382 zFc (kN)^{1/2}$	(7)
$I_m^2 t_m = 0.1629 (zFc)^2 D$	(8)
Progressive nucleation	
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$	(9)
$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN kD} \right)^{1/2}$	(10)
$I_m = 0.4615 zFD^{3/4} c (kAN)^{1/4}$	(11)
$I_m^2 t_m = 0.2598 (zFc)^2 D$	(12)

式中 zF 是沉积离子的摩尔电荷, D , c 分别是该离子的扩散系数和浓度, M 和 ρ 是金属沉积相的摩尔质量和密度, N 为晶核数密度, N_m 为最大晶核数密度或表面活性点数, A 为成核速度. 不同的成核机理, 无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 关系曲线的形状不同, 而且它们不受电位的影响. 将实验数据 $(I/I_m)^2$ 对 t/t_m 作图并分别与由式(5)和式(9)理论计算得到的曲线对比, 就可以推断出成核机理.

对应于图 2 的实验结果数据处理后如图 3 中所示, 图 3 中的实线 a, b 分别是瞬时成核和连续成核机理的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 理论计算曲线. 显然, 在实验的电位区内, 电解液中不含氯离子时, 硫酸铜溶液中 Cu 的成核机理都遵从扩散控制下三维瞬时成核.

图 4 为 -0.48 V 电位下, Cu 在含和不含氯离子电解液的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 关系曲线, 由图可知, 在该电位下, 不管电解液中是否含有氯离子, 在硫酸铜溶液中的成核机理相同. 而且其它各电位下, 通过无因次曲线可得到相同的结果, 即 Cu 在玻碳电极上的电结晶均遵从扩散控制三维瞬时成核机理. 由此可见, 氯离子并不影响 Cu 成核的机理.

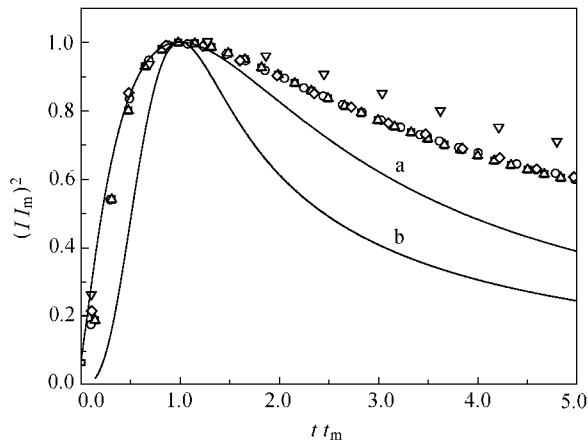


图3 对应于图2的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图

Figure 3 Non-dimensional $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m plots of data corresponding to potential steps of Fig. 2

— 0.470 V; — 0.475 V; ∇ — 0.480 V; — 0.485 V

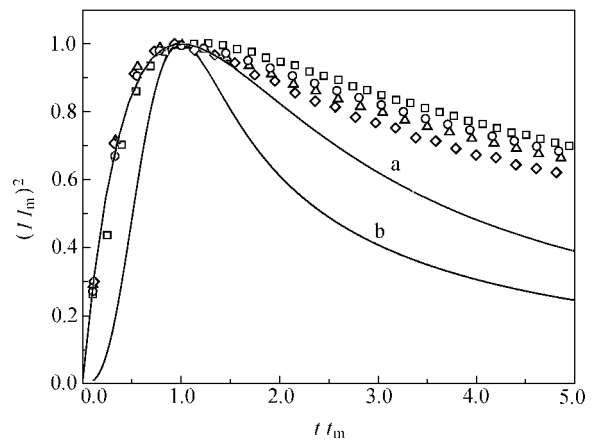


图4 氯离子作用下的无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 图

Figure 4 Non-dimensional $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m plots for the effects of chloride at -0.48 V

—0 mg L⁻¹; —10 mg L⁻¹; —20 mg L⁻¹; —40 mg L⁻¹

表2 玻碳电极上不同氯离子浓度硫酸铜溶液中 Cu 电结晶的实验结果

Table 2 Experimental results for the electrocrystallization of the deposition of copper on glass carbon in electrolyte with different concentration of chloride

Cl ⁻ / (mg L ⁻¹)	t _m /s	I _m / (10 ⁻³ A cm ⁻²)	I _m ² t _m / (10 ⁻⁵ A ² s cm ⁻⁴)	N/ (10 ⁵ cm ⁻²)
- 0.465 V				
10	7.57	3.02	6.81	1.24
20	3.35	3.37	3.83	5.05
40	7.63	3.05	7.12	1.17
- 0.470 V				
0	8.10	3.18	8.19	0.96
10	2.93	3.79	4.21	5.20
20	1.83	4.22	3.23	10.8
40	2.73	4.34	5.15	4.54
- 0.475 V				
10	2.93	3.79	4.21	5.18
20	1.04	6.72	4.67	13.1
40	1.69	5.08	4.36	8.59
- 0.480 V				
0	3.71	3.58	4.75	2.13
10	0.92	7.01	4.53	15.4
20	0.83	6.81	3.84	13.9
40	1.33	5.49	4.02	11.8
- 0.485 V				
0	2.13	4.79	4.92	6.15
10	0.88	7.28	4.67	15.6
20	0.39	8.19	2.59	64.4
40	0.73	6.91	3.48	25.4

