

DOI: 10.13208/j.electrochem.180105

Artical ID:1006-3471(2018)04-0344-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(4): 344-350

Http://electrochem.xmu.edu.cn

玻碳电极表面复合配位银电结晶机理研究

黄帅帅, 刘 诚, 金 磊, 杨防祖*, 田中群, 周绍民

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

摘要: 以具有实际应用价值的复合配位体系无氰镀银电解液为研究对象, 运用循环伏安和电位阶跃等实验方法, 结合 Scharifker-Hill 经典理论模型分析, 成功获得了 Ag 在玻碳电极(GCE)表面电沉积的成核机理及成核动力学参数, 并分析了温度对成核方式及成核动力学参数的影响. 结果表明, 该体系下 Ag 在 GCE 表面的电沉积是由扩散控制的不可逆过程, 遵循三维瞬时成核生长机理. 随着阶跃电位从 -750 mV 负移至 -825 mV, 峰值还原电流 I_m 逐渐增大, 达到峰值还原电流所需时间 t_m 逐渐缩短, 扩散系数 D 变化不大, 基本稳定在 $(7.61 \pm 0.34) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 成核密度数 N_0 则从 $3.26 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 提高至 $10.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. 银沉积初期的形貌观察, 验证了其三维瞬时成核生长机理. 提高温度可以显著改善电解液中具备活性的银配位离子的扩散能力, 缩短成核时间, 提升成核密度数 N_0 .

关键词: 银; 复合配位; 无氰体系; 成核机理; 循环伏安; 计时电流

中图分类号: O646

文献标识码: A

贵金属银具有优异的导电导热能力, 在首饰、钱币、餐具等装饰行业、电子元器件以及电接触材料领域、医疗器械杀菌消毒和生物检测仪器探头传感器方面有着广泛应用^[1-5]. 电沉积或者化学沉积是获得银膜的简单有效方法^[6-7]. 氰化物镀银是近两百年来最成功广泛应用的电镀工艺之一^[8], 但剧毒氰化物电镀工艺亟待被绿色环保的无氰电镀工艺取代. 无氰镀银技术发展的关键在于选择和使用新的络合剂和添加剂. 国内外的学者研发了如硫代硫酸盐^[9-10]、丁二酰亚胺^[11-12]、柠檬酸^[13]、5,5-二甲基乙内酰脲^[14-15]以及离子液体^[16-17]等体系的无氰电镀银工艺^[18-19].

金属电结晶过程复杂, 包含金属离子在电极表面的还原、晶核的形成与生长等过程. 对银电沉积过程中电化学成核机理的研究, 可以了解其成核与生长模式, 并获得成核动力学参数, 从而理解或推测镀层的致密性、晶粒分布均匀性、镀层光亮度和机械性能等性质, 研究结果有理论指导意义^[20-21]. Ping He 等研究发现, 将 AgBF_4 溶于疏水的 1-甲基-3-丁基六氟磷酸盐 (BMIMPF₆) 室温离子液体中, 银在玻碳电极表面的沉积过程是不可逆的, 符合由扩散控制的三维连续成核的规律^[22]. Zhi-Bin Lin

等研究了当 2-羟基吡啶为配位剂时, Ag 在玻碳电极表面的沉积也遵循由扩散控制的三维连续成核生长的机理^[23]. Sebastian 等研究了银在 NaClO_4 体系中的电沉积, 发现施加更大的过电位时, 银在玻碳电极表面的沉积是由扩散控制的三维瞬时成核生长的不可逆过程^[24]. 电结晶机理的研究中, 多采用主盐浓度低、组分简单的体系^[25-27], 获得的结果尚未能见全面理论指导成分复杂的实际电镀体系.

