

(14) 1179-1182

利用 XPS 及电化学方法研究电镀 Cr 添加剂的作用机理*

关山 张琦 胡如南

(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

摘要 利用阴极极化曲线、电化学交流阻抗图谱、微分电容曲线对含有机物的镀 Cr 添加剂进行了研究。提出了添加剂在阴极表面形成一种 $(R(OH)_n \cdot CrOH \cdot CrO_4 + Cr(OH)_3 \cdot CrOH \cdot CrO_4)$ (R 代表有机物) 荷正电的混合阴极胶体膜, 较好地解释了添加剂对阴极析 Cr 的去极化作用, 以及溶液反应电阻增高、微分电容下降、析氢电流降低等现象。通过对镀层进行表层及深层的 XPS 分析, 证实了上述假设。

关键词 电沉积, Cr, 阴极胶体膜

中图分类号 TG174.42

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)11-1179-04

电化学方法 XPS 添加剂 作用机理

STUDY ON MECHANISM OF ADDITIVES FOR CHROMIUM ELECTRODEPOSITION BY XPS AND ELECTROCHEMICAL METHODS

作用机理
70153.11

GUAN Shan, ZHANG Qi, HU Runan

Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Qi, professor, Tel: (010)82317103, E-mail: zhangqi304302@sina.com

Manuscript received 2000-01-28, in revised form 2000-05-18

ABSTRACT The mechanism of organic additives for chromium electrodeposition was studied by using the cathode polarization curves, EIS, differential capacitance curves. A suggestion of the formation of a kind of new cathode film, $(R(OH)_n \cdot CrOH \cdot CrO_4 + Cr(OH)_3 \cdot CrOH \cdot CrO_4)$, was put forward and used successfully to explain some phenomena such as the depolarization effect of additives, the increase of reaction resistance, the decrease of differential capacitance and so on. This hypothesis has been confirmed by the XPS analysis of chromium depositions.

KEY WORDS electrodeposition, chromium, cathode film

长期以来, 电沉积 Cr 一直以无机阴离子或稀土阳离子为添加剂, 因为人们认为在氧化性很强的铬酸以及高电流的作用下, 有机物是不会稳定存在的。但 Seyb^[1] 首先提出使用卤代有机酸, 特别是卤代有机二酸, 如溴代丁二酸、溴代丙二酸等, 可以提高镀液的分散及覆盖能力, 据称此电解液即使在高温、高电流密度下电解, 有机物也不会被氧化。随着研究的进一步深入, 人们发现有机物可以起到改善镀 Cr 溶液及镀层性能的作用。例如 Chessin 和 Newby^[2] 在含氟化物的镀 Cr 液中, 加入最高量为 32 g/L 的卤代二酸, 使镀液获得了好的分散及覆盖能力。有机化合物的加入, 可以提高阴极电流效率。Chessin 等人^[3] 采用有机磺酸为添加剂, 可以在高的电流效率 (大于 22%) 下获得结合力良好的光亮镀层, 并避免了低电流腐蚀问

题, 添加的有机磺酸中所含的 S 与 C 之间的比率要求为 $(S/C) \geq 1/3$, 例如甲基磺酸、乙基磺酸、二甲基磺酸等, 加入量为 1—18 g/L。Baranyi^[4] 提出, 适当的氨基乙酸、氨基丙酸等, 可以提高阴极电流效率。如在 CrO_3 200 g/L, H_2SO_4 2 g/L 的镀液中加入 2.5 g/L 的氨基乙酸, 40 ℃ 下电镀 2 h, 阴极电流效率可达 21.45%。

已有工作表明, 含有机添加剂的镀液所得镀层一般硬度较高, Laitinen^[5] 在含甲醛、甲酸或乙二醛镀液中, 得到的镀层硬度为 HV 950—1000, 经 600 ℃ 热处理 1 h, 可达 HV 1600—1800, 并且镀层耐盐酸的腐蚀能力是普通 Cr 镀层的 3 倍。

