

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.01.005

硫脲对 Sn-Ni 合金电沉积行为的影响

卢 帅, 郭 昭, 齐海东, 孟庆波, 李运刚, 杨海丽

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 采用极化曲线、循环伏安、交流阻抗和电位阶跃电化学方法, 研究了硫脲(TU)浓度对 Sn-Ni 合金电沉积行为的影响。结果表明, 硫脲的加入可以减弱阴极极化, 促进金属离子的沉积, 并且随着硫脲浓度的增加, 去极化作用增强; 加入硫脲不改变 Sn-Ni 合金的电结晶成核机制, 仍然按连续成核方式进行。

关键词: 电沉积行为; 硫脲; Sn-Ni 合金

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Effect of Thiourea on the Electrodeposition Behavior of Sn-Ni Alloy

LU Shuai, GUO Zhao, QI Haidong, MENG Qingbo, LI Yungang, YANG Haili

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Effect of thiourea concentration on the electrodeposition behavior of Sn-Ni alloy was investigated by polarization curve, cyclic voltammetry, AC impedance and potential step electrochemical methods. The results show that thiourea can weaken the cathodic polarization and promote the deposition of metal ions, and with the increase of thiourea concentration, the depolarization effect is enhanced; thiourea does not change the nucleation mechanism of the electrocrystallization of Sn-Ni alloy, and it is still carried out according to the progressive nucleation mode.

Keywords: electrodeposition behavior; thiourea; Sn-Ni alloy

锡镍合金镀层具有优良的耐蚀性和导电性, 高硬度和高耐磨性, 迷人的外观色泽等优点, 广泛应用于电器接触件和装饰性涂层^[1-2]。目前, 电镀 Sn-Ni 合金使用较多的是酸性柠檬酸盐电解液, 其成分简单、沉积速度快、电流效率高^[3]。在酸性柠檬酸盐体系中电沉积锡镍合金, 获得平整光亮镀层的关键在于采用合适的添加剂。

硫脲分子存在未成键的价电子, 可以与金属离

子配合形成配位化合物, 并且硫脲容易吸附在金属表面, 改变金属表面电子结构, 因此硫脲是电镀中常用的一种添加剂^[4]。国内外学者在研究硫脲对电沉积镀层形貌^[5-7], 硬度^[8-9], 粗糙度^[10-12]方面, 获得了很多研究成果, 但对电沉积行为的影响还未见报道。本文采用极化曲线、循环伏安、交流阻抗和电位阶跃电化学测试方法, 研究了硫脲对 Sn-Ni 合金电沉积行为的影响。

收稿日期: 2018-08-28

修回日期: 2018-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774142)

1 实验部分

1.1 电解液组成及条件

电解液组成为: 0.02 mol/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.01 mol/L $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.07 mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g/L 抗坏血酸, 0 ~ 0.05 mol/L 硫脲, 电解液温度 20 °C, pH 值 4.0。

1.2 电化学测试

极化曲线测试扫描速率为 5 mV/s; 循环伏安曲线测试扫描速率为 50 mV/s, 扫描范围 0 ~ -2 V; 交流阻抗测试电压为 -1.2 V, 扰动信号幅值为 5 mV, 测试频率范围为 100 mHz ~ 100 kHz; 电位阶跃实验为开路电位阶跃至 -1.2 V, 测试时间 5 s, 采样间隔 0.05 s。电化学实验采用三电极体系, 对电极为铂丝电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 工作电极为旋转圆盘电极, 工作面积为 0.196 cm², 每次测试前电极均需经过抛光(依次用粒径为 1、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光)→蒸馏水冲洗→质量分数为 20% 的硝酸浸泡(1 min)→无水乙醇超声清洗(28 kHz, 3 min)→干燥待用。