本文以作者课题组研发的具有实际应用价值的复合配位体系无氰镀银电解液^[28]为研究对象, 利用循环伏安实验和电位阶跃实验, 结合 Scharifker-Hill (SH) 经典理论^[29-32], 研究该体系下银在玻碳电极表面的电沉积过程、成核机理和动力学参数; 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察沉积初期沉积物的微观形貌, 以验证该体系的沉积机制, 亦探讨温度对成核方式及成核动力学参数的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

基础电解液的组成: $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银, $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 5,5-二甲基乙内酰脲 (DMH), $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 烟酸, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钾. 用氢氧化钾溶液将电解液调节到 pH 值为 10.5, 温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 去离子水配制电解液. 所用试

收稿日期: 2018-01-05, 修订日期: 2018-04-02 * 通讯作者, Tel: (86-592) 2185957, E-mail: fzyang@xmu.edu.cn
国家自然科学基金项目 (No. 21621091) 资助

剂均为分析纯, 来源于国药集团化学试剂有限公司。

实验选用三电极体系, 工作电极为玻碳电极 (GCE, 直径为 4 mm), 辅助电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中的电位值均相对于 SCE。电化学实验所用电化学工作站为荷兰 Eco Chemie BV 公司的 Autolab PGSTAT30 恒电位仪。玻碳电极表面电沉积银层微观形貌用德国蔡司 (Zeiss) 公司的场发射 SIGMA 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征。

1.2 电化学实验

实验前将玻碳电极依次用 $1\ \mu\text{m}$ 、 $300\ \text{nm}$ 和 $50\ \text{nm}$ 粒径的 Al_2O_3 抛光粉打磨, 再依次置于无水乙醇和去离子水中超声清洗 $3\ \text{min}$, 再用去离子水冲洗后开始电化学实验。Ag 在玻碳电极表面沉积的循环伏安行为研究中, 根据不同扫描速率下循环伏安曲线的峰电流与扫描速率关系, 判断该沉积过程的电化学反应控制类型。电位阶跃实验中, 根据不同电位下的计时电流曲线, 拟合 $(I/I_m)^2 - (t/t_m)$ 无因次曲线, 从而判断 Ag 在玻碳电极表面的电结晶机理, 根据理论计算获得该体系下银的成核动力学参数。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安实验

为研究 Ag 在玻碳电极表面的电沉积行为, 分别在 30 、 50 、 70 、 90 、 $110\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下进行循环伏安实验。循环伏安曲线中, 从开路电位 (OCP, $-0.06\ \text{V}$) 负向扫描至 $-1.20\ \text{V}$, 再正向扫描到 $1.00\ \text{V}$, 最后返回到开路电位, 结果如图 1 所示。扫描速率为 $30\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 负方向扫描至 $-0.45\ \text{V}$ 开始出现表征银沉积的阴极电流, 至 $-0.75\ \text{V}$ 附近出现银沉积的还原峰。随扫描速率的增大, 还原峰电流逐渐增大, 还原峰电位也逐渐负移。继续负扫至 $-1.02\ \text{V}$, 还原电流又开始逐渐增大, 归因于明显的析氢电流。正方向扫描时, 在 $-0.06\ \text{V}$ 附近开始出现氧化电流, 并在 $0.30\ \text{V}$ 附近达到氧化电流峰值, 归因于玻碳电极表面沉积银的氧化反应。根据图 1 可以看出, 各扫描速率下, 在 $-0.52\ \text{V} \sim -0.15\ \text{V}$ 范围内出现电流环, 表明 Ag 在玻碳电极表面的电沉积过程存在成核步骤^[33], 成环电位是 $-0.15\ \text{V}$ 。Ag 在玻碳电极表面的起始沉积电位为 $-0.45\ \text{V}$, 说明成核过电位为 $300\ \text{mV}$ ^[34]。

由 Randles-Sevcik 公式可知, 不可逆电极过程

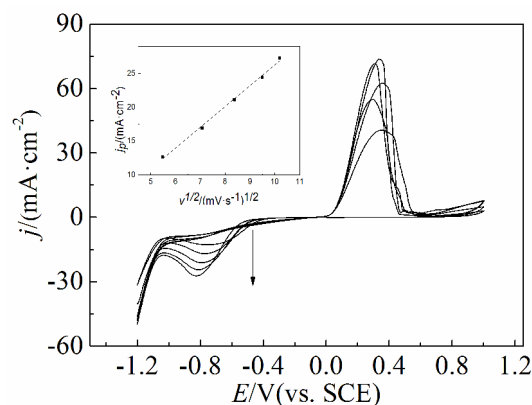


图 1 不同扫描速率下银在玻碳电极表面沉积的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ag deposition on GCE with different scan rates. The scan rates varied along the arrow direction were 30 , 50 , 70 , 100 and $110\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The inset shows the relation between the current density of cathodic peaks and square root of scan rate.

