

研究简报 ·

# 硫脲及其衍生物对铜阴极电沉积影响的电化学研究

董云会\* 邹爱红 赵云霞

(淄博学院材料系 淄博 255200)

铜的电解精炼中硫脲是一种重要的有机添加剂,它对铜阴极电沉积质量的影响已早有报道<sup>[1,4]</sup>,但硫脲及其衍生物对铜阴极电沉积过程的影响尚未见报道.为此,我们采用线性电位扫描法、循环伏安法、XRD 测试技术,研究了在铜电解液中分别添加硫脲、丙烯基硫脲或苯基硫脲等,对阴极铜沉积过程及其电化学参数  $i_0$ ,  $n$ ,  $I_d$  产生的影响,实验采用的电解温度及铜、酸含量均以电解铜实际生产的条件给定.

## 1 实验

采用三电极体系,阴、阳极均由含铜 99.98% 的纯铜片制备,面积  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ,参比电极为饱和硫酸亚汞电极.电解前用 1~4 号金相砂纸将电极表面磨光,侧背面用树脂涂封,并用丙酮和稀硫酸先后浸泡数分钟,除去电极表面的油渍和氧化物,电解温度  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,稳态极化扫描速度  $5 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ,循环伏安扫描速度  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描电势范围  $-1.7 \sim +1.9 \text{ V}$ .

电解制样的电流密度为  $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,电解液更换速度为 1 槽/3 h,电解时间为 48 h.

主要仪器: PINE 仪器公司生产 RDF4 型恒电位仪 DCG-2 型多功能程序给定器

日本理学株式会社生产 D/max-rB 型 X 射线衍射仪 3033 型 X-Y 函数记录仪

电解液组成:  $\text{CuSO}_4: 165 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4: 180 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 添加剂根据实验所需浓度加入,所用试剂均为分析纯,溶液用全石英二次蒸馏水配制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性电位扫描法

根据阴极极化曲线类型及稳态数据分析判明,当硫脲或其衍生物存在时,铜的阴极沉积电化学反应(超电势大于  $40 \text{ mV}$ )处于混合控制区,反应符合扩散和电化学联合控制的动力学方程式<sup>[5]</sup>:

本文 1998-10-08 收到,1998-12-15 收到修改稿

\* 通讯联系人

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d \cdot I_c}{I_d - I_c}$$

$\eta_c$ : 阴极过电势,  $i_0$ : 交换电流密度,  $I_d$ : 极限电流密度,  $n$ : 反应电子数  
: 传递系数

如上式,  $\eta_c \sim \ln \frac{I_d \cdot I_c}{I_d - I_c}$  应呈线性关系

为了对实际生产具有一定的指导意义, 试验所用的电解液硫酸铜浓度较高, 通过变化扫描速率法测试证明, 在过电势低于 130 mV 时, 电化学系统接近稳态; 当过电势高于 130 mV 时, 电极表面形态改变较大, 电化学系统的稳态受到破坏. 因此, 我们在较低过电势 (不超过 130 mV) 下进行测定, 测试数据根据联合控制方程, 利用最小二乘法进行曲线拟合, 得到了各种条件下的  $I_d$ ,  $i_0$ ,  $n$  值, 见表 1.

表 1 电解液中含不同添加剂时铜沉积反应的电化学参数

Tab. 1 The electrochemical parameters of the copper deposition reaction in the electrolyte with various additive

添加剂	$C/\text{mg L}^{-1}$	$I_d/\text{A cm}^{-2}$	$an$	$i_0/\text{A cm}^{-2}$
硫脲	0.5	1 230	1.00	125
	1	1340	1.01	130
	2	1358	1.00	104
	3	1289	1.00	87.5
	5	1267	1.00	84.6
	6	1198	1.00	85.3
	8	1152	1.00	74
	10	970	1.05	61.5
	20	582	1.57	19.4
	50	225	1.61	11.5
苯基硫脲	1	1378	0.982	76.0
	5	1372	0.996	110
	10	1342	1.00	106
丙烯基硫脲	1	1225	1.00	117
	3	1244	1.00	134
	5	1216	1.01	128
	10	1186	1.01	126
不含添加剂	0	1159	1.02	64.2

由表 1 可知: 低浓度 (小于  $8 \text{ mg L}^{-1}$ ) 硫脲, 对铜阴极沉积起去极化作用; 而浓度大于  $10 \text{ mg L}^{-1}$  时具有明显的极化作用. 这说明硫脲在低浓度时, 对铜沉积过程起促进作用 (增大铜沉积反应速率常数), 而高浓度时对铜沉积过程起抑制作用 (减少铜沉积反应速率常数). 且随硫

脲浓度增加,极限电流密度、交换电流密度都逐渐减小.在硫脲浓度小于  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $n$  值基本接近 1;而硫脲浓度高于  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $n$  值发生变化,根据上述结论及图 1 所示,我们认为:硫脲浓度大于  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  还原反应机理已发生变化.