北京航空航天大学开发的 BHCr1 高效镀 Cr 工艺, 以适当含氮有机杂环化合物与无机盐合用, 起到了改善镀液与镀层性能的目的, 电流效率可达 26% 以上 ($50 A/dm^2$), 镀液的分散及覆盖能力明显提高, 镀层显微硬度可达 HV 1200, 并且其镀层表面每厘米有 400—

* 收到初稿日期: 2000-01-28, 收到修改稿日期: 2000-05-18

作者简介: 关山, 男, 1974 年生, 满族, 博士生

600 条的显微裂纹,改善了镀层性能. 此项工艺已在生产中得到成功应用^[6].

金属 Cr 的电沉积机理一直是一个有争议的课题, 目前大多数人倾向于阴极胶体膜理论, 因为应用这一理论可以较好的解释 Cr 电沉积过程中的很多问题. 但关于有机添加剂的作用机理方面的研究比较少. 研究有机添加剂的作用机理, 有助于开发性能更优异的添加剂, 并且更好地认识电沉积金属 Cr 的复杂的机理, 因此有着极其重要的理论与实用价值. 本文报道利用电化学及 XPS 方法研究有机镀 Cr 添加剂对电沉积 Cr 阴极过程的作用机理.

1 实验方法

(1) 镀 Cr 阴极过程的析氢量采用容量法测定, 镀 Cr 的阴极电流效率采用 Cu Coulomb 计法测定. 试样选用面积为 0.785 cm^2 的 Cu 电极.

(2) 利用动电位扫描方法测试镀液的阴极极化曲线. 测量时分别以电解 Cu 电极 (面积为 1 cm^2)、饱和甘汞电极和 Pt 电极为研究电极, 参比电极和辅助电极. 在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 时用 HDV-7 型恒电位仪及 DCG-2 型信号发生器 (扫描速度为 0.6 mV/s) 测定.

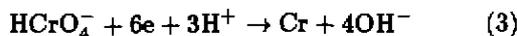
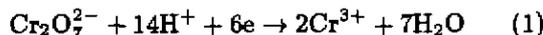
(3) 用时域法对镀 Cr 溶液 (标准镀 Cr 溶液加 BHCr1 添加剂 20 mL/L) 进行电化学交流阻抗图谱 EIS 的测试. 用滴汞电极及 DD-1 电镀参数综合测试仪测量微分电容曲线. 其溶液组成为 H_2SO_4 2.5 g/L + 添加剂 20 mL/L , 工作温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

(4) XPS(X 射线光电子能谱) 在 MICROLAB-MK II 电子能谱仪上进行. 工作条件: X 射线源为 Mg K_{α} , 电压为 15 kV , 真空度 $<10^{-7} \text{ Pa}$, 离子源为 Ar^+ .

2 实验结果与讨论

2.1 添加剂对阴极过程电流在各反应之间分配的影响

镀 Cr 反应的阴极过程由以下三个反应组成



由于阴极反应总电流为以上三个反应电流之和. 实验中, 可以分别用容量法和 Cu Coulomb 计法测出反应 (2) 及反应 (3) 所占阴极反应总电流的比例. 进而可以求出反应 (1) 所占的电流比例. 结果表明: 镀液加入添加剂 20 mL/L 后, 反应 (2), 即析氢反应所占的电流比例降低; 反应 (1), 即六价 Cr 不完全还原反应所占的电流比例基本不变; 反应 (3) 即六价 Cr 还原的电流效率明显提高 (见图 1a 和 b).