的阴极峰电流 j_p 与扫描速率的平方根呈线性关系。将不同扫描速率下的阴极还原峰电流与对应的扫描速率平方根进行线性拟合。如图 1 中插图所示, 线性拟合后得到一条相关系数 R^2 为 0.995 且基本经过原点的直线, 说明 Ag 在玻碳电极表面的沉积属于扩散控制下的不可逆电极过程。

2.2 电位阶跃实验

在玻碳电极上施加不同电位 ($-750\ \text{mV}$, $-765\ \text{mV}$, $-780\ \text{mV}$, $-795\ \text{mV}$, $-810\ \text{mV}$, $-825\ \text{mV}$), 得到计时电流曲线如图 2 所示。施加电位后, 在极短时间内产生很大并迅速减小的电流, 归因于双电层充电过程; 之后电极表面阴极还原电流逐渐增大达到峰值, 峰值电流表示为 I_m ; 峰值电流对应的时间表示为 t_m 。达到峰值后, 还原电流开始下降并趋于稳定。施加电位不同, I_m 和 t_m 也不相同, 且随着施加阶跃电位的负移, t_m 越来越小, I_m 越来越大, 这表明 Ag 在玻碳电极表面的成核生长符合扩散控制下三维成核生长的规律^[31]。

在扩散控制的成核生长机理下, 有瞬时成核和连续成核两种经典的多核生长机理。根据 SH 理论模型, 晶核的生长受溶液中电活性离子的扩散控制时, 基材表面形成新核的大小、成核电流密度以及晶核在电极表面的覆盖程度均是时间 t 的函数。施加电位后, 瞬时成核和连续成核两种成核生长方式均经历了相同的过程: 首先是电极表面双电

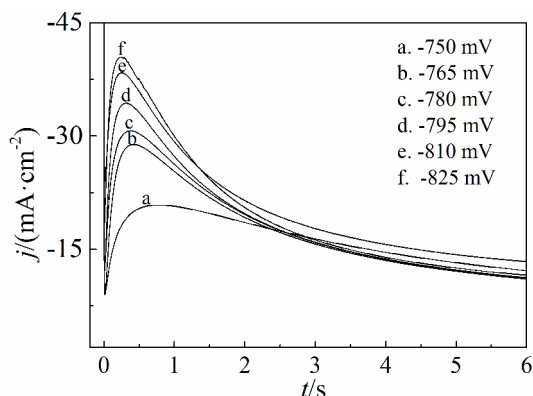


图 2 玻碳电极上不同阶跃电位的计时电流曲线
Fig. 2 Chronoamperometric curves at different stepped potentials on GCE

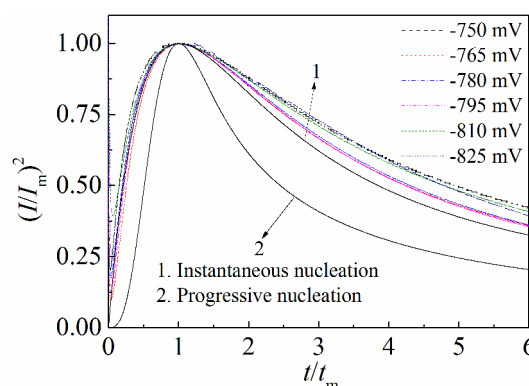


图 3 不同施加电位下实验曲线与理论曲线对比图
Fig. 3 Comparisons between experimental curves and theoretical curves at different potentials

层的充电, 电流在极短的时间内急速下降; 然后随着新核的不断形成以及新相的生长, 晶核扩散区域的不断重叠, 逐渐达到最大值 I_m , 对应时间为 t_m ; 扩散区域完全重叠后, 无成核位点供新核生成, 主要表现为晶核的生长, 电流逐渐降低, 最后电流趋于平稳, 表现为在扩散条件下晶核的生长^[22,29,36]. 推导关系式如下:

