

十二烷基硫酸钠 (SDS) 对铜电沉积行为的影响

刁术志, 王一雍, 金 辉, 刘香琳

(辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 在酸性硫酸盐体系中采用阴极扫描伏安和计时电流等电化学测试方法, 研究添加十二烷基硫酸钠 (SDS) 对铜电沉积过程的作用机理。结果表明: 铜的电结晶过程符合 Scharitker-Hill 三维成核/生长机制。SDS 的添加使沉积电位正移, 降低了阴极极化; SDS 浓度为 0.5 g/L 时, 在 -0.2~-0.28 V 的电位区铜的电结晶符合渐进成核, 成核弛豫时间延长, 形核速率降低。SDS 浓度为 1 g/L 时, SDS 结构由长链状转变为球状胶束, 在电位为 -0.2 V 时铜电结晶按渐进成核方式进行, 在 -0.23~-0.28 V 的电位区铜电结晶转化为瞬时成核, 成核弛豫时间减少, 形核速率加快。

关键词: 铜电沉积; 弛豫时间; 三维成核; 球状胶束

中图分类号: TF811

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2765-08

超细铜粉凭借其特殊的物理化学性能, 被广泛应用于航空航天、汽车、电气、电子材料、国防、机床等领域^[1]。铜粉的制备工艺主要有还原法、电解法、雾化法及机械研磨法等, 其中电解法由于成本低廉、污染小在工业上广泛应用^[2,3]。电解制备超细粉体过程中, 粉体粒径大小受电结晶过程控制, 金属的电结晶经历成核和生长 2 个过程, 成核的晶粒数目取决于过电位, 晶粒的长大与二维和三维生长过程密切相关, 晶体尺寸也是由成核与生长的竞争决定, 进而影响粉体性能^[4], 因此, 超细铜粉的电结晶过程一直是研究的热点。

Lou 等^[5]研究了亚铁氰化钾, 2, 2'-联吡啶对铜电沉积的作用, 结果表明 2 种目标特异性添加剂具有抑制生长的作用, 有利于获得精细的球形铜沉积产物。Nekouie 等^[6]研究了聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 对铜电沉积行为的影响, 结果表明, PVP 会与铜发生配位反应, 抑制铜的形核, 具有细化晶粒的效果。钟琴等^[7]研究了铜的电结晶初期行为, 结果表明, 添加剂 (MPS) 不改变 Cu 的电结晶成核机理, 成核数目随着 MPS 浓度的降低而减少, 同时晶粒大小也随之降低。以上研究虽然说明了添加剂对铜粉的影响, 也对阶跃信号 $I-t$ 进行了深入探讨, 但是, 成核过程的动力学过程尚不明确; 电沉积过程中添加剂与 Cu 发生反应并影响电沉积行为, 并且添加剂与 Cu^{2+} 可能发生复杂的离子反应, 无法直接检测。

本工作研究了十二烷基硫酸钠 (SDS)-硫酸体系中铜电结晶初期的共沉积行为, 并通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对铜粉的表面形貌和微观结构进行表征。采用红外光谱探究 Cu 电沉积过程中 SDS 的官能团变化, 推测反应机理。采用阴极线性扫描 (LSV)、计时电流 (CA) 等电化学测试方法记录 Cu 的电结晶行为。最后通过最优化算法拟合成核过程, 计算电化学反应中动力学参数, 解释了添加剂存在的条件下阴极表面铜的成核机理。

1 实 验

阳极采用 25 mm×25 mm×5 mm 的纯铜板 (有效面积 4 cm²), 阴极为 25 mm×25 mm×5 mm 的不锈钢板 (有效面积为 4 cm²)。沉积前用砂纸将纯铜板、不锈钢板打磨光滑, 然后置于无水乙醇中超声清洗 30 min, 再用去离子水清洗, 干燥后浸泡于 5% 的 H_2SO_4 溶液中进一步去除氧化层, 再用去离子水洗净后备用。

电沉积时采用 RDX 高频直流电源, 具体配方和工艺条件为: 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.05 mol/L, 硫酸 (H_2SO_4) 0.2 mol/L, 十二烷基硫酸钠 (SDS 分析纯), 电沉积过程中, pH=2.1, 电流密度为 0.2 A/cm², 极间距 40 mm。

电化学测试采用三电极体系, 25 mm×25 mm×5 mm 的不锈钢板为工作电极, 有效面积 4 cm², 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 电化

收稿日期: 2019-08-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51674141); 辽宁省教育厅专项计划 (2016TSPY02)

作者简介: 刁术志, 男, 1994 年生, 硕士生, 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5929559, E-mail: dl306401794@163.com