2 结果与讨论

2.1 硫脲作用下 Sn-Ni 合金的极化行为

图 1 为含不同金属离子的电解液的极化曲线。由图 1 可以看出, 在仅含有镍离子的电解液中, 电位扫描至 -0.6 V 时电流增大, 发生 Ni 的还原反应; 在仅含锡离子的电解液中, 电位扫描至 -0.5 V 左右电流开始增大并在 -0.6 V 左右出现还原峰, 发生 Sn 的还原反应; 在同时含有镍离子和锡离子的电解液中, 电位扫描至 -0.65 V 左右电流开始增大并在 -0.7 V 左右出现还原峰, EDS 能谱结果显示(图 2), 在 -0.7 V 下沉积的镀层中 Sn 含量为 99%(质量分数)以上, 说明此时只发生 Sn 的还原反应, 扫描至 -1.1 V 左右电流继续增大并在 -1.3 V 左右出现还原峰, EDS 能谱结果显示(图 3), 在 -1.3 V 下沉积的镀层成分为含 Sn 93.4%, Ni 6.6%(质量分数), 说明此时发生 Sn-Ni 共沉积反应。

图 4 为旋转圆盘电极转速为 100 r/min 时, 硫脲对电沉积 Sn-Ni 合金阴极极化曲线的影响。由图 4 可知, 随着硫脲浓度的增大, 极化曲线逐渐正移, 去极化作用逐渐增强。造成这种现象的原因可能是

