

酸性介质中丙烯基硫脲对铜阳极溶出和阴极沉积过程影响的 EQCM 研究

陈国良^{1,2}, 周剑章¹, 林仲华¹, 卢江红², 林进妹²

(1 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;

2 漳州师范学院化学系, 漳州 363000)

摘要 采用循环伏安 (CV) 和电化学石英晶体微天平 (EQCM) 方法研究了酸性介质中铜阳极溶出和阴极沉积过程以及丙烯基硫脲 (AT) 对该过程的影响. 结果表明, 铜阳极溶出和阴极沉积过程的 M/n 分别为 32.0 和 34.2 g/mol 都是两电子过程, 其间未检测到 Cu(I) 中间产物. AT 改变了铜阳极溶出和阴极沉积的历程. 在含 AT 的溶液中, 铜阳极溶出和阴极沉积过程的 M/n 分别为 61.9 和 65.4 g/mol 可指认铜阳极溶出产物为 CuAT^+ , 并提出了 AT 存在下 Cu 阳极溶出和阴极沉积过程的反应机理; 从电极表面质量定量变化的角度提供了 Cu 阳极溶出和阴极沉积过程的新数据.

关键词 铜; 石英晶体微天平; 电沉积; 阳极溶出; 丙烯基硫脲

中图分类号 O646.54; O433

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1699-04

Cu 的阳极溶出和阴极沉积是镀铜、铜电解和有机电合成等领域中的一个重要过程^[1~11], 但对其机理的认识并不完全清楚^[3,4,7]. 丙烯基硫脲 (AT) 常用作酸性硫酸盐电沉积铜、化学沉铜和阴极电解铜的添加剂. 我们研究并开发出具有工业应用价值的酸性硫酸盐化学镀铜工艺, 其含少许 AT, 具有毒性小、成本低、沉积速度快、所得化学镀铜层与钢铁基体结合良好等特点. AT 不仅能与 Cu^{2+} 配位降低其游离浓度, 还能在钢铁的表面均匀吸附^[12], 降低铜铁之间置换反应速度, 使置换反应在整个表面均匀进行, 使镀层结晶细致、表面平整光滑. 然而, 至今尚未见到 AT 对铜阳极溶出和阴极沉积过程影响的报道. EQCM 方法^[13~16] 可用来探测电极表面纳克级质量变化的信息, 已在金属腐蚀机理、电沉积、锂离子电池和生物电化学等众多领域中得到广泛应用. 本文分别用 CV 和 EQCM 方法研究了酸性介质中铜阳极溶出和阴极沉积过程以及 AT 对该过程的影响, 试图从定量角度揭示其反应机理.

1 EQCM 基本原理及实验

EQCM 基本原理是依据石英晶振频率随电极表面质量纳克级变化存在线性关系, 即

$$\Delta m = -S \Delta f \quad (1)$$

式中, S 为质量灵敏度因子, 相当于晶振频率每改变 1 Hz 时, 电极上单位面积的质量变化, 本实验中 $S = 5.62 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Hz})$. $\Delta f = f - f_0$, 为石英晶振频率变化值, f_0 表示石英晶体的基频. 在电化学体系中, 结合式 (1) 和 Faraday 定律可得到

$$M/n = (-\Delta f/\Delta Q)SF \quad (2)$$

式中, M 表示沉积或者溶解物质的摩尔质量, n 是电子的转移数, F 是法拉第常数, $\Delta f/\Delta Q$ 是单位电量上频率的改变量. 根据式 (2) 以 Δf 对 ΔQ 作图, 从直线斜率可得 M/n 值, 此即电极表面每 1 mol 电子转移时引起表面质量变化量. 用 M/n 值还可确定电极表面沉积物种和溶出物种的摩尔质量, 为判断电极反应机理提供丰富的信息. CV 和 EQCM 实验在 QCA917 型 EQCM 仪 (SEKO EG & G 公司) 上进行,

收稿日期: 2005-11-28

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20433040)、福建省自然科学基金 (批准号: E0310026) 和福建省教育厅科研基金 (批准号: JA03141) 资助.