由表 1 还可看出,在本实验条件下,丙烯基硫脲和苯基硫脲在各种浓度下都起去极化作用,其  $i_0$  值都比不含上述添加剂时的大.这说明丙烯基硫脲和苯基硫脲的存在,均可增大铜沉积反应的速率,对铜电沉积过程有促进作用,但不改变铜沉积反应机理.

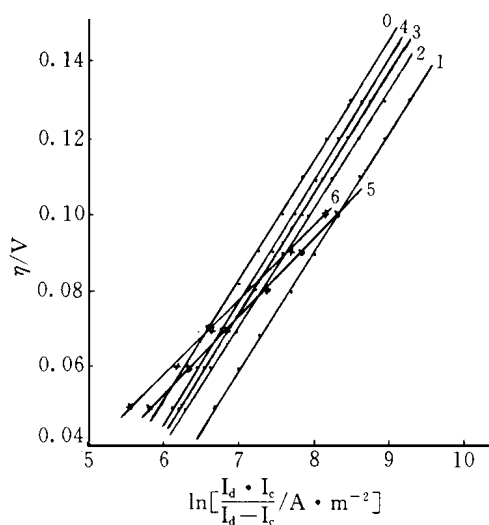


图 1 铜阴极电沉积电解液中硫脲浓度对  $\eta_c \sim \ln \frac{I_d \cdot I_c}{I_d - I_c}$  关系的影响

Fig. 1 The influence of concentration of thiourea on the  $\eta_c \sim \ln \frac{I_d \cdot I_c}{I_d - I_c}$  relationship cathodic electrodeposition of copper  
 $C_{\text{TU}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ : 0) 0, 1) 1, 2) 3, 3) 5, 4) 10, 5) 20, 6) 50

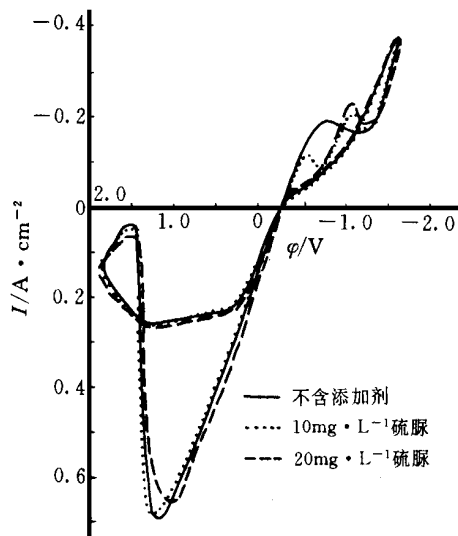


图 2 电解液中含硫脲时的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic Voltammety spectrum of the electrolyte with thiourea

$C_{\text{TU}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ : 0 (—), 10 (...), 20 (----)

## 2.2 循环伏安法

图 2 示出电解液中含不同浓度硫脲时的循环伏安图(每次实验均更换新鲜电极及电解液).

当电解液中硫脲浓度低于  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,阴极的峰形、峰电流及峰电势 ( $-0.78 \text{ V}$ ) 与不含添加剂时的相近(图中只画出不含添加剂时的曲线);当硫脲浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,阴极峰分裂为 2 个(峰电势分别为  $-0.51 \text{ V}$ ,  $-1.04 \text{ V}$ );当硫脲浓度为 20、50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,重新变为单一阴极峰(峰电势  $-1.04 \text{ V}$ ),但峰电量减少.产生上述变化的原因,主要由于硫脲易在铜电极表面吸附,当添加的硫脲浓度低时,电极表面生成  $\text{Cu}^{2+}$  - 硫脲络合物的量很少,电极表面主要发生

$\text{Cu}^{2+}$  的直接还原;硫脲浓度为  $10 \text{ mg L}^{-1}$  时,生成络合物的量较多,因而电极表面的还原形式有两种,即  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  - 硫脲络合物,所以循环伏安图中出现两个阴极峰;硫脲浓度  $20 \text{ mg L}^{-1}$  时,电极表面的主要还原形式为  $\text{Cu}^{2+}$  - 硫脲络合物,故只出现一个还原电势较负的阴极峰,如上所述,我们认为,在硫脲浓度较低时(小于  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ),硫脲的存在不改变铜沉积反应机理;但硫脲浓度大于  $10 \text{ mg L}^{-1}$  时,引起铜沉积反应机理的改变。