瞬时成核:

$$(II_m)^2 = 1.9542/(t/t_m) \{ 1 - \exp[-1.2564(t/t_m)] \}^2 \quad (1)$$

连续成核:

$$(II_m)^2 = 1.2254/(t/t_m) \{ 1 - \exp[-2.3367(t/t_m)] \}^2 \quad (2)$$

图 3 中曲线 1、2 分别对应瞬时成核和连续成核的理论曲线. 由图 3 可以看出, 在各施加电位下得到的计时电流曲线经过拟合得到的 $(II_m)^2 - (t/t_m)$ 无因次曲线更接近于瞬时成核理论曲线. 说明该电解液中 Ag 在玻碳电极表面的电结晶过程更符合由扩散控制的三维瞬时成核的规律. 由曲线可以

看出, 随着时间的增长 ($t/t_m > 2$), 实验曲线较高于理论曲线, 原因可能是沉积 Ag 的电极表面伴随极少的析氢反应. Ping He^[22,36] 在研究 $AgNO_3$ 在 KNO_3 水溶液中的电结晶中也有相同现象.

确定了 Ag 在该体系下的成核生长方式, 通过计算可以获得成核动力学参数. 关于瞬时成核生长的关系式如下所示:

$$I_{m,t_m}^2 = 0.1629(nFc)^2 D \quad (3)$$

$$t_m = 1.2564/(N_0 \pi k D) \quad (4)$$

$$I_m = 0.6382 n F D c (k N_0)^{1/2} \quad (5)$$

$$k \equiv (8\pi c M / \rho)^{1/2} \quad (6)$$

式中, n 为转移电子数 ($n = 1$), F 为法拉第常数 ($F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), D 为扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c 为摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), N_0 为成核密度数 (cm^{-2}), ρ 为金属沉积相的密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), M 为金属沉积相的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), k 为由实验体系决定的常数. 通过上面公式计算得到的成核动力学参数如表 1

表 1 玻碳电极表面不同阶跃电位下银的成核参数值

Tab. 1 The electrocrystallization parameters of Ag deposition on GCE under different stepped potentials

$E/\text{mV}(\text{vs. SCE})$	$10^3 I_m / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	t_m/s	$10^6 I_m^2 t_m / (\text{A}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-4})$	$10^6 D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^5 N_0 / (\text{cm}^{-2})$
-750	-20.9	0.790	344	7.27	3.26
-765	-28.9	0.412	344	7.28	6.25
-780	-30.7	0.375	354	7.48	6.68
-795	-34.4	0.310	366	7.74	7.80
-810	-38.4	0.250	340	7.61	9.85
-825	-40.5	0.230	376	7.95	10.20

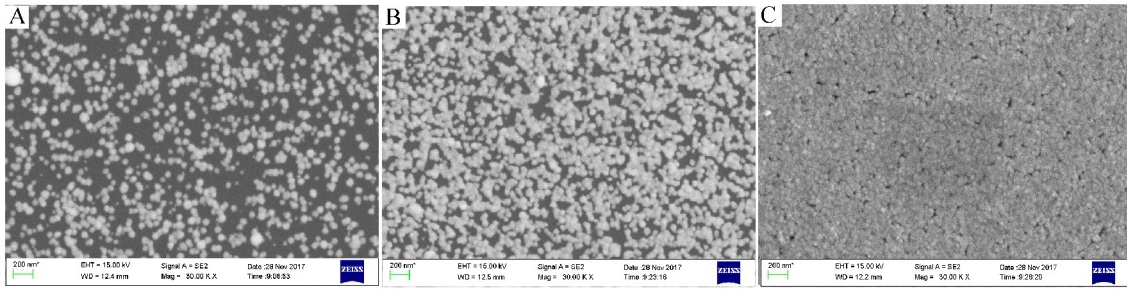


图 4 -750 mV 下初始沉积银的微观形貌: A. 0.5 s; B. 0.8 s; C. 1.2 s

Fig. 4 Surface morphologies of initial silver deposition under -750 mV for different time: A. 0.5 s; B. 0.8 s; C. 1.2 s