联系人简介: 林仲华 (1941 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事电化学研究. E-mail: zhli@xmu.edu.cn

通过 M270 软件和 GPIB 接口卡 (EG & G) 与计算机和 PARC-263A 型恒电位仪 (EG & G) 连接, 完成数据同步采集及分析. 振荡器为 AT-cut 石英晶体铂电极 (SEKO EG & G), 基频 $f_0 = 9 \text{ MHz}$ 在溶液中 $f_0 = 8.87 \text{ MHz}$, 几何面积约为 0.2 cm^2 . 工作电极为 AT-cut 石英晶体铂电极上电沉积的铜薄膜电极, 记为 Pt/Cu 铜层电沉积的条件: 阴极恒电流法, 电解液为 $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L CuSO}_4$ 溶液, 电流密度 10 mA/cm^2 , 沉积时间 9 min 所得铜层厚度约为 $2.0 \text{ }\mu\text{m}$. 实验在室温下进行, 电位扫描速度 5 mV/s 对电极为铂黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 实验开始前通高纯氮气 15 min 除去溶液中的氧, 实验过程中液面由高纯氮气氛保护. 溶液由分析纯试剂和超纯水 ($K = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制.

2 结果与讨论

2.1 Pt/Cu 电极在硫酸溶液中阳极溶出和阴极沉积过程的 CV 和 EQCM 研究

图 1(A) 和 (B) 分别给出 Pt/Cu 电极在 $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阳极溶出和阴极沉积过程的循环伏安 (CV) 和频率变化 (Δf) 曲线. 根据式 (2) 可计算得到各个区间的 M/n 值 (单位为 g/mol). 根据 CV 曲线的变化可以分为 3 个电位区间, 即 *a*, *b* 和 *c* 区. 电位低于 -0.4 V 的 *a* 区显然是氢的析出, 而电位介于 -0.4 V 到 -0.08 V 的 *b* 区为铜在硫酸溶液中的双电层区, 此时只有双电层充电电流, 这与从图 1 (B) 观察到的频率几乎不变一致; 在电位高于 -0.08 V 的 *c* 区的正向电位扫描中, 随电位正移, 电流迅速增加, 此时电极表面质量几乎同步减少 (频率增加). 用自行设计的软件, 将图 1(A) CV 曲线中各

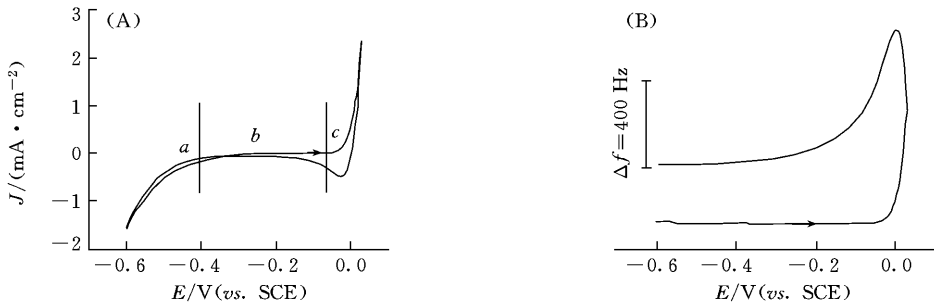


Fig 1 Cyclic voltammogram (A) and Δf (B) of Pt/Cu electrode in $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution (scan rate 5 mV/s)

a. Hydrogen region; *b*. double layer region; *c*. copper region.

区间扣除双电层电流后, 经积分得到的电量 (Q) 对图 1 (B) 相应电位 (E) 下的频率变化作图, 然后再分别对各区间的 $\Delta f \sim Q$ 进行线性回归, 得到图 2 回归后得到其 M/n 值为 32.0 g/mol 且回归线性很好 (见图 2). 在不含配位剂的酸性介质中, 铜可按反应式 (3) 阳极溶出产生 Cu^{2+} .



