

文章编号: 1006_3471(2004)01_0094_04

硫脲对镍电沉积的作用

胡光辉, 吴辉煌*, 杨防祖, 王森林

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用循环伏安和阻抗_电位法研究了硫脲(TU)对玻碳电极和镀镍玻碳电极上镍沉积过程的影响. 结果表明, 在玻碳电极上镍的电沉积呈现明显的电化学生核机理, 而在镀镍玻碳电极上则无此特征. TU的存在虽阻碍了Ni晶核的形成, 但却能加速晶粒的生长.

关键词: 硫脲; 电沉积镍; 速控步骤; 阻抗_电位曲线

中图分类号: O 646

文献标识码: A

硫脲(TU)是电镀和化学镀中常用的添加剂, 对化学镀镍, 它通常作为稳定剂, 但也同时具有加速化学沉积的作用^[1], 然其加速作用机理目前尚不十分清楚. 化学镀是金属离子还原和还原剂氧化同时进行的共轭电化学生成过程, 为了探讨硫脲的加速作用, 有必要研究当以硫脲作添加剂时, 镍的电还原和次亚磷酸钠的电氧化过程, 本文采用循环伏安曲线和阻抗_电位法探讨了硫脲对不同电极上镍电沉积的影响.

1 实验部分

1.1 电解液组成和研究电极的制备

实验用电解液为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $26.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ + Na_2SO_4 $14.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 由分析纯试剂和二次蒸馏水配制. 硫脲加入量控制在 $0 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验前溶液通高纯氮气 30 min 以除溶解氧.

研究电极为玻碳电极(\varnothing 0.50 cm)或镀镍玻碳电极(下称玻碳/镍电极), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 大面积铂片为辅助电极. 实验前玻碳电极先用 6# 金相砂纸打磨, 再用 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉抛光, 超声波水洗后待用. 将经预处理后的玻碳电极于 $\text{NiSO}_4 + \text{HCl}$ 溶液中电沉积一薄层镍, 即得玻碳/镍电极. 为保证镀镍层的黏着力, 通电时间定为 1 min, 电流密度为 $25.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.2 电化学实验

用 CHI 660 电化学综合测试仪(美国 CH Instrument 公司)作循环伏安实验和阻抗测试, 后者的交流电频率为 1 000 Hz, 振幅 5 mV.

收稿日期: 2003_08_28, 修订日期: 2003_09_08

* 通讯联系人, Tel: (86_592) 2181436, E_mail: hhwu@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(20073035)资助

2 结果与讨论

2.1 镍在玻碳电极上的电沉积

图 1 示出玻碳电极上镍电沉积的伏安曲线. 如图可见, 当溶液中不存在硫脲(TU) 时, 阴极电流于 -0.83 V 开始迅速上升, 并在 -0.90 V 和 -1.15 V 处各出现一个阴极峰; 溶液中加入 TU 后, 相应的伏安曲线只呈现一个还原峰, 且峰电位分别负移至 -0.98 V ($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ TU}$) 或 -1.02 V ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ TU}$). 从图 1 还可看出, 电位正向扫描时, 各 CV 曲线分别在 -0.83 V (无 TU)、 -0.98 V ($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ TU}$) 和 -1.02 V ($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ TU}$) 以正的电位区出现较大的电流, 但当回扫至上述各对应的电位区间时, 电流几乎下降至零, 这种现象与电结晶成核机理有关. 因为, 在电位负向扫描初期, 玻碳电极上尚无成核中心生成, 相应的电结晶生长未能发生, 故电流接近于零. 只有当电极电位达到成核所需的过电位后, 电流才明显上升. 但在电位正向扫描期间, 情况则有不同, 由于经历负向扫描之后的玻碳电极, 其表面已有晶核存在, 从而在较低的过电位下就能够进行电结晶生长, 即表现为较大的电流. 随着电解液中硫脲浓度的增加, 电沉积的起峰电位负移, 表明硫脲会阻碍 Ni 的晶核的形成.

TU 对镍电沉积的影响也可用阻抗_电位变化关系加以验证, 图 2 表明, 该体系阻抗随电位的的变化关系与图 1 中电流随电位的的变化是对应的. 当镍未发生沉积时, 阻抗和电流基本上不随电位而变, 一旦发生镍的沉积, 阻抗显著下降, 电流急剧上升. 若溶液中不存在 TU, 电位负向扫描至 -0.80 V 时, 阻抗迅速降低, 但过了 -0.90 V 之后, 又随电位的负移而略有增大. 当溶液中加入 TU 后, 上述阻抗迅速下降的电位负移至 -1.00 V 附近, 之后同样出现随着电位负移 Z 略有增大的现象, 并在 -1.15 V 处发生转折. 造成以上变化的原因可能与阴极过程速率控制步骤的转变相关. 亦即, 在电位扫描过程中, 于阻抗达到极小值之前, 浓差极化还不显著, 主要以电化学极化为主, 此时电位越负电化学反应阻抗 Z 越小^[2], 随阴极过电位的增加, 扩散极化逐渐上升为主导地位, 最终成为速控步骤, 此时 Warberg 阻抗便不随阴极过电位而增加.