所示。

由表 1 可知, 随着阶跃电位的负移, t_m 逐渐缩短, 还原电流峰值 I_m 逐渐增大, 银络合离子的平均扩散系数 D 基本不变, 为 $(7.61 \pm 0.34) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 随着阶跃电位的负移, 成核密度数 N_0 从 $3.26 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 提高到 $10.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, 这说明沉积电位越负, 玻碳电极单位面积成核数越大, 更有利于形成晶粒细小的 Ag 镀层. 该体系的平均扩散系数 D 介于 Reyna-González 等研究的 AgOTf (三氟甲烷磺酸银) 在 LiNTf_2 (双三氟甲烷磺酰亚胺锂) 水溶液中的平均扩散系数 $(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 AgOTf 在 $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ (3-丁基吡啶双三氟甲烷磺酰亚胺) 离子液体中的平均扩散系数 $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间; 成核密度数 N_0 也在 $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 范围内^[30], 这与本文的研究结果一致。

通过扫描电子显微镜观察, 可以进一步了解银在 GCE 电极表面上电结晶初期的成核生长形态. 图 4 为施加电位为 -750 mV, 沉积时间为 0.5 s、0.8 s 和 1.2 s 时的银沉积物形貌. 可以看出, 沉积时间为短于 t_m (0.790 s) 的 0.5 s 时, 玻碳电极表面均匀分散着粒径在 40 ~ 80 nm 的银颗粒; 沉积时间为与 t_m 相当的 0.8 s 时, 银颗粒密度有所增加, 粒径增大并有所团聚; 沉积时间为长于 t_m 的 1.2 s 时, 银颗粒密度未见提高, 而粒径进一步增大, 集拢并均匀覆盖在玻碳电极表面. SEM 形貌观察进一步验证了银瞬时成核生长的电结晶机制。

2.3 温度对电结晶过程的影响

温度对本研发的无氰镀银形貌有明显的影响. 因此, 为了揭示温度对银电结晶过程的影响, 在 -750 mV 电位下, 获得不同温度下的计时电流曲线如图 5 所示. 可以看出, 随着温度的升高, 还原峰电流 I_m 越来越大, t_m 越来越短, 说明温度的升高导

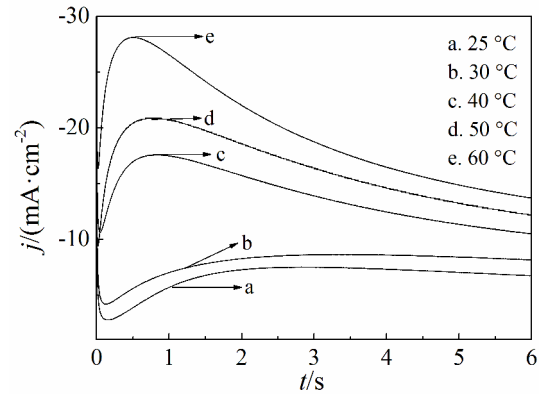


图 5 玻碳电极上不同温度下的计时电流曲线

Fig. 5 Chronoamperometric curves at different temperatures on GCE

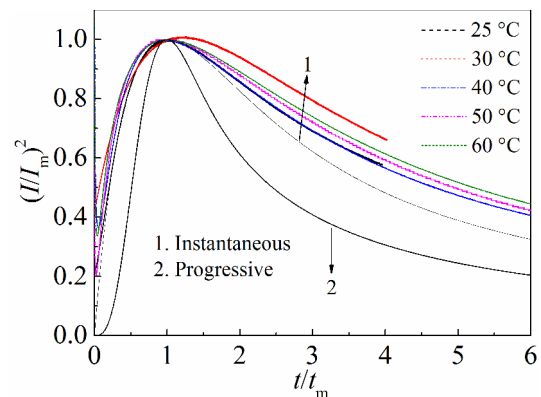


图 6 不同温度下实验曲线与理论曲线对比图

Fig. 6 Comparisons between experimental curves and theoretical curves at different temperatures

致成核速率增大, 有利于更快生成银晶核。

对不同温度下得到的计时电流曲线进行拟合, 得到的 $(I/I_m)^2 - (t/t_m)$ 无因次曲线如图 6 所示. 可以看出, 不同温度下银同样遵循瞬时成核机理, 温度