反应式 (3) 的 M/n 理论值为 $63.5/2 = 31.8 \text{ g/mol}$ 且该反应为阳极溶出过程, Δm 减小, 与实验结果一致, 表明在 *c* 区正向电位扫描中发生了铜按照反应 (3) 进行的溶出过程; 而 *c* 区的负向电位扫描中, 随着电位负移, 出现一个阴极电流峰, 此时电极表面质量增加 (频率下降), 回归后得到其 M/n 值为 34.2 g/mol 与此反应式的 M/n 理论值基本一致, 表明 *c* 区正向电位扫描中发生了按照反应 (3) 的逆过程进行的铜的阴极沉积过程. 阴极过程的 M/n 值偏大, 可能是由于负向电位扫描中, 积分电量的电流基线

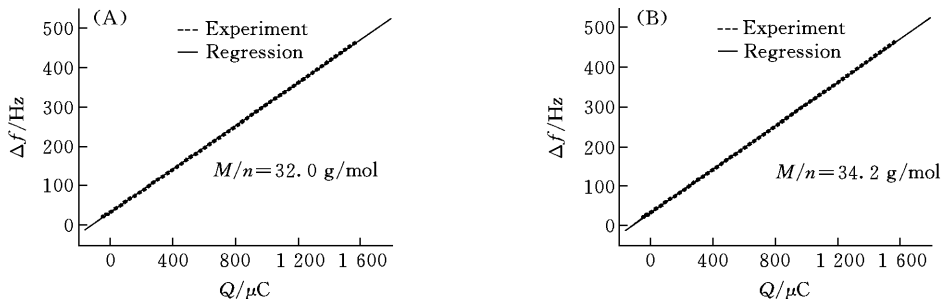


Fig 2 Plot of Δf versus Q of Pt/Cu electrode in $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution

(A) Anodic reaction; (B) cathodic reaction

难以准确确定引起的. 值得指出的是, 在 c 区, 不论是阴极沉积或者阳极溶出, 回归后都只有一条线性关系良好的线段, 这有力地说明在酸性硫酸盐溶液中铜的阳极溶出或者阴极沉积都是一个两电子的过程, 并未产生铜(I)中间物种, 这与极谱研究酸性硫酸盐溶液中 Cu^{2+} 只有一个极谱波的结论一致^[17]. 此外, 从图 1(B)还可观察到经过一周的电位扫描循环后, Cu 电极的振动频率增加了约 121 Hz, 说明在给定电位区间内循环电位扫描后 Cu 电极表面质量减少.

2.2 AT对 Pt/Cu 电极阳极溶出和阴极沉积过程影响的 CV和 EQCM 研究

图 3(A)和(B)给出 Pt/Cu 电极在 $11 \times 10^{-3} \text{ mol/L AT} + 1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阳极溶出和阴极沉积的循环伏安(CV)和频率变化(Δf)曲线. 从图 3(A)可看出, 正向电位扫描中, 当电位低于约 -0.40 V 时, 只有微弱的电流, 此时电极表面的频率微弱减小, 表面质量增加, 表明 AT 吸附在电极表面; 从约 -0.40 V 开始, 随着电位的增加, 阳极电流线性增大, 并出现一个阳极电流峰 a , 峰电位约为 -0.04 V , 与此同步, 频率也几乎线性增加. 负向电位扫描中, 在 $0.0 \sim -0.2 \text{ V}$ 之间, 阳极电流下降, 但频率仍增加; 在 $-0.2 \sim -0.4 \text{ V}$ 之间, 几乎没有电流通过, 与频率几乎不变的现象一致.

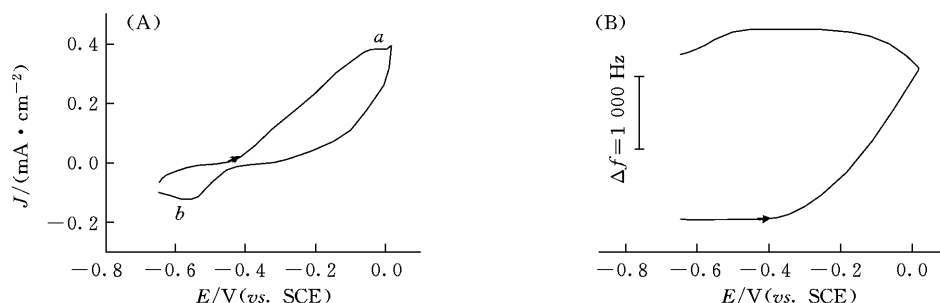


Fig 3 Cyclic voltamogram (A) and Δf (B) of Pt/Cu electrode in $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 11 \times 10^{-3} \text{ mol/L AT}$ solution (scan rate 5 mV/s)