2.2 添加剂对镀 Cr 阴极极化曲线的影响

从电沉积 Cr 的阴极极化曲线 (见图 2) 可以得到金属 Cr 的析出电位、氢气的析出电位等. 从图 2 可以看

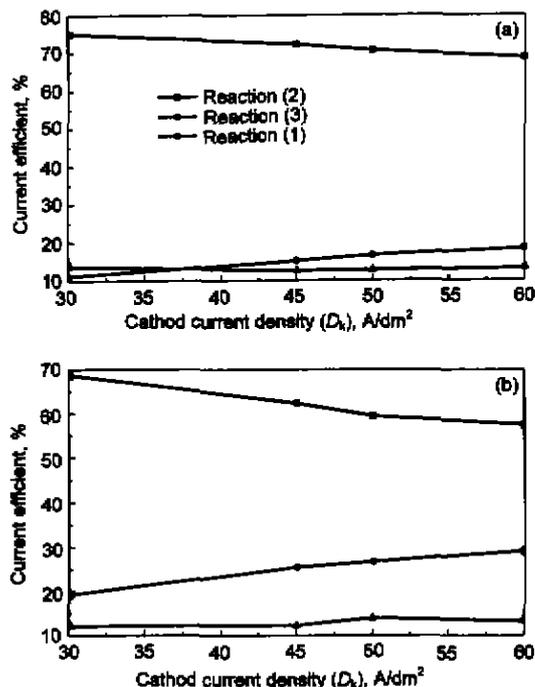


图 1 添加剂对阴极各反应电流分配的影响

Fig.1 The effect of BHCr1 additive on the distribution of cathodic current

(a) without additive (b) with additive 20 mL/L

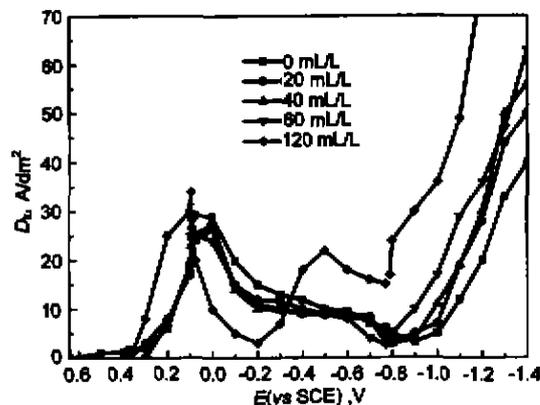


图 2 添加剂含量对电沉积 Cr 阴极极化曲线的影响

Fig.2 The effect of additive content on the cathode polarization curves

出: 当加入的添加剂量小于 120 mL/L , 镀液的阴极极化曲线形状并没有发生明显的变化, 但 Cu 电极的稳定电位明显负移, 这说明添加剂对于电极表面有一定的活化作用. Cr 的析出电位约为 -0.80 V (vs SCE) 左右. 随着添加剂量的增高, 阴极极化曲线的第一个峰值 (反应 (1) + 反应 (2)) 逐渐下降, 并且金属 Cr 的析出电位略有正移, 这说明有机添加剂的加入起到了抑制析氢的作用. 使氢气析出电流明显降低, 并使 Cr 析出的过电位降低很多. 当添加剂含量增至 120 mL/L 后, 阴极极化曲线的形状变化

明显, 出现一个新的电流峰值, 这说明发生了新的阴极反应. 同时镀层变黑、变灰, 这可能是因为添加剂同时具有成膜和溶膜的作用, 含量过高时, 对电极表面阴极胶体膜的溶解作用过强, 不能达到 Cr 的正常沉积过电位所致.

2.3 添加剂对镀液电化学交流阻抗图谱 (EIS) 及微分电容的影响

测定含有及不含添加剂的镀 Cr 溶液的 EIS 及微分电容曲线, 可以判断添加剂对电极表面双电层的影响, 从而获得添加剂对镀 Cr 阴极过程的作用机理的一些有用信息. EIS 的结果表明, 加入添加剂溶液的反应电阻 (97.96 Ω) 要高于未加添加剂溶液的反应电阻 (84.17 Ω). 这说明加入添加剂后阴极区附近的双电层发生了变化. 图 3 示出添加剂对电沉积 Cr 镀液微分电容 C_d 的影响曲线. 可以看出, 在电极电位 E 约为 -0.4 V (vs SCE) 到 -1.2 V (vs SCE) 的范围内, 加添加剂后整个微分电容曲线都有不同程度的下降, 这说明添加剂在阴极表面发生了吸附反应. 这种特性吸附集中表现在电极双电层结构的变化.