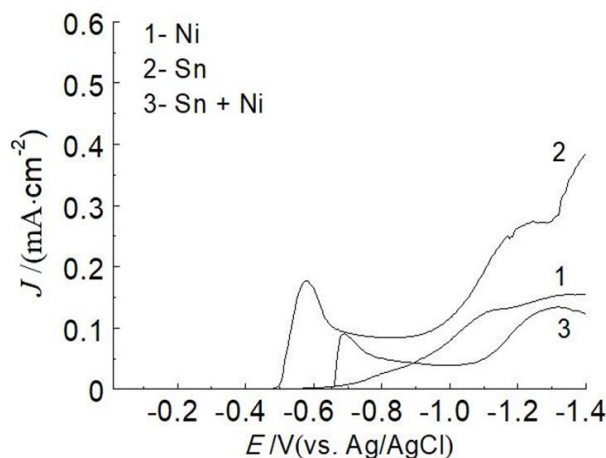


图1 含不同金属离子电解液的极化曲线

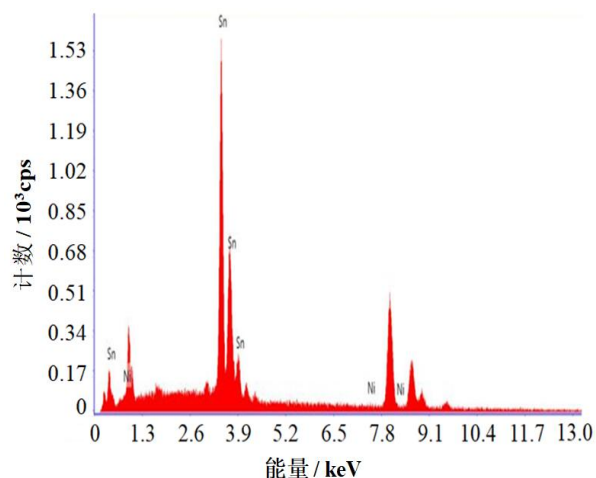


图2 -0.7 V 时所得镀层能谱结果

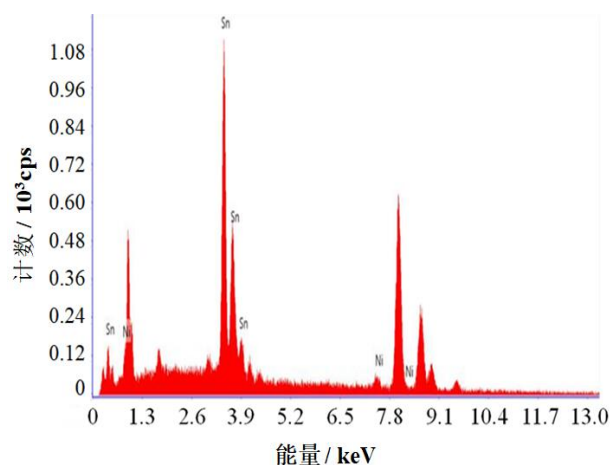


图3 -1.3 V 时所得镀层能谱结果

硫脲与金属离子形成中间态表面络合物并起着电子桥的作用, 有利于加速阴极的还原过程^[13]。

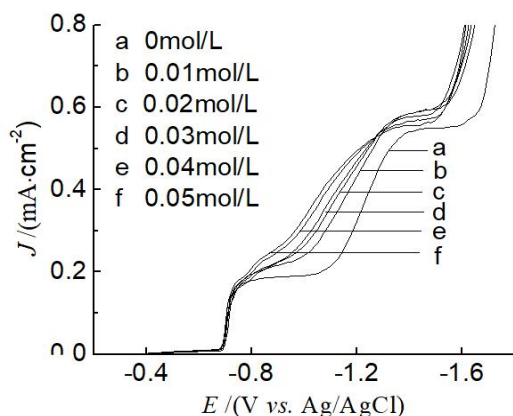


图4 硫脲对Sn-Ni合金极化曲线的影响

2.2 硫脲作用下Sn-Ni合金的循环伏安行为

图5为硫脲对电沉积Sn-Ni合金循环伏安曲线的影响。负向扫描至-0.7 V时,循环伏安曲线出现沉积峰C1,扫描至-1.3 V时出现沉积峰C2,结合图1可知,C1峰为Sn的沉积峰,C2峰为Sn-Ni的共沉积峰。正向扫描至-0.6 V和-0.1 V时,出现氧化峰A1和A2。由图5可知,沉积峰C1,C2的位置和溶出峰A1,A2的位置明显偏离,说明Sn-Ni合金的沉积和溶出是不可逆的^[14]。加入硫脲以后,C1峰略有负移,C2峰逐渐正移,说明硫脲对Sn的沉积有一定的极化作用,而对Sn-Ni的共沉积有去极化作用。这可能是由两方面因素共同决定的,一方面硫脲吸附在活性形核位点,阻碍金属离子沉积,增大极化^[15],另一方面硫脲在电极表面是电化学特性吸附,形成电子桥效应,加速金属离子的沉积,减弱极化^[16-17]。在-0.7 V时,Sn在玻碳电极表面沉积,此时玻碳电极表面尚未被金属沉积层完全覆盖,硫脲的吸附量很少,故阻碍作用显著;在-1.3 V时,玻碳电极表面被金属镀层完全覆盖,硫脲在金属镀层上大量吸附,电子桥作用显著,总体体现去极化作用,C2峰正移^[13]。

2.3 硫脲作用下Sn-Ni合金的交流阻抗行为

图6为电位-1.2 V时,硫脲对电沉积Sn-Ni合金交流阻抗谱的影响。 R_L 、 C_{dl} 、 R_{ct} 、 C_{ad} 、 R_{ad} 和 W 分别为溶液电阻、双电层电容、电荷转移电阻、吸附电容、吸附电阻和Warburg阻抗。由图6可知,不同硫脲浓度下Sn-Ni合金在玻碳电极上的交流阻抗谱的Nyquist图在高频端为一个容抗弧,说明此时只有电荷转移引起的反应电阻 R_{ct} 和双电层充电电容 C_{dl} ,

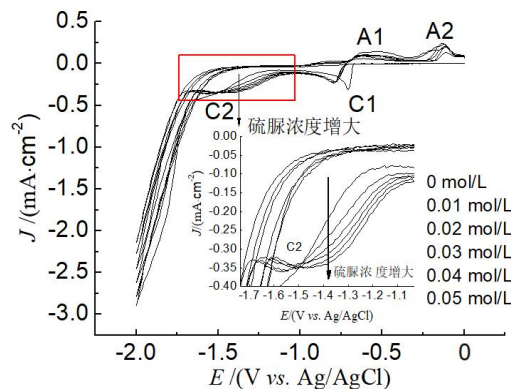


图5 硫脲对电沉积Sn-Ni合金循环伏安曲线的影响

相当于暂态条件,浓差极化可以忽略。低频端曲线为一条倾斜接近45度的Warburg阻抗的直线,显示出扩散控制的特征^[18],表明在-1.2 V时,Sn-Ni合金的沉积受电化学极化和浓差极化混合控制。