成核时间较长时 ($t/t_m > 1$), 无因次 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 关系曲线偏离理论计算曲线, 这可能主要归因于 Scharifker 模型的理想假设状态, 该模型假设晶核为半球状, 其生长纯粹由扩散控制. 事实上, 当 t 很小时, 晶核较细, 该模型符合程度较大; t 较大时, 晶核已经长大到一定尺寸, 动力学因素不能不考虑, 此时成核不是纯粹的扩散控制, 而应该是扩散与电化学反应混合控制^[3].

表 2 列出在不同阶跃电位下, 不同氯离子浓度的电解液中铜的电结晶实验结果. 由表 2 可知, 晶核数密度 (N) 是电位的函数, 并都随着过电位的提高而增大, 即氯离子提高了 Cu 的成核速度. 氯离子含量在 $10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ 范围, 晶核数密度较大. 晶核数密度是表面光亮度和平滑度的特征量, 成核数密度越大, 表面越平滑、光亮. 因此适量的氯离子 ($10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$), 对得到高质量的 Cu 镀层是有利的. 当氯离子浓度较高时, 晶核数密度降低, 这可能是因为氯离子浓度太高, 与铜离子形成的配合物会吸附在阴极表面, 从而影响了铜的成核. 加入氯离子后使电结晶成核电流密度达最大值 I_m 所需的时间 t_m 大为缩短, 同样当氯离子浓度在 $10 \text{ mg L}^{-1} \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ 时, 对应的 I_m 值最大, t_m 最小, 这表明当氯离子浓度适量时, 成核速度加快.

电位较高时, 时间达到 t_m , 电流表观上已经接近于平板电极的极限电流, 抵达电极表面的 Cu^{2+} 立即被消耗掉, 即电极表面的 Cu^{2+} 浓度趋于零, 由此时的 $I_m^2 t_m$ 值通过公式 (8) 可以求得 Cu^{2+} 的扩散系数为 $D = 2.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这比文献值 $D = 6.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[16] 稍小, 原因之一可能在于推导式 (8) 时用的是大面积的电极, 而本实验所用的电极面积较小的缘故.

3 结论

1. 循环伏安法实验结果表明, 硫酸铜电解液中 Cu 的沉积动力学是通过成核/生长机理进行. 计时安培法的实验结果表明 Cu 的成核是扩散控制的生长机理, 按瞬时成核和三维生长方式进行, 氯离子不改变 Cu 的成核机理.

2. CV 结果表明, 氯离子使 Cu 的阴极沉积和阳极溶出峰更尖锐, 加快 Cu 的沉积和溶出速度.

3. 作为光亮剂和整平剂, 氯离子能提高铜镀层的质量, 原因主要在于氯离子明显增加了成核数密度, 而不是改变成核机理. 低浓度的氯离子 ($10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$) 使成核数密度较大, 由此推断该浓度范围的氯离子能有效提高镀层光滑度.

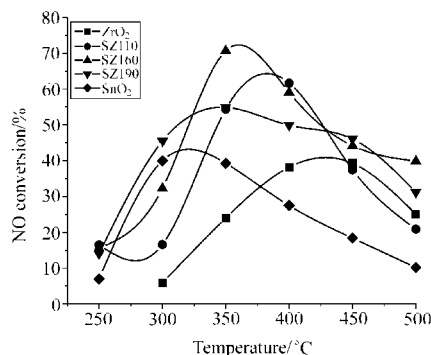
References

- Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. J. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2559.
- Danilov, A. I.; Molodkina, E. B.; Pblukarov, Y. M. *Russ. J. Electrochem.* **2000**, *36*, 1236.
- Danilov, A. I.; Molodkina, E. B.; Pblukarov, Y. M. *Russ. J. Electrochem.* **2000**, *36*, 1118.
- Fabricius, G.; Kontturi, K.; Sundholm, G. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2353.
- Martin, S. V.; Sanlorente, S.; Palmero, S. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 579.
- Jaya, S.; Rao, T. P.; Rao, G. P. *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 343.
- Prosimi, P. P.; Addonizio, M. L.; Antonaia, A. *Thin Solid Films* **1997**, *298*, 191.
- Gunawardena, G.; Hills, G.; Montenegro, I. J. *Electroanal. Chem.* **1985**, *184*, 357.
- Crousier, J.; Bimaghra, I. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1205.
- O'Keefe, T. J.; Hursh, L. R. *J. Appl. Electrochem.* **1978**, *8*, 109.
- Stoychev, D. *Trans. Inst. Met. Finish.* **1998**, *76*, 73.
- Kelly, J. J.; West, A. C. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3472.
- Zhang, Y.-Z.; Fang, J.-F.; Zhou, S.-M. *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci. Edn.)* **1980**, *19*, 63 (in Chinese). (张瀛洲, 方加福, 周绍民, 厦门大学学报(自然科学版), **1980**, *19*, 63.)
- Xu, J.-Y.; Yang, F.-Z.; Xie, Z.-X.; Zhou, S.-M. *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci. Edn.)* **1994**, *33*, 647 (in Chinese). (许家园, 杨防祖, 谢兆雄, 周绍民, 厦门大学学报(自然科学版), **1994**, *33*, 647.)
- Scharifker, B.; Hills, G. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 879.
- Heerman, L.; Tarallo, A. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *451*, 101.