在随后电位扫描中, 出现一个与峰 a 对应的阴极电流峰 b , 此时电极频率减小, 质量增加. 回归后得到峰 a 和峰 b 的 M/n 值分别为 61.9 和 65.4 g/mol , 且线性关系良好(图 4). 显然, EQCM 测得的 M/n 值与 Cu^+ 物种的 M/n 理论值 ($63.5/1 = 63.5 \text{ g/mol}$) 接近, 而与溶液中没有 AT 时的 M/n 值不同. 此外, 与图 1(A)相比, 在整个电位区间, 图 3(A)的电流明显减小, 下降了近一个数量级, 且电流峰 a 和 b 的峰电位变宽. 上述实验结果充分说明, AT 能吸附在铜电极表面, 阻化了氢和铜的电极过程, 并改变了铜电极阳极溶出和阴极沉积的历程, 加大了电极过程的不可逆程度.

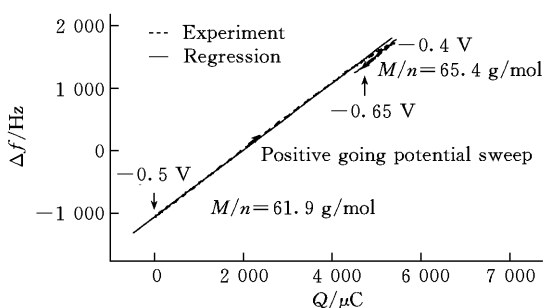


Fig 4 Plot of Δf versus Q of Pt/Cu electrode in $11 \times 10^{-3} \text{ mol/L AT} + 1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution

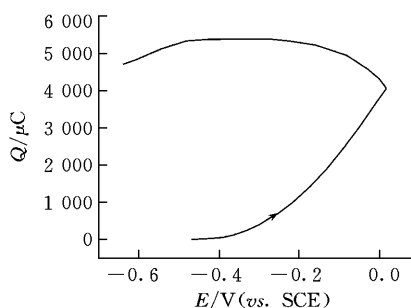


Fig 5 Plot of Q versus E of Cu electrode in $11 \times 10^{-3} \text{ mol/L AT} + 1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution

从图 3(B)还可知, 正向电位扫描中, Δf 一直增加, 即电极表面质量一直减少, 表明在实验条件下, 阳极过程一直发生铜的溶解, 并扩散到溶液中, 并没有发生 Cu^+ 离子与 AT 形成的物种沉积在 Cu 电极表面. 在酸性溶液中, Cu^+ 或 Cu^{2+} 都能与 AT 形成可溶性的 $(\text{CuAT})^+$ 或者 $(\text{CuAT})^{2+}$ 等配合物. 可见, 根据 EQCM 实验结果, 在酸性硫酸盐溶液中, 可认为铜阳极溶出的机理为: (1) $\text{AT}(\text{Solution}) = \text{AT}(\text{Surface})$; (2) $\text{Cu} = \text{Cu}^+(\text{Solution}) + e^-$ (3) $\text{Cu}^+ + \text{AT} = (\text{CuAT})^+(\text{Solution})$. 总的阳极过程为: $\text{Cu} + \text{AT} = (\text{CuAT})^+(\text{Solution}) + e^-$ 阴极过程则是与其对应的逆过程.

图 5 给出与图 3 相对应的电量-电位图. 从图 5 可以看出, 电量-电位变化趋势与频率-电位变化趋

势几乎完全一致,说明在实验条件下,电极上的确只发生一个电极过程,更进一步证明了上述的结果,即在实验条件下,在含 AT 的酸性溶液中,只发生 Cu(I) 物种的反应.