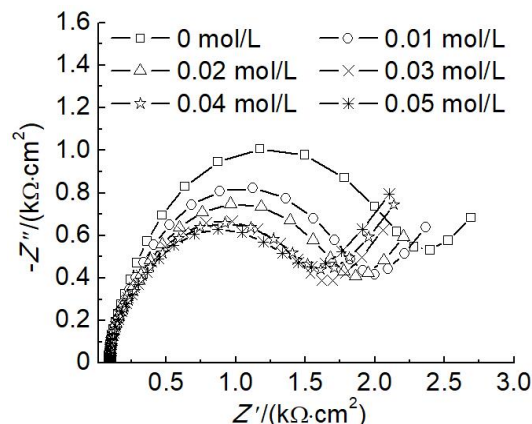


图6 硫脲对电沉积Sn-Ni合金交流阻抗谱的影响

由Zsimpwin软件对图6交流阻抗谱进行拟合,采用的等效电路如图7所示。表1为等效电路各元器件拟合参数值。由表1可知,随着硫脲浓度的增大,电荷转移电阻 R_{ct} 值由794.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小至645.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,表明电子转移过程阻力降低,有利于金属离子的还原。吸附电阻 R_{ad} 由1246 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小至661.9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,表明增大硫脲浓度有利于金属离子在电极表面的吸附,进而有利于金属离子的还原。

2.4 硫脲作用下Sn-Ni合金的电位阶跃行为

图8为从开路电位阶跃至-1.2 V,硫脲对电沉积Sn-Ni合金 $I-t$ 曲线的影响。由图8可知, $I-t$ 曲线开始阶段,由于双电层充电导致电流急剧上升后下降,随后发生电结晶形核,电流再次上升后下降,最后逐渐趋于平稳。由图8可以看出,随着硫脲浓度

表 1 等效电路元器件值

$C(\text{TU})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_L/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	C_{dl}/F	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	C_{ad}/F	$R_{ad}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Warburg $Y_o/(\text{S}\cdot\text{sec}^{0.5})$
0	89.2	7.0×10^{-6}	794.7	7.4×10^{-6}	1246.0	1.1×10^{-3}
10	90.2	4.9×10^{-6}	791.5	6.6×10^{-6}	979.2	1.1×10^{-3}
20	93.3	5.9×10^{-6}	727.6	1.1×10^{-6}	805.7	1.2×10^{-3}
30	92.3	5.6×10^{-6}	695.4	9.6×10^{-6}	721.4	1.1×10^{-3}
40	94.4	5.7×10^{-6}	660.0	1.0×10^{-5}	712.3	0.9×10^{-3}
50	92.2	6.2×10^{-6}	645.7	1.1×10^{-5}	661.9	0.9×10^{-3}

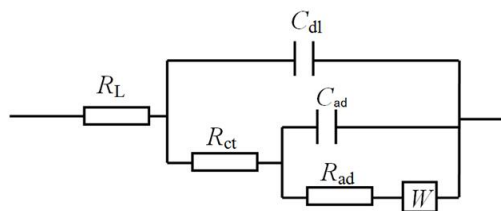
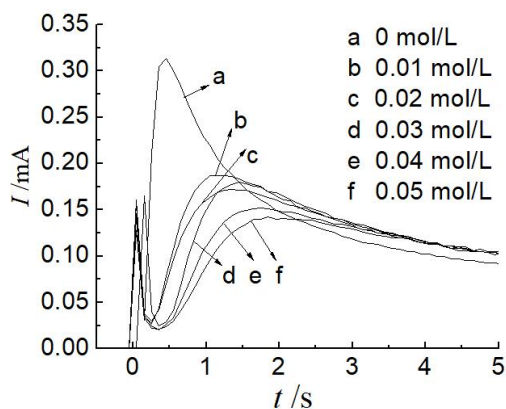


图 7 交流阻抗谱等效电路图

的增大,峰电流 I_m 减小,其对应的 t_m 值也呈现增大趋势,说明硫脲浓度的增大会导致最大形核速率减慢,形核诱导时间增加^[19]。

图 9 为硫脲对 Sn-Ni 合金电沉积无因次曲线的影响。由图 9 可知,不同硫脲浓度下的无因次曲线均与理论连续形核曲线更为靠近,表明 Sn-Ni 合金电沉积遵循三维方向上连续成核机制,加入硫脲不改变其形核机制。