Catalytic Performance of Novel $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Solid Solution Catalysts for NO Selective Reduction by Propene under Lean-burn Conditions

WEI, Ji-Ying; ZHU, Yue-Xiang; XIE, You-Chang

Acta Chimica Sinica 2002, 60(11), 1929

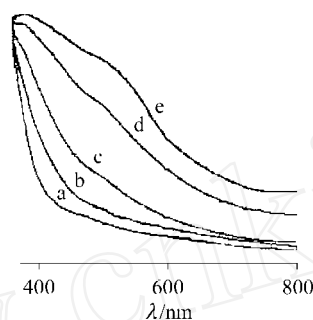


A series of $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts was prepared by co-current coprecipitation method using ammonia solution as precipitation agent and calcined at 500 for 4 h in air. Their catalytic performance for NO selective reduction by propene under lean-burn conditions was investigated.

Synthesis and Characterization of Fe^{3+} -doped TiO_2 Nanoparticles

SU, Bi-Tao; ZHANG, Zhang; ZHENG, Jian; SU, Zhi-Xing

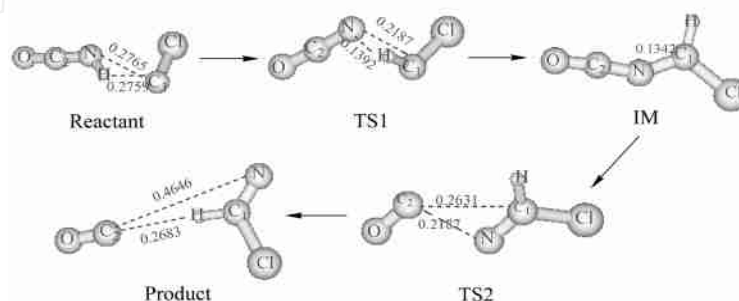
Acta Chimica Sinica 2002, 60(11), 1936



The absorption band edges of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ complex nanoparticles, prepared using acid catalyzed sol-gel method, were largely red-shifted and their intensities increased with increasing amounts of Fe^{3+} -doped. The photocatalytic activities of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanoparticles were affected by the absorbing width and intensity and they were not linear.

Density Functional Theory Study on the Mechanism for the Reaction of HNCO with CX (X = F, Cl, Br) Radical

LIU, Peng-Jun; PAN, Xi-Mei; ZHAO, Min; SUN, Hao; SU, Zhong-Min; WANG, Rong-Shun
Acta Chimica Sinica 2002, 60(11), 1941

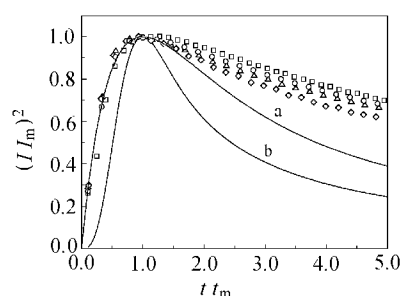


The reaction mechanisms of HNCO with CX (X = F, Cl, Br) have been investigated using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31 + G^* level. The results show that the hydrogen transfer between molecules is the first step in the case of HNCO with CX reactions. Then the N atom approaches the C (1) atom forming the N—C (1) bond and the stable intermediate (IM) is obtained. After that the N atom transfers to C (1) producing TS2. The TS2 decomposes into product finally.

Effect of Chloride Ion on Electrocrystallization of Copper on Glass Carbon Electrode

GU, Min; YANG, Fang-Zu; HUANG, Ling; YAO, Shi-Bing; ZHOU, Shao-Min

Acta Chimica Sinica 2002, 60(11), 1946



The effect of chloride ion on the electrocrystallization of copper on glass carbon has been studied. It is found that chloride ion does not change the nucleation mechanism of copper. Instantaneous nucleation takes place for the solutions either with or without chloride ions. But chloride ion increases the nucleation rate and the density of nuclei at the surface, resulting in a smooth and brightness copper deposits.