表 2 玻碳电极表面不同温度下银的成核参数值

Tab. 2 The electrocrystallization parameters of Ag deposition on GCE under different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$10^3 I_m / (\text{A} \cdot \text{cm}^2)$	t_m / s	$10^6 I_m^2 t_m / (\text{A}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^4)$	$10^6 D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^5 N_0 / (\text{cm}^{-2})$
25	-7.47	2.42	143	3.02	2.56
30	-10.3	1.74	184	3.90	2.77
40	-16.0	1.10	280	5.92	2.91
50	-20.9	0.790	344	7.27	3.26
60	-28.1	0.499	394	8.33	4.52

的改变并不影响成核方式. 经过计算得到的成核动力学参数如表 2 所示. 扩散系数 D 从 25 °C 的 $3.02 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 60 °C 的 $8.33 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 可见温度的升高有利于镀液中银络合离子的扩散传质; 随着温度升高, 单位面积的成核密度数也有很大的提高, 证明了温度确实对银成核速率有促进作用.

3 结 论

直接以具有实际应用价值的复合配位体系无氰镀银电解液为研究对象, 研究结果更具理论指导意义. 实验表明, Ag 在 GCE 表面的电沉积是一个由扩散控制的不可逆过程, 更加符合三维瞬时成核生长的规律. 随着阶跃电位负移, 扩散系数 D 变化不大, 而成核密度数 N_0 逐渐增大. 银成核初期的形貌观察, 验证了其三维瞬时成核生长机理. 温度升高, 有利于镀液中银络合离子的扩散传质, t_m 缩短, 还原峰电流 I_m 增大, 成核密度数提高, 有利于形成更加致密的沉积层.

参考文献(References):

- [1] Gad S C, Pham T. Silver[M]. Encyclopedia of toxicology (Third edition). Edited by Wexler P. Oxford: Academic Press, 2014(Supplement C): 273-275.
- [2] Florian C, Caballero-Lucas F, Fernández-Pradas J M, et al. Conductive silver ink printing through the laser-induced forward transfer technique[J]. Applied Surface Science, 2015, 336(Supplement C): 304-308.
- [3] Karuppusamy S, Demudu Babu G, Venkatesh V K, et al. Highly conductive nano-silver textile for sensing hydrogen peroxide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 799: 473-480.
- [4] Hernández-Santos D, González-García M B, Costa-García. Effect of metals on silver electrodeposition: Application to the detection of cisplatin[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(9): 1895-1902.
- [5] Gómez E, García-Torres J, Vallés. Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials[J]. Materials Letters, 2007, 61(8): 1671-1674.
- [6] Chen H, Liao F, Yuan Z, et al. Simple and fast fabrication of conductive silver coatings on carbon fabrics via an electroless plating technique[J]. Materials Letters, 2017, 196 (Supplement C): 205-208.
- [7] Turner E. 19-Silver plating in the 18th century[M]. Metal Plating and Patination, 1993: 211-222.
- [8] Blair A. Silver plating[J]. Metal Finishing, 2002, 100(Supplement 1): 284-290.
- [9] Ren F Z, Yin L T, Wang S S, et al. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3822-3828.
- [10] Su Y T(苏永堂), Cheng D H(成旦红), Li K J(李科军), et al. Study on the thiosulfate cyanide-free silver pulse plating process[J]. Plating and Finishing(电镀与精饰), 2005, 27(2): 14-18.
- [11] Yang C(杨晨), Liu D F(刘定富). The impact of DMH on succinimide cyanide-free silver plating[J]. Plating and Finishing(电镀与精饰), 2015, 37(3): 28-31.
- [12] Masaki S, Inoue H, Honma. Dissolution behavior of silver anode in succinimide-silver complex bath[J]. Metal Finishing, 1998, 96(5): 52-54.
- [13] Zarkadas G M, Stergiou A, Papanastasiou G. Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO_3 solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(25/26): 5022-5031.
- [14] Lu J F(卢俊峰), An M Z(安茂忠), Zheng H Y(郑环宇), et al. Study on 5,5-dimethyl hydantoin cyanide-free silver electroplating process[J]. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 2007, 27(1): 13-15.
- [15] Yang P X(杨培霞), Wu Q L(吴青龙), An M Z(安茂忠), et al. Influence of potassium pyrophosphate on DMH cyanide-free silver electroplating[J]. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 2007, 27(1): 13-15.