学测试与电沉积过程的溶液配方和工艺条件一致,线性伏安扫描电位范围为-0.5~0 V,扫描速率 50 mV/s,试验仪器为瑞士万通 Autolab 电化学工作站。

采用德国卡尔蔡司的 Zeiss-SIGMA HD 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察铜粉的表面形貌,并用搭载在扫描电镜上的德国 OXFORD-X-Max 50 mm² 型 X 射线能谱仪 (EDS) 测定铜粉的成分。采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪分析物相结构,辐射源 Cu K α ($\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.013°,间隔 5.1 s,扫描范围 (2θ) 10°~100°。

2 结果与分析

2.1 十二烷基硫酸钠浓度的影响

为改善铜纳米颗粒的粒径大小和团聚状况,将不同质量浓度的 SDS 分散剂引入还原体系,在不同质量浓度的 SDS 电解液中进行直流电沉积,通过公式 (1) 计算电流效率,得到铜的电沉积时间和电流效率的曲线,如图 1 所示。

$$\eta=(M/qIt)\times 100\% \quad (1)$$

其中, M 是铜粉质量; q 是电化学当量; I 是电流; t 是电解时间; η 是电流效率。

现有研究表明^[8],长分子链的 SDS 通过吸附在阴极表面,降低阴极的有效面积及溶液传质速率,从而使电流效率降低。然而,本研究发现,当 SDS 浓度增加到 1 g/L,电流效率增加明显。分析表明,此时长分子链的 SDS 逐渐形成球状胶束,反应原理如图 2 所示。

静电吸附在球状胶束上的铜更容易与阴极发生还原反应,使得电流效率增加。同时又可以观察到电流效率随时间增加显著下降,主要是因为随着时间的增

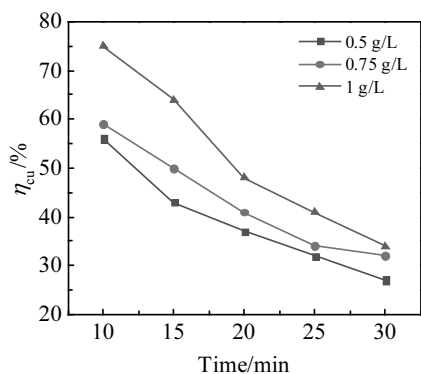


图 1 在不同质量浓度 SDS 的条件下电流效率与电沉积时间的关系

Fig.1 Relationship between current efficiency and electrodeposition time under different mass concentrations of SDS

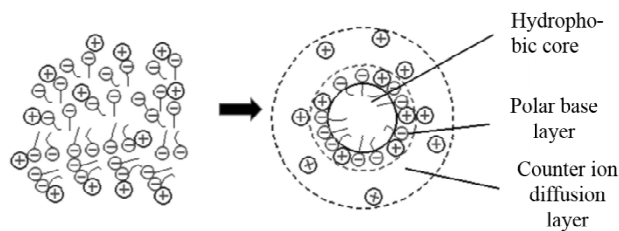


图 2 长分子链的 SDS 逐渐形成球状胶束的反应原理

Fig.2 Reaction principle of long-molecular-chain SDS gradually forming spherical micelles

加,吸附在不锈钢表面的铜粉无法完全收集,导致电流效率急速下降。

2.2 红外光谱测试 (IR)

电沉积前后十二烷基硫酸钠溶液的红外光谱如图 3 所示。在电沉积前,其主要有 2 个吸收峰,1095 cm⁻¹ 处显示出-S-的伸缩振动峰,1636 cm⁻¹ 处显示出-C-C-链的伸缩振动峰^[9]。电沉积后,由图 3b 的红外光谱可以观察到,1095 cm⁻¹ 处的振动带移到 1098 cm⁻¹ 处,表明铜离子和十二烷基硫酸钠之间相互作用发生了如图 4 所示的离子反应。

比较图 3b 和 3c 的红外光谱,1098 cm⁻¹ 处的振动带移到 1096 cm⁻¹ 处。表明球状胶束的 SDS 与铜离子的结合能力比链状弱^[10]。球状胶束上带有多个带负电的官能团,这些带负电的官能团之间会相互竞争铜离子,减弱了铜离子与官能团上的氧的结合能力。

2.3 线性扫描伏安测试 (LSV)

图 5a 和 5b 分别是不同 SDS 浓度条件下 H₂SO₄ 和 CuSO₄ 溶液的线性扫描伏安曲线,扫描速率 50 mV/s。由图 5a 可知,电流曲线出现 1 个峰值,研究表明^[11,12],H₂SO₄ 溶液中的电流密度变化与析氢反应有关,反应历程如下:



图 5a 中,在 H₂SO₄ 溶液中添加 SDS 之后的曲线变化说明电解液中的 SDS 参与了电极表面的电化学反应,并对电极表面氢的析出过程产生影响,但并没有引起新反应发生。加入 SDS 后,曲线表现出电流密度降低的趋势,可能的原因是电解液中 SDS 吸附在阴极表面,当氢离子在电极表面还原之后,阴极表面的 SDS 覆盖了电化学反应的活性位点,抑制了电化学反应的发生。在 SDS 浓度为 0.5 g/L 的硫酸溶液中所测得的电流密度比 SDS 浓度为 1 g/L 的硫酸溶液所测得的电流密度大,因为加入的 SDS 形成球状胶束时表面张力下降,增加了胶束在阴极表面的吸附,抑制还原反应的发生,使电流密度降低。

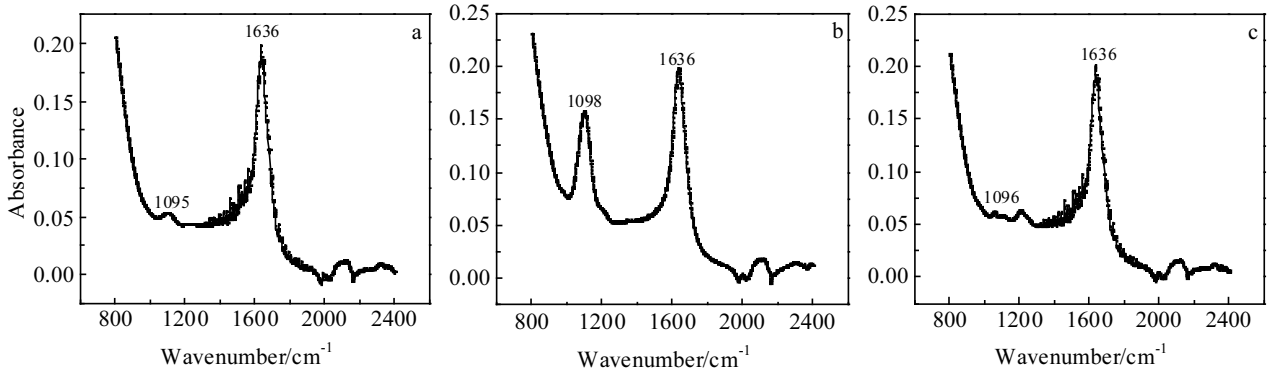


图 3 不同电解液的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of different electrolytes: (a) 0.5 g/L SDS, (b) CuSO₄-0.5 g/L SDS, and (c) CuSO₄-1 g/L SDS

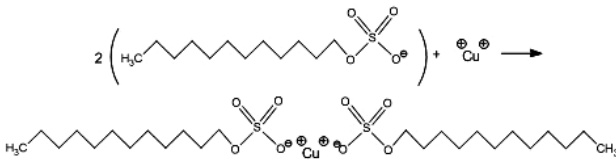


图 4 铜与 SDS 之间的相互作用机理

Fig.4 Interaction mechanism between Cu²⁺ and SDS

比较图 5b 中不同质量浓度 SDS 的硫酸铜电解液中铜的线性扫描曲线，在未加入 SDS 的电解液中，铜在阴极表面的沉积起始电位约在 -0.14 V，在添加 0.5 g/L SDS 的电解液中铜的沉积起始电位约在 -0.06 V，电解液中少量的 SDS（未形成胶束）添加使铜沉积起始电位正移，阴极极化减小。还原电势正移的原因可能是因为 pH>1.5 时，电解液中游离的 Na⁺和 Cu²⁺之间进行离子交换形成(C₁₂H₂₅-OSO₃)₂Cu²⁺（如图 4 所示），(C₁₂H₂₅-OSO₃)₂Cu²⁺中的烃链疏水，具有很强的从水相中逸出的倾向^[13,14]，增加了铜离子与阴极接触的机会，有利于阴极铜的还原。然而，在电位大于 -0.29 V 时，SDS 浓度为 0.5 g/L 的电解液中铜的阴极电流密度比未加入 SDS 电解液中铜的阴极电流密度小，这可能是因为电势增大时溶液的传质效果明显，而(C₁₂H₂₅-OSO₃)₂Cu²⁺的长分子链降低了溶液的传质，使阴极放电的离子数减少，导致电流密度降低。当 SDS 的浓度为 1 g/L（形成球形胶束）时，铜沉积的起始电位正移，阴极极化减少；电位大于 -0.3 V 时，在 SDS 浓度为 1 g/L 的电解液中铜的电流密度比未加入 SDS 电解液中铜的电流密度大，这可能是因为 SDS 浓度为 1 g/L 时，由于能量最低原则，溶液中的表面活性剂形成静电荷为正的球形胶团，通电后，球状胶团在电场的作

用下向阴极移动，其亲水基团吸附的 Cu²⁺得到电子，原位还原为单质铜，此时胶团静电荷为负^[15,16]。在粉末的形核、结晶过程中，同样遵循界面能量最低原则，在金属晶核表面形成球形的有机包覆层。因为包覆层带负电，阴极也带负电，在斥力的作用下粉末不吸附在阴极上导致电流密度增大。