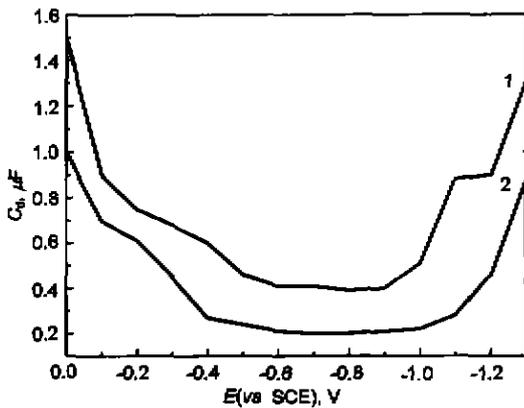


图 3 添加剂对电沉积 Cr 镀液微分电容的影响

Fig.3 The effect of additive on the differential capacitance (C_d) curves

Curve 1: without additive

Curve 2: with additive 20 mL/L

2.4 镀 Cr 层的 XPS 研究

利用 XPS(X 射线光电子能谱) 的方法可以获得关于镀层表面的元素组成、丰度以及元素的化学状态 (化合价) 等一些有用的信息, 通过与 Ar 离子溅射相结合, 还可以对镀层进行深度剖析, 获得镀层内部的重要信息 [7].

通过对 BHCr1 镀层的 XPS 分析发现, 镀层表面主要成分有 Cr, O 及少量的 C, S, Br 等元素, 溅射 10 min 后已测不到 S 元素 (见图 4). 其中金属 Cr 的结合能为 574.1 eV, 而结合能为 577.25 eV 的峰可能是六价 Cr 氧化物的混合物 (Cr_2O_3 , CrO_3), 不排除含有部分某种重铬酸混合物的可能. S 的 2p 值为 168.7 eV, 这和 SO_4^{2-} 中 S 的化合价一样. Br 的结合能为 75.15 eV, 介于 +5 与 +3 之间, 这可能是 Br 在阴极表面吸附后与铬酸形成

了某种重铬酸化合物. C 来自污染, 或者来自加入的有机添加剂. 为了验证上述各元素的分布, 对镀层进行 Ar⁺ 溅射, 溅射速度约为 2—3 nm/min (每溅射 10 min 收集一次信息, 共溅射 30 min). 结果表明, 镀层元素组成主要为 Cr, O, C 和 Br, 没有检测到 S, 金属 Cr 的结合能不变, O 含量趋于稳定, C 含量迅速减少后也趋于稳定 (见图 5), 这表明确实一部分有机碳来源于有机物的分解, 在镀层中形成夹杂. 镀层中的 Br 的结合能变为 75.55 eV, 为 Br⁵⁺ 的位能, 这与加入的溴酸盐中的 Br 的价态是一致的, 说明在表面确实存在 Br 与铬酸的某种化合物. 从图中可知, 在电沉积的开始阶段, Br 的夹带量略小于沉积的后期, 这一结果与有机碳的含量是一致的, 可能是随着反应的进行, 加入的有机添加剂在高电流、高温的条件影响下确实会发生部分分解, 导致镀层中有机物及 Br 的夹带增多. 但实际上, 这种分解是非常缓慢的, BHCr1 添加剂的补充量小于同类的产品, 因此可以认为是稳定存在的.