- tion Control(电镀与环保), 2008, 28(5): 22-24.
- [16] Bomparola R, Caporali S, Lavacchi A, et al. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9485-9490.
- [17] Abbott A P, McKenzie K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(37): 4265-4279.
- [18] de Oliveira G M, Barbosa L L, Broggi R L, et al. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 578(1): 151-158.
- [19] Oliveira M R S, Mello D A A, Ponzio E A, et al. KI effects on the reversible electrodeposition of silver on poly(ethylene oxide) for application in electrochromic devices[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(11): 3756-3765.
- [20] Hu J(胡进), Wu H M(吴慧敏), Feng X M(冯祥明), et al. Effect of the brightener on the behavior of the silver electrodeposition[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2002, 8(1): 78-85.
- [21] Wang L(王磊), Xue J Q(薛娟琴), Yu L H(于丽花), et al. Effects of temperature on the nucleation and growth mechanism of PbO₂ electrodeposition[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2017, 23(4): 480-488.
- [22] He P, Liu H T, Li Z Y, et al. Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced Raman scattering effect[J]. Langmuir, 2004, 20(23): 10260-10267.
- [23] Lin Z B, Xie B G, Chen J S, et al. Nucleation mechanism of silver during electrodeposition on a glassy carbon electrode from a cyanide-free bath with 2-hydroxypyridine as a complexing agent[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 633(1): 207-211.
- [24] Sebastián P, Vallés E, Gómez E. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112(8): 149-158.
- [25] Farahi A, Achak M, El Gaini L, et al. Electrochemical determination of paraquat in citric fruit based on electrodeposition of silver particles onto carbon paste electrode[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2015, 23(3): 463-471.
- [26] Rapecki T, Stojek Z, Donten M. Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films[J]. Electrochimica Acta, 2013, 106(5): 264-271.
- [27] Basile A, Bhatt A I, O'Mullane A P, et al. An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(7): 2895-2905.
- [28] Yang F Z(杨防祖), Huang S S(黄帅帅). A composition and its application for cyanide free silver plating electrolyte based on the composite complexing agents: China Patent, 201711012022.X[P]. 2017112800617690.
- [29] Fleischmann M, Thirsk H R. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1959, 1(2): 146-160.
- [30] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [31] Scharifker B R, Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 177(1/2): 13-23.
- [32] Budevski E, Staikov G, Lorenz W J. Electrocrystallization nucleation and growth phenomena[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2559-2574.
- [33] Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 917-923.
- [34] Fletcher S, Halliday C S, Gates D, et al. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1983, 159(2): 267-285.
- [35] Pandey R K, Sahu S N, Chandra S. Handbook of semiconductor electrodeposition[M]. New York, Marcel Dekker Inc., 1996.
- [36] Reyna-González J M, Reyes-López J C, Aguilar-Martínez M. Silver and silver-copper electrodeposition from a pyridinium-based ionic liquid[J]. Electrochimica Acta, 2013, 94, 344-352.

Complex Coordination Silver Electrocrystallization Mechanism on Glassy Carbon Electrode Surface

HUANG Shuai-shuai, LIU Cheng, JIN Lei, YANG Fang-zu*,
TIAN Zhong-qun, ZHOU Shao-min

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

Abstract: Cyclic voltammetry and potential step methods were successfully used to study the electrochemical crystallization mechanism of silver deposition on glassy carbon electrode (GCE) in the practical cyanide-free silver plating electrolyte containing composite complexing agents. Scharifker-Hill (SH) theory was used to fitting the experimental data. The results showed that the electrodeposition of silver is a diffusion controlled irreversible electrode process according to three-dimensional instantaneous nucleation mechanism. When the step potential shifted from -750 mV to -825 mV, the peak deposition current I_m was increased, while the induced nucleation time t_m shortened. The calculated kinetic parameters showed that the diffusion coefficient (D) was basically constant, ranged $(7.31 \pm 0.34) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, and the active nucleation sites density (N_0) increased from $3.26 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ to $10.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. The morphologies for the initial deposition of Ag verified the three-dimensional instantaneous nucleation mechanism. Increasing the temperature could significantly improve the diffusion ability of the active silver coordination ions in the electrolyte, which shortened the nucleation time and enhanced the active nucleation sites density N_0 .

Key words: silver; complex coordination; cyanide-free system; nucleation mechanism; cyclic voltammetry; chronoamperometric curves