2.4 计时电流研究

计时电流法是研究电结晶过程中成核模型的有效方法^[17]。图 6 为不同质量浓度 SDS 的硫酸铜电解液中

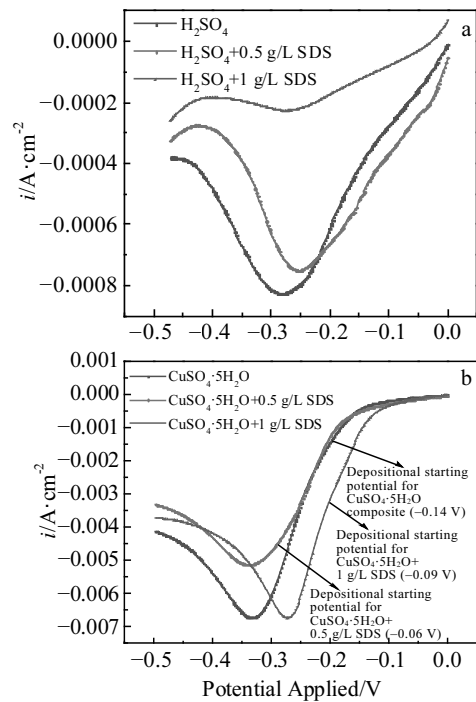


图 5 不同电解液的线性扫描伏安曲线

Fig.5 Linear sweep voltammetry curves of different electrolytes: (a) H₂SO₄ solution and (b) CuSO₄ electrodeposition solution

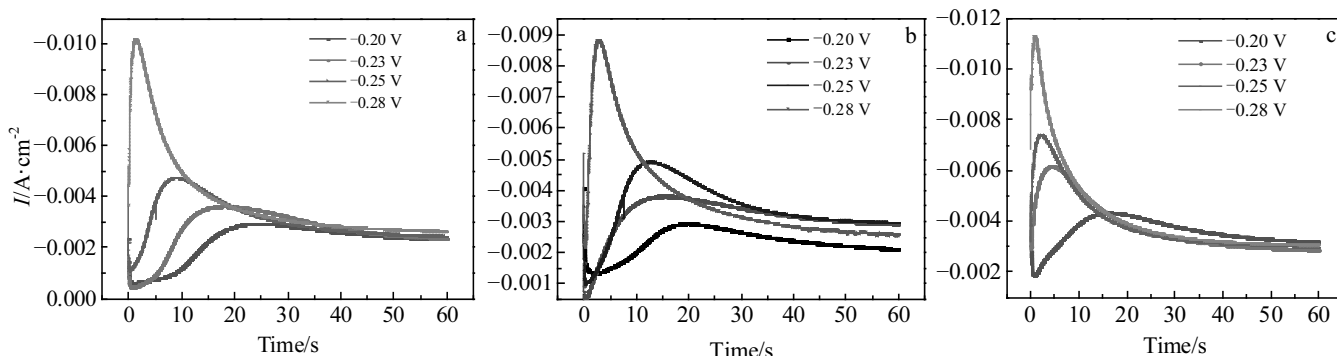


图 6 不锈钢电极上不同阶跃电位下电流-时间曲线

Fig.6 Current-time curves deposited at different step potentials on stainless steel electrodes: (a) CuSO₄ solution, (b) CuSO₄-0.5 g/L SDS, and (c) CuSO₄-1 g/L SDS

铜在不同阶跃电位下的计时电流曲线，阶跃电压范围 -0.2~ -0.28 V。

图 6 中的 *I-t* 曲线具有受扩散控制的三维成核特征^[17]。瞬变过程可分为 3 部分：第 1，由于双电层充电而导致电流迅速下降的近歇区；第 2，电流逐渐增大并达到最大值，这是典型的晶体成核和生长过程；第 3，电流的降低过程，此时的电流接近于线性扩散电流^[17,18]。

由图 6 不同质量浓度 SDS 的硫酸铜电解液中铜在不同阶跃电位下的电流-时间曲线可以看出，随着阶跃电位增大，峰值电流逐渐增大且峰值电流出现的时间变短，成核弛豫时间减少，成核速率提高，这是因为阶跃电位增大时，双电层充电时间减少，且电极表面的活性成核位点增多，利于电结晶成核。当施加相同阶跃电位时，随着 SDS 浓度的增加，铜的成核时间先增大后减小，形核速率先减小后增大，这种现象形成

的主要原因是当 SDS 为 0.5 g/L 时链状的 SDS 降低了阴极表面的活性位点能量，减少了电极表面的活性成核面积，阻碍了铜离子的还原以及析氢反应的发生，致使峰值电流降低。当 SDS 浓度增加到 1 g/L 时形成球状胶束，球状胶束具有促进铜形核的作用，加快了铜的形核速率。