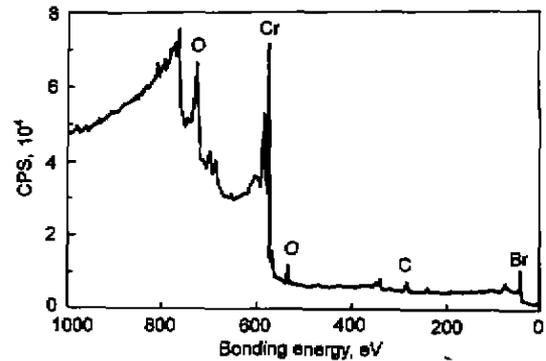


图 4 BHCr1 镀层的 XPS 图谱

Fig.4 XPS of BHCr1 deposit (sputtering time 10 min)

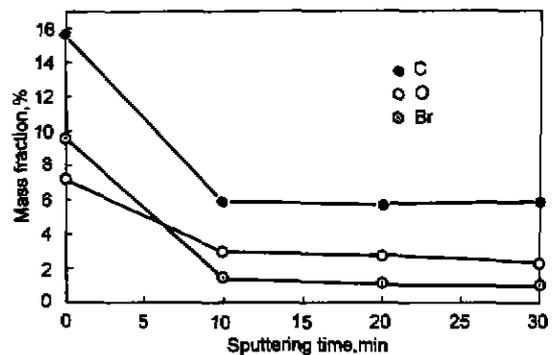


图 5 溅射时间与镀层元素质量分数的关系 (余量为 Cr)

Fig.5 Depth profiles of elements in deposit

2.5 讨论

从添加剂含量对阴极极化曲线的影响可知, 适量的添加剂可以降低阴极析 Cr 的过电位. 这说明所加入的添加

剂是 Cr 电沉积的阴极去极化剂, 可以减小 Cr 电沉积的反应能垒, 提高 Cr 电沉积的阴极电流效率. 同时添加剂还有明显的抑制析氢的作用. 因为极化曲线的第一个电流峰明显降低, 此峰主要由本文 2.1 节中反应 (1) 和反应 (2) 组成. 由图 1 的结果可知, 加入添加剂后, 析氢电流下降, 例如 $D_k=45 \text{ A/dm}^2$ 时, 阴极析氢的电流效率从 72.3% 降到 62.3%.

镀液反应电阻升高和微分电容的下降, 说明阴极区的双电层结构发生了变化. 在 Cr 电沉积的电位 ($E=-0.8 \text{ V}$ (vs SCE)) 附近, 加入添加剂后的微分电容比未加添加剂的微分电容 C_d 下降约 $0.4 \mu\text{F}$. 由于添加剂的量比较小, 溶液的介电常数不会发生很大变化. 镀 Cr 阴极反应的电流强度很大, Stern 模型对于此反应是适用的, 因此微分电容的下降主要是因为电极双电层的分散层变宽. 这可以用添加剂在电极表面发生特性吸附来解释. 有机物在阴极表面吸附, 并且改变了原来的碱式铬酸盐膜的阴极胶体膜结构, 它可能形成了一种有机物的复杂铬酸的碱式络合物, 并且与原有的荷正电的碱式铬酸铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{CrOH} \cdot \text{CrO}_4$) 形成了一种更复杂的荷正电的混合阴极胶体膜, 其形式可以表示为: $(R(\text{OH})_n \cdot \text{CrOH} \cdot \text{CrO}_4 + \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{CrOH} \cdot \text{CrO}_4)$ (R 代表有机物), 这种假设可以用来解释本文的实验现象.

由于混合膜的致密性要好于普通的阴极胶体膜, 膜电阻较高, 导致 EIS 中反应电阻增加. 荷正电的混合胶体膜在阴极发生特性吸附的直接结果表现为 φ_1 电位变正 (φ_1 电位是电极溶液界面双电层中紧密层两端的电位差, 严格讲是距离电极表面一个水化离子半径处的平均电位). 对于阴极过程来说^[8], φ_1 电位和阴极过电位 η_c 存在下列关系