实验还发现,添加各种浓度的丙烯基硫脲和苯基硫脲,其阴极扫描峰与不含添加剂时相近(图略),没有引起铜沉积反应机理的改变。

### 2.3 硫脲作为添加剂时铜沉积层的 XRD 测试

图3示出,电解液含不同浓度硫脲时得到的铜阴极沉积层(连续电解 48 h)的 XRD 图,有关测试结果列于表2。

表2 电解液含硫脲时铜阴极沉积层的 XRD 测试结果

Tab. 2 XRD results of the copper deposition layer in the electrolyte with thiourea

硫脲/ $\text{mg L}^{-1}$	晶面指数	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
0 (不含添加剂)	衍射角( $2\theta$ )	43.2	50.32	74.02	89.84	× ×	× ×	136.44	144.66
	$I/I_0$	1	1	100	1	× ×	× ×	3	1
	织构系数	0.93	0.93	93.46	0.93	0	0	2.80	0.93
2	衍射角( $2\theta$ )	43.22	50.34	74.04	89.84	× ×	× ×	136.46	144.66
	$I/I_0$	1	1	100	1	× ×	× ×	3	1
	织构系数	0.93	0.93	93.46	0.93	0	0	2.80	0.93
5	衍射角( $2\theta$ )	43.26	50.38	74.00	89.82	95.24	117.08	136.4	144.64
	$I/I_0$	5	2	100	2	1	1	2	1
	织构系数	4.38	1.75	87.82	1.75	0.88	0.88	1.75	0.88
10	衍射角( $2\theta$ )	43.18	50.3	73.98	89.8	95.02	116.8	136.4	144.62
	$I/I_0$	24	6	100	22	3	2	5	3
	织构系数	14.55	3.64	60.61	13.33	1.82	1.21	3.03	1.82
20	衍射角( $2\theta$ )	43.18	50.32	74.00	89.82	95.04	116.84	136.42	144.66
	$I/I_0$	100	42	83	60	10	7	24	11
	织构系数	29.67	12.46	24.63	17.80	2.97	2.08	7.12	3.26
50	衍射角( $2\theta$ )	43.22	50.36	74.02	89.84	95.06	116.82	136.42	144.64
	$I/I_0$	100	49	32	34	15	10	22	19
	织构系数	35.59	17.44	11.39	12.08	5.34	3.56	7.83	6.76

(织构系数 =  $[I/I_0]/[I/I_0] \times 100\%$ )<sup>[6]</sup>

由图3及表2数据可知,电解液中硫脲浓度小于  $10 \text{ mg L}^{-1}$  时,铜的阴极沉积过程有利于(220)晶面择优取向;硫脲浓度为  $10 \text{ mg L}^{-1}$  时,(220)晶面生长受到较强抑制,而促进其它晶面的共同生长;硫脲浓度大于  $20 \text{ mg L}^{-1}$  时,(111)晶面的织构系数迅速增大,并成为择优取

per deposition reaction is not changed. XRD results indicate with increasing thiourea concentration the predominant orientation of copper deposition from (220) to (111).

**Key words** Thiourea , Derivate , Copper deposition , Mechanism , Texture

## References

- 1 Afifi S E, Elsayed A A. Additive Behavior in copper Electrowinning. *J. Metals*, 1987, 12, 38 ~ 40
- 2 Brown G M, Hope G A. SERS study of the interaction of thiourea with a copper electrode in sulphuric acid solution. *J. Appl. Electroanal. Chem.*, 1995, 380, 161 ~ 166
- 3 COFRE P, BUSTOS A. Voltammetric behaviour of the copper(II)-thiourea system in sulphuric acid medium at platinum and glassy carbon electrodes. *J. Appl. Electrochem*, 1994, 24, 564 ~ 568
- 4 Andersen T N, Pitt C H, Nodulation of electrodeposited copper due to suspended particulate. *J. Appl. Electrochem.*, 1982, 13, 429 ~ 438
- 5 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1976
- 6 杨防祖, 许家园等. 添加剂的吸附行为极其对 Ni 沉积层性能的影响. *物理化学学报*, 1995, 11 (2): 223 ~ 227