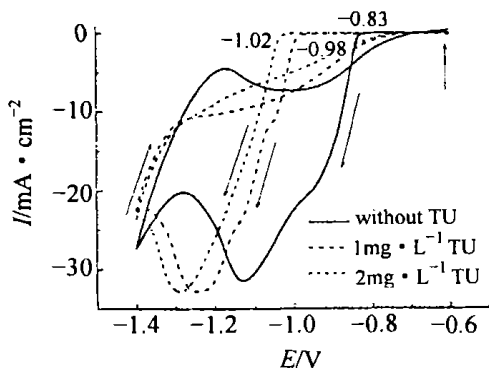


图 1 玻碳电极上镍电沉积的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of nickel deposition on glass carbon electrode, scanning rate 0.1 V/s

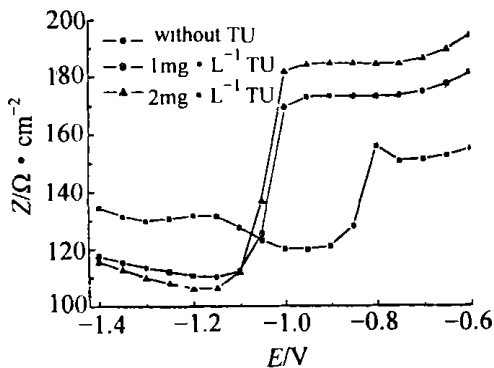


图 2 玻碳电极上镍沉积的阻抗_电位关系

Fig. 2 Impedance-potential curves of nickel deposition on the glass carbon electrode fixed frequency 1000 Hz , amplitude 0.005 V

由图 2 还可看到: 在比 -1.05 V 更负的电位区, 电解液含 TU 时的阻抗大于不含 TU 时的; 而在比 -1.05 V 较正的电位区, 则电解液含 TU 时的阻抗小于不含 TU 时的. 这一现象可解释为 TU 在玻碳电极上的吸附阻碍了镍的沉积, 而 TU 在镍上吸附却又促进了镍的沉积. 因为在比 -1.05 V 较正的电位区, 玻碳电极表面尚未被沉积的镍完全覆盖, 故 TU 的阻碍作用显著, 而当玻碳电极完全被镍覆盖后, 则 TU 的促进作用变为主要. 从以下镀镍玻碳电极的实验结果也可证实这一推测.

2.2 玻碳/镍电极上镍的电沉积

图 3 是玻碳/镍电极上镍沉积的循环伏安曲线和阻抗_电位关系曲线, 与玻碳电极相比, 两者有较大差别. 即如图 3 所见, 在玻碳/镍电极上并没有出现表征成核过程的电流环, 电沉积的起峰电位比较正, 从 -0.70 V 开始就有阴极电流. 又因玻碳/镍电极在空气中可能形成氧化膜, 故图 3 中位于 -0.80 V 附近的阴极电流峰应当与镍表面氧化膜的还原有关. 此后, 镍沉积的阴极电流开始随电位负而上升, 并在 -1.10 V 和 -1.20 V 处分别出现阴极峰. 加入 TU 后, 位于 -1.10 V 处的阴极峰稍有负移, 在比 -1.17 V 更正的电位区, 其阴极电流大于未加 TU 时的阴极电流, 但在比 -1.17 V 较负的电位区, 反而小于未加 TU 时的阴极电流. 有关各阴极峰所对应的电极过程以及 TU 浓度对阴极电流的影响有待进一步研究.

图 4 示出玻碳/镍电极的阻抗电位变化关系. 与图 2 不同的是, 图 4 中的 Z_E 曲线从 -0.60 V 处开始下降, 没有出现阻抗稳定不变的电位区. 这说明在玻碳/镍电极上镍沉积的过电位较之在玻碳电极上的更小. 相应的 Z_E 曲线呈现“V”型变化, 究其原因, 也可从该电极过程由电化学控制转化为扩散控制予以解释. 值得注意的是, 溶液中加入 TU 之后, 并不改变 Z_E 曲线的变化趋势, 仅使相应的阻抗值降低. 对照图 3 的电流变化, 可认为 TU 对镍的沉积起促进作用. 而当电位比 -1.17 V 较负时, TU 使阴极电流减小的现象, 则可解释为 TU 的吸附主要是影响电化学步骤, 且在电化学步骤成为速控步骤的阶段, 其促进作用才明显, 当沉积过程转化为扩散成为速控步骤后, 则 TU 便几乎不起作用.