图 8 硫脲对 Sn-Ni 合金电沉积 $I-t$ 曲线的影响

3 结论

(1)极化曲线分析表明,在实验浓度范围内,随着硫脲浓度的增大,Sn-Ni 合金共沉积电位正移,去极化作用增强。

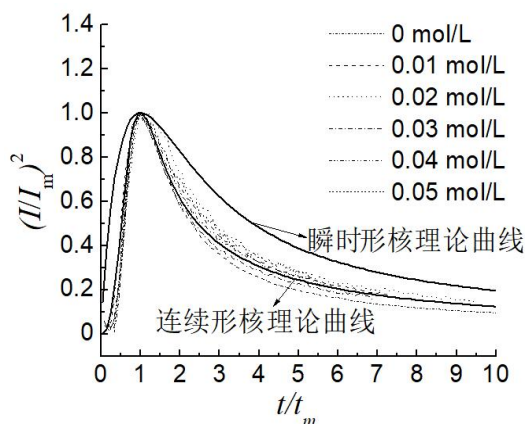


图 9 硫脲对 Sn-Ni 合金电沉积无因次曲线的影响

(2)循环伏安曲线分析表明,Sn-Ni 合金电沉积过程是一个不可逆的过程。

(3)电化学阻抗谱分析表明,电位为 -1.2 V 时,随着硫脲浓度的增大,Sn-Ni 合金电沉积电荷转移电阻和吸附电阻均减小,有利于金属离子沉积。

(4)电位阶跃曲线分析表明,Sn-Ni 合金电结晶过程遵循连续成核机制,加入硫脲不改变 Sn-Ni 合金的电结晶形核机制。

参考文献

- [1] 陈文亮. 高装饰性锡镍合金电镀工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 1989(2): 4-11.
- [2] Jiménez H, Gil L, Staia M H, et al. Effect of deposition parameters on adhesion, hardness and wear resistance of Sn-Ni electrolytic coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2072-2079.
- [3] 姜鹏, 陈阵, 何素琼. 柠檬酸盐体系电镀稀土 Sn-Ni 合金[J]. 金属制品, 2010, 36(3): 26-30.
- [4] 高宁宁, 程瑾宁, 李宁. 硫脲在电镀和化学镀中的应用[J]. 材料保护, 2008, 41(12): 50-53+90.
- [5] 郭炳焜, 周荣兴, 曹再珍. 酸性光亮镀锌阴极极化曲

- 线研究[J]. 电镀与精饰, 1985(3): 14-19.
- [6] Nikolić N D, Novaković G, Rakočević Z, et al. Comparative reflection and structural analyses of copper and zinc coatings electrodeposited from acid sulfate solutions with and without additives[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(2-3): 188-194.
- [7] Suarez D F, Olson F A. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22(11): 1002-1010.
- [8] Tantavichet N, Pritzker M D. Effect of plating mode, thiourea and chloride on the morphology of copper deposits produced in acidic sulphate solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(9): 1849-1861.
- [9] Kao Y L, Tu G C, Huang C A, et al. The annealing behavior of copper deposit electroplated in sulfuric acid bath with various concentrations of thiourea[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 382(1): 104-111.
- [10] Kang M S, Kim S K, Kim J J. A novel process to control the surface roughness and resistivity of electroplated Cu using thiourea[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(11): 8107-8109.
- [11] Muresan L, Varvara S, Maurin G, et al. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54(2-3): 161-169.
- [12] Ke B, Hoekstra J J, Sison B C, et al. Role of Thiourea in the Electrodeposition of Copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1959, 106(5): 382-388.
- [13] 胡光辉, 吴辉煌, 杨防祖, 等. 硫脲对镍电沉积的作用[J]. 电化学, 2004, 10(1): 94-97.
- [14] 李俊华, 邝代治, 冯泳兰, 等. 有机添加剂作用下锌镍合金电沉积机理[J]. 化学试剂, 2011, 33(2): 152-156.
- [15] 许姣姣, 司云森. 硫脲对电沉积纳米晶镍的影响[J]. 云南化工, 2007(02): 17-19.
- [16] 吴水清. 硫脲在电镀溶液中的化学效应[J]. 电镀与涂饰, 1991(2): 45-51.
- [17] 董云会, 邹爱红, 赵云霞. 硫脲及其衍生物对铜阴极电沉积影响的电化学研究[J]. 电化学, 1999(3): 342-345+347.
- [18] 钟琴, 辜敏, 李强. 添加剂 3-巯基-1-丙烷磺酸钠对铜电沉积影响的研究[J]. 化学学报, 2010, 68(17): 1707-1712.
- [19] 胡炜, 谭澄宇, 崔航, 等. Sn-Cu 合金的电沉积行为及添加剂的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 1006-1012.