为了对电结晶初期成核过程进行描述，对图 6 按式 (3) 瞬时成核和式 (4) 渐进成核进行处理，与 Scharifker-Hills 成核模型^[17]进行比较得到如图 7 所示的无因次 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线。

$$(I/I_m)^2 = \frac{1.9542}{(t/t_m)} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (3)$$

$$(I/I_m)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_m)} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (4)$$

式中，*I* 与 *I_m* 分别表示电流密度及电流密度的最大值；*t* 与 *t_m* 分别表示时间及电流密度达到最大值 *I_m* 时的时间。

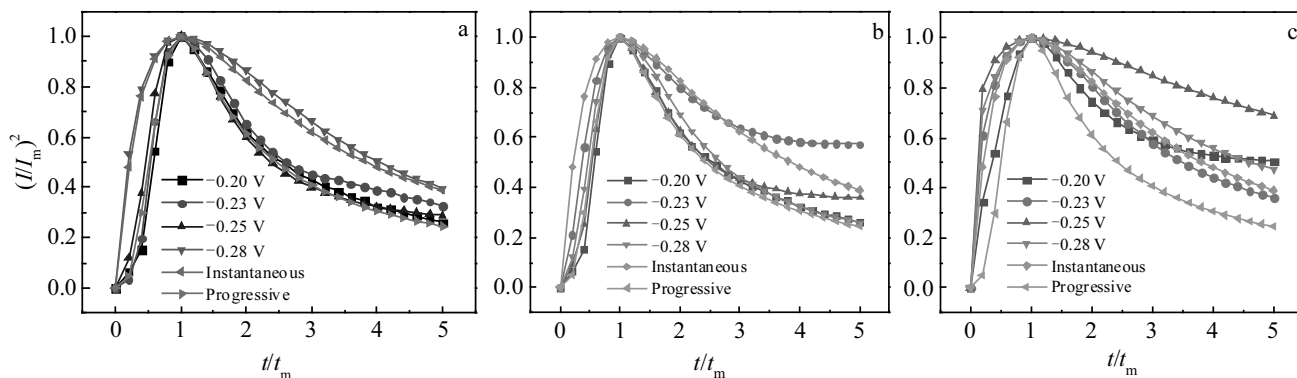


图 7 不锈钢电极上铜沉积过程的无因次曲线

Fig.7 Dimensionless curves of copper deposition on stainless steel electrodes: (a) CuSO₄ solution, (b) CuSO₄-0.5 g/L SDS, and (c) CuSO₄-1 g/L SDS

由图 7a 可知，在-0.28 V 时，铜的无因次曲线接近瞬时成核曲线，而在-0.2~-0.25 V 的电位区，铜的无因次曲线接近渐进成核曲线，主要是因为基底表面的活性位点能量不同，在不同能量的活性位点上沉积所需的沉积过电位不同。在沉积过电位较低时，基底表面活性位点能量较低部分成核、生长过程缓慢。随着沉积过电位的增大，较低能量的活性位点被活化，加快了铜的成核、生长过程。由图 7b 可知，当添加 SDS 的浓度为 0.5 g/L 时，在-0.2~-0.28 V 的电位区，铜的无因次曲线均趋向渐进成核，表明加入少量 SDS 会抑制铜的形核过程，主要是因为链状 SDS 降低基底表面的活性位点能量，对铜的形核起到抑制作用。由图 7c 可知，SDS 浓度增加到 1 g/L 时，在-0.2 V 时，铜的电结晶按渐进成核方式进行，在-0.23~-0.28 V 的电位区铜电结晶转化为瞬时成核。主要是因为 SDS 形成了球状胶束，球状胶束活化了阴极表面的活性位点，加快了铜的成核、生长。然而，当 $t/t_m > 1$ 时，试验曲线逐渐偏离成核的无因次曲线，这是因为铜的电沉积发生析氢反应，增加了阴极表面的流体传质，导致曲线偏离；而且瞬时成核与连续成核的理论模型都是在基底表面光滑的前提下推出的，而实际的电极表面存在着划痕和空隙，从而产生与理论曲线有偏移的实验曲线。

综上所述，电沉积过程中氢离子的还原与基质金属的共沉积同时发生，除金属离子放电之外，析氢反应的发生也提供了额外的电流密度，因此，对瞬变曲线的分析在考虑基质金属成核过程的同时还要考虑析氢反应对其的影响。Scharifker^[17]、Palomar-Pardavé^[19]等也得出过这样的结论并进一步对受析氢作用影响的复合共沉积过程进行了研究。Palomar-Pardavé^[19]针对复合共沉积与析氢反应同时发生的电结晶过程提出了总电流密度与成核参数的公式：

$$i(t) = \left\{ P_1^* + P_4 t^{\frac{1}{2}} \right\} \times \left\{ 1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2CM}{\pi\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$P_1 = Z_{PR} F K_{PR} \quad (7)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (8)$$

$$P_3 = A \quad (9)$$

$$P_4 = \left(\frac{2FD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (10)$$

$$K = \left(\frac{8\pi C}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

式中， P_1^* 为质子还原率； ρ 为沉积物的密度； k 为玻尔兹曼常数； i 为电流密度； F 为法拉第常数； $Z_{PR}F$ 为氢离子还原过程中的摩尔电荷； K_{PR} 为析氢反应速率常数； M 为分子摩尔质量； C 为电解质溶液中离子摩尔浓度； D 为扩散系数； A 为成核速率； N_0 为活性位点数。

使用公式 (5) 对试验瞬变曲线进行非线性拟合计算出 P_1^* ， P_2 ， P_3 ， P_4 ^[20]。图 8 是在不同阶跃电位下，不同 SDS 浓度的试验曲线与理论曲线的非线性拟合结果，理论曲线与试验曲线的拟合程度较高，可以用理论计算出的数据分析试验曲线。结果表明；SDS 浓度为 1 g/L 的电解液中铜的成核速率 (P_3) 最快，未加 SDS 电解液中铜的成核速率次之，SDS 浓度为 0.5 g/L 电解液中铜的成核速率最慢。证明了链状的 SDS 具有抑制铜形核的作用，而球状胶束的 SDS 具有促进铜形核的作用。理论曲线所计算出的数据与图 5 实验结果相吻合，数据如表 1 所示。

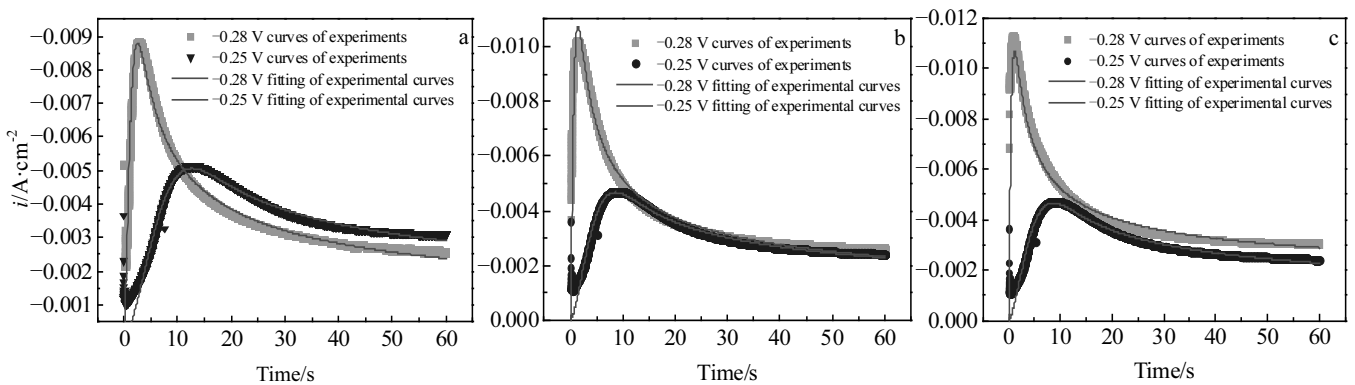


图 8 试验曲线与理论曲线的非线性拟合

Fig.8 Nonlinear fitting theoretical curves for experimental transient curves: (a) CuSO₄, (b) CuSO₄-0.5 g/L SDS, and (c) CuSO₄-1 g/L SDS

表 1 根据公式 (5) 拟合出的最优化成核动力学参数

Table 1 Optimal nucleation kinetic parameters derived from Eq.(5)

Solution	Potential/V	$P_1^*/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	P_2/s^{-1}	P_3/s^{-1}	$P_4/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	A/s^{-1}
CuSO ₄	-0.25	-5.18	0.86	0.14	-0.014	0.14
	-0.28	-3.76	1.76	2.43	-0.015	2.43
CuSO ₄ -0.5 g/L SDS	-0.25	-6.81	2.32	0.0094	-0.017	0.0094
	-0.28	-3.64	1.62	0.54	-0.016	0.54
CuSO ₄ -1 g/L SDS	-0.25	-4.96	0.54	0.18	-0.013	0.18
	-0.28	-0.010	3.25	3.14	-0.012	3.14

为了更好地阐述 SDS 的作用, 建立模型模拟 SDS 在铜晶面的吸附行为。已知溶液中的电子能量变化是电子转移的结果^[21], 根据密度泛函理论, 电子能量变化 ΔE 与其电子数 ΔN 的变化有关, E 对 N 分别求一阶偏导和二阶偏导即可求出化学势 μ , 但不能精确计算, 其近似的计算公式为:

$$-\mu = \left(\frac{I + A^*}{2} \right) = \beta \quad (12)$$

其中, I 为分子化势能; A^* 为电子亲和能; β 为绝对电负性。 μ 和 β 的大小表示物质对电子的束缚和逃逸能力, 可表征物质得失电子能力。根据 Koopmans 定理^[22], 分子前沿轨道能量与电子化势能、电子亲和能的关系如下:

$$-E_{\text{HOMO}} = I \quad (13)$$

$$-E_{\text{LUMO}} = A^* \quad (14)$$

通过表 2 数据也可以看出 SDS 质量浓度为 0.5 g/L 时得失电子能力最强, 表明链状结构的 SDS 更容易得电子, 也验证了 2.2 节中的结论, 球状胶束上带有的多个带负电的官能团, 带负电的官能团之间会相互竞争铜离子, 减弱了铜离子与官能团上的氧的结合能力。

2.5 铜的微观形貌

对不同质量浓度 SDS 的电解液中所制备的铜粉进行 X 射线衍射分析, 结果如图 9 所示。当添加 SDS 时, 在 43.3°, 50°, 74°, 89.9°, 95° 上出现了 Cu 的衍射峰, 分别对应 Cu 的 (111), (200), (220), (311), (222) 晶面, 且峰型尖锐, 结晶度较高。这说明添加了 SDS 的试样纯度较高, 基本不含杂质。但是 A₁, A₂ 组谱线几乎没有区别, 说明 SDS 的加入并不影响 Cu 颗粒的晶体结构, 只影响 Cu 颗粒的形貌和成分。然而, 由谱线 A₃ 可知, 未添加 SDS 时, 在 29.7° 上出现了 Cu₂O 的衍射峰, 说明 SDS 的加入可以有效地防止 Cu

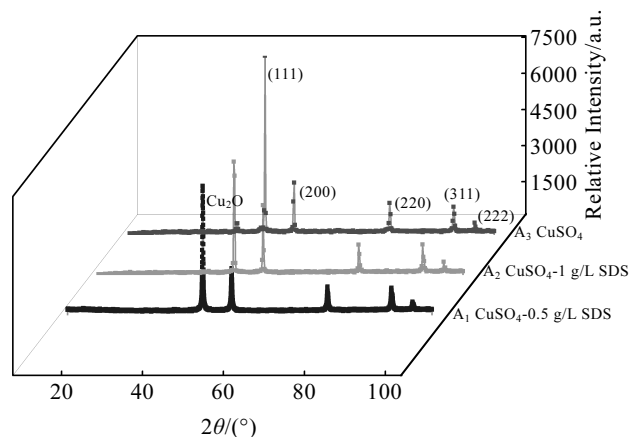


图 9 不同 SDS 浓度电解液中制备的铜粉的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of copper powder prepared in electrolytes with different SDS concentrations

颗粒在溶液中的氧化, 这可能是由于 Cu 和 SDS 结合生成如图 4 所示的化合物, 阻碍了 Cu 颗粒在溶液中与其余成分的接触, 从而达到抗氧化的效果。

图 10a 为未加入 SDS 的电解液中制备的铜粉的 SEM 形貌, 图中铜粉呈菜花状, 主要是因为缺乏表面活性剂的阻隔, 铜的生长没有受到限制, 还原生成的铜晶粒按照能量最低原则生长。图 10b 为当 SDS 浓度为 0.5 g/L 的条件下所制备的铜粉的 SEM 形貌, 铜粉呈现退化的树枝状, 主要是因为少量的 SDS 没有形成球状胶束, 涂覆在铜颗粒表面上的链状 SDS 有机物不均匀分布^[20,23], 使得铜向更有利的方向生长, 形成了退化的树枝状结构 (见图 11a); 图 10c 为在 SDS 浓度为 1 g/L 的条件下所制备的铜粉的 SEM 形貌, 铜的形状比较均匀。主要因为当 SDS 的浓度为 1 g/L 时, 表面活性剂分子容易聚集形成许多具有静正电荷的球状胶束, 以达到其最低能级, 在通电以后, 这些胶束向阴极移动, 捕获电子并且在预电极层中还原 Cu²⁺ 离子。吸附铜原子的活性剂分子相互碰撞造成电解液的聚结在金属晶核表面形成球形的有机包覆层 (见图 11b), 抑制了铜的生长过程, 所以铜生长的比较均匀, 在一定程度上可以有效降低粒径并改善形貌。

表 2 在 -0.25 V 时不同质量浓度的 SDS 的绝对电负性 β 值

Table 2 Absolute electronegativity of SDS of different mass concentrations at -0.25 V

Molecular	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	β
0.5 g/L SDS	-0.163	-0.082	-0.12
1 g/L SDS	-0.215	-0.072	-0.14

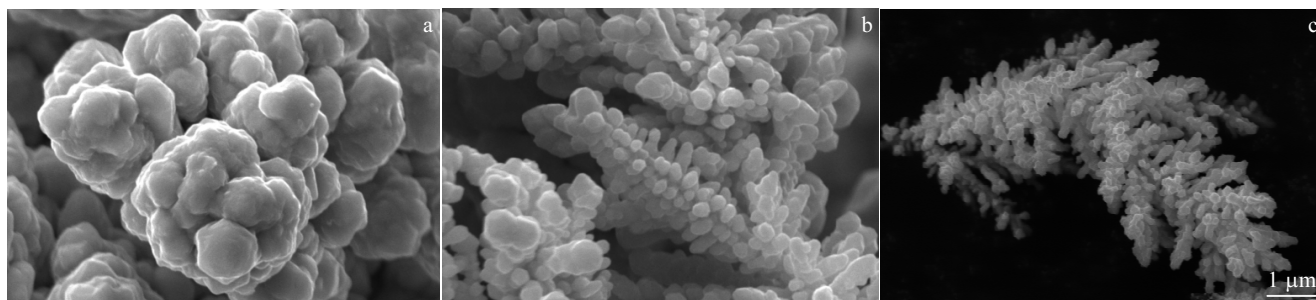


图 10 不同 SDS 浓度下所制备的铜粉的 SEM 照片

Fig.10 SEM images of copper powder prepared in electrolytes with different SDS concentrations: (a) CuSO_4 , (b) CuSO_4 -0.5 g/L SDS, and (c) CuSO_4 -1 g/L SDS

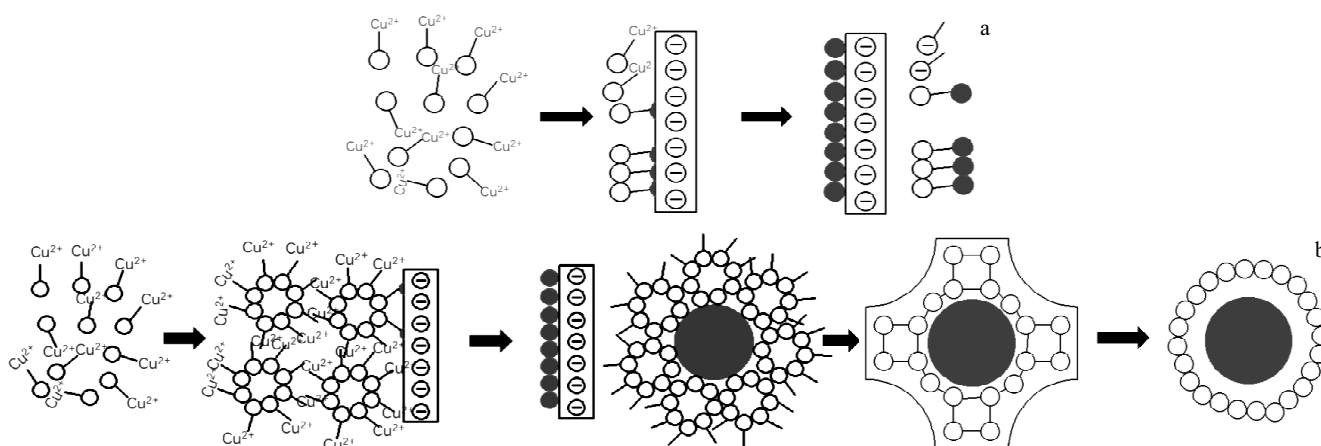


图 11 SDS 混合溶液中铜粉的形成机制模型

Fig.11 Model of formation mechanism of copper powder in SDS mixed solution: (a) 0.5 g/L SDS and (b) 1 g/L SDS

3 结论

1) 在电解液中, SDS 上游离的 Na^+ 和 Cu^{2+} 之间进行离子交换形成带有烃链的 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-OSO}_3^-)_2\text{Cu}^{2+}$, 具有很强的疏水性, 增加了铜离子与阴极接触的机会, 使铜的沉积起始电位正移, 阴极极化减小。

2) 在添加 SDS 的硫酸铜电解液中, 随着阶跃电位增大, 峰值电流逐渐增大, 成核弛豫时间减少, 成核速率提高。

3) SDS 浓度为 0.5 g/L 时, 在 $-0.2 \sim -0.28$ V 的电位区铜的电结晶符合渐进成核; SDS 浓度增加到 1 g/L 时, 在 -0.2 V 时, 铜的电结晶按渐进成核方式进行, 在 $-0.23 \sim -0.28$ V 的电位区铜电结晶转化