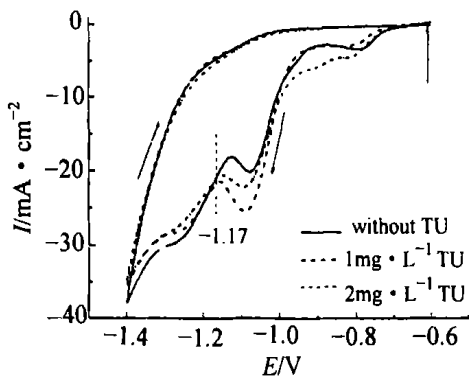


图 3 玻碳/镍电极上镍的电沉积循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of nickel deposition on the glassy carbon/nickel electrode, scanning rate 0.1 V/s

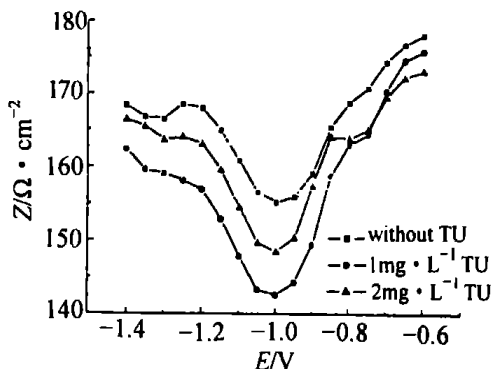


图 4 玻碳/镍电极上镍沉积的阻抗_电位关系
Fig. 4 Impedance-potential curves of nicked deposited on the glassy carbon/nickel electrode, fixed frequency $1\ 000\text{ Hz}$, amplitude 0.005 V

在玻碳/镍电极上电沉积镍, TU 的促进作用可能存在两原因, 一是 TU 在电极表面吸附后, 因其配位能力较强, 还会进一步吸引附近的金属离子, 导致表面金属离子吸附量的增加, 从而加速金属的沉积. Souto^[3] 在研究 TU 加速 Cd 的沉积时, 也提出类似的看法. 此外, TU 也可能与金属离子形成中间态表面络合物并起着电子桥的作用, 也利于加速阴极的还原过程.

3 结 论

TU 对 Ni^{2+} 阴极还原的作用是多方面的. 首先是它对镍晶核的形成有阻碍作用, TU 浓度越大, 成核所需的过电位越高. 但在无需成核的电极表面上, TU 对镍的电沉积主要是通过影响电化学控制步骤而起促进作用. 这说明 TU 在电沉积过程中, 既抑制了晶核形成, 却又促进了晶粒的成长. 由此可推测, 对化学镀, 若 TU 对晶核形成和晶粒生长的作用与其在电沉积过程中的表现类似, 则在含 TU 的镀液中得出的镀层颗粒将比较粗大. 这种情况已由扫描电镜观察得到证实, 文献[1]也有同类的报道. 本工作还表明, 与循环伏安测试相比, 阻抗~ 电位法研究玻碳或玻碳镍电极上镍的电沉积能够更灵敏地反映阴极过程速率控制步骤的转化, 从而有助于揭示过程的特征.

Effect of Thiourea on Nickel Deposition

HU Guang_hui, WU Hui_huang^{*}, YANG Fang_zu, WANG Sheng_lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Effect of thiourea on nickel deposition at glassy carbon and nickel-deposited glass carbon electrodes was investigated with cyclic voltammograms and impedance-potential curves. It was found that the nucleation processes occurred at the glassy carbon electrode. However, this characteristics disappeared at the nickel-deposited glassy carbon electrode. It was suggested that the presence of thiourea hindered the nucleation processes, yet accelerated grain growth. Curves of impedance-potential could sensitively detect effect of thiourea on nickel deposition and reflect changes in rate-determining step with potential.

Key words: Thiourea, Nickel electrodeposition, Rate-determining step, Impedance-potential curves

References:

- [1] Kwang_Lung Lin, Jia_Wei Hwang. Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76: 204~ 211.
- [2] Zha Quanxing (查全性). Kinetic of Electrode Progress(电极过程动力学) [M]. Beijing: Scientific Publication, Press, (科学出版社, 北京), 2002. 131.
- [3] Souto R M, Gonzalez S, Arevalo A. On the adsorption of cadmium(II) ions on a HMDE from KF+ thiourea aqueous solutions[J]. Electroanal. Chem., 1987, 216: 273~ 282
- [4] Sykut K, Saba J, Marczewska B, Daimata. The influence of thiourea on the electroreduction of Zn^{2+} ions in various supporting electrolytes in respect to the cap pair effect[J]. Electroanal. Chem., 1984, 178: 295.