参 考 文 献

- [1] Salmea K. . Electrochim. Acta [J], 1997, **42**: 384—497
- [2] Smyrl W. H. ; Eds Bockris J. O'M., Conway B. E., Yeager E. *et al.*. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Electrochemistry and Corrosion on Metal Surfaces, Vol 4 [M], New York: Plenum, 1981: 114—149
- [3] Matson E., Bockris J. O'M. . Trans. Faraday Soc. [J], 1959, **55**: 1586—1592
- [4] Chassaing E., Wirt R. . Electrochim. Acta [J], 1984, **29**: 649—656
- [5] Magaino S. . Electrochim. Acta [J], 1997, **42**: 377—383
- [6] Lang G. G., Ujvari M., Horanyi G. . J. Electroanal. Chem. [J], 2002, **522**: 179—188
- [7] Jardy A., Lasalle M.olin A. L., Keddam M. *et al.*. Electrochim. Acta [J], 1992, **37**: 2195—2202
- [8] LEI Jing-Le (雷惊雷), LUO Jiu-Li (罗久里). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(3): 453—457
- [9] Bolzan A. E., Wakenge I. B., Piatti R. C. V. *et al.*. J. Electroanal. Chem. [J], 2001, **501**: 241—252
- [10] Haseeb A. S. M. A., Schikardi P. L., Bolzan A. E. *et al.*. J. Electroanal. Chem. [J], 2001, **500**: 543—553
- [11] Bolzan A. E., Haseeb A. S. M. A., Schikardi P. L. *et al.*. J. Electroanal. Chem. [J], 2001, **500**: 533—542
- [12] LIU Lie-Wei (刘烈伟), LIU Bo-Lan (卢波兰), WU Qi-Yong (吴曲勇) *et al.*. Materials Protection (材料保护) [J], 2004, **37**(12): 36—38
- [13] LN Heng (林 珩), CHEN Sheng-Pei (陈声陪), LN Jiu-Mei (林进妹) *et al.*. Electrochemistry (电化学) [J], 2003, **9**(1): 47—53
- [14] CHEN Guo-Liang (陈国良), CHEN Sheng-Pei (陈声陪), ZHEN Chun-Hua (甄春花) *et al.*. Acta Chimica Sinica (物理化学学报) [J], 2001, **59**(8): 1253—1257
- [15] LN Heng (林 珩), CHEN Guo-Liang (陈国良), ZHENG Zi-Shan (郑子山) *et al.*. Acta Chimica Sinica (化学学报) [J], 2005, **63**(23): 2137—2141
- [16] LI Jiu-Hua (李金花), HU Jiu-Bo (胡劲波), LI Qi-Long (李启隆) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(6): 1035—1038
- [17] Kolthoff I. M., Lingane J. . J. Potentiometry [M], New York: Interscience, 1952

EQCM Study of Effect of Allyl Thiourea on Anodic Dissolution and Cathodic Deposition of Cu in Acidic Media

CHEN Guo-Liang^{1,2}, ZHOU Jian-Zhang¹, LN Zhong-Hua^{*}, LU Jiang-Hong², LN Jiu-Mei²

(1. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,

Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000, China)

Abstract The anodic dissolution and cathodic deposition of Cu and effect of allyl thiourea on the processes in acidic media were investigated by using cyclic voltammetry and EQCM. The experimental results demonstrated that there is only one current peak in the anodic dissolution and cathodic deposition of Cu, the M/n value of which is 32.0 and 34.2 g/mol, respectively, showing that the anodic dissolution and cathodic deposition of Cu correspond to the two-electron processes. No Cu^+ ions, adsorbed Cu(I) species or intermediate Cu^+ was evidenced by *in situ* EQCM measurements, allyl thiourea may change the mechanism of the anodic dissolution and cathodic deposition of Cu. The M/n values of the anodic dissolution and cathodic deposition of Cu in the presence of allyl thiourea are 61.9 and 65.4 g/mol, respectively, indicating the one-electron processes and producing Cu(I) species. The mechanism of the anodic dissolution and cathodic deposition of Cu can be considered as $\text{AT}(\text{solution}) = \text{AT}(\text{surface})$; $\text{Cu} = \text{Cu}^+(\text{solution}) + e^-$; $\text{Cu}^+ + \text{AT} = (\text{CuAT})^+(\text{solution})$. The EQCM studies provided quantitative results of surface mass changes during cathodic deposition and anodic dissolution of Cu, and threw a new light in the elucidating electrodeposition and anodic dissolution of Cu.

Keywords Copper; Electrochemical quartz crystal microbalance; Electrodeposition; Anodic dissolution; Allyl thiourea (Ed: V, D)