$$\eta_c = K + \frac{z-a}{a} \varphi_1 + \frac{2RT}{aF} \ln i_c \quad (4)$$

式中 K 为常数, a 是多电子转移步骤氧化还原的传递系数, z 是离子的价数, R 是气体常数, F 为 Faraday 常数, T 是绝对温度, i_c 是阴极电流密度, 即阴极的电极反应速度. 对于阳离子在阴极还原, $\frac{z-a}{a} > 0$; 而对于阴离子在阴极还原, $\frac{z-a}{a} < 0$. 电沉积金属 Cr, 阴极的放电离子为 CrO_4^{2-} , 对于阴极析氢反应, 放电离子为 H^+ , 由式 (4) 可知, 如果假设电极反应速度 i_c 不变, φ_1 电位变正, 将使 CrO_4^{2-} 发生还原反应的过电位变小, 而 H^+ 放电的过电位变大. 这可以用来解释添加剂对阴极极化曲线的影响, 并解释了本文中添加剂的加入降低了析氢电流, 提高 Cr 电沉积阴极效率的原因.

另外, 这也可以用来解释添加剂提高镀液分散及覆盖能力的原因. 有机添加剂形成的混合阴极胶体膜在阴极表

面发生吸附, 由于膜荷正电, 在高电流密度的位置上 (即活性点), 吸附的添加剂多, 形成的膜厚度大. 而电流密度较低的位置, 添加剂吸附的量少, 形成的膜的厚度小. 膜厚处的反应阻力大, 发生电沉积时, 金属 Cr 的沉积较少. 因此使镀 Cr 的均镀能力得到提高 (比普通镀 Cr 提高 40% 左右).

混合阴极胶体膜还可以解释添加剂加入量增至 120 mL/L 后, 不能正常析 Cr 的原因. 因为加入的添加剂除了部分参与形成阴极胶体膜外, 游离的添加剂可能起到与硫酸类似的作用: 对阴极胶体膜有一定的溶解作用. 所以加入的添加剂量过多后, 由于添加剂的溶膜作用过强, 导致达不到 Cr 的析出电位, 不能正常沉积 Cr.

XPS 的结果表明, 有机添加剂在镀层中夹杂, 可能是以某种形式参与了电极反应, Br 元素在表面及内部价态的不同, 以及表面 Cr 结合能峰位的偏移, 都可能与形成了有机物的混合阴极胶体膜有关.

3 结论

(1) 通过对加入有机添加剂的镀 Cr 溶液进行电化学研究, 提出添加剂与重铬酸形成了如下的混合阴极胶体膜: $(R(\text{OH})_n \cdot \text{CrOH} \cdot \text{CrO}_4 + \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{CrOH} \cdot \text{CrO}_4)$. 可以较好地解释添加剂对阴极析 Cr 的去极化作用, 以及溶液反应电阻增高、微分电容下降和析氢电流降低等一些现象.

(2) 对镀层表面及深度的 XPS 分析可知, 有机物确实与重铬酸形成了某种有机化合物, 导致表面 Br 的结合能变小, 镀层中夹杂有 C, O, Br 等元素. 其中 C 和 Br 元素来自于有机物的部分分解, O 元素可能有一部分来源于溶液中溶解的 O_2 . 随着溅射深度的增加, 镀层的夹杂略有降低.

参考文献

- [1] Seyb E J Jr. *US Pat 3 505 183*, 1970
- [2] Chessin H, Newby K. *US Pat 4 206 019*, 1980
- [3] Chessin H, Newby K. *US Pat 4 588 481*, 1986
- [4] Baranyi A D. *US Pat 4 406 756*, 1983
- [5] Laitinen H A. *US Pat 4 690 795*, 1987
- [6] Guan S, Zhang Q, Hu R N. *Corros Sci Prot Technol*, 2000; in press
(关山, 张琦, 胡如南. 腐蚀科学与防护技术, 2000; 已接收)
- [7] Briggs D, Seah M P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Cincinnati: Gardner Publications Inc, 1983: 285
- [8] Bockris J O'M. *Modern Electrochemistry*. Vol.2, New York: Plenum Press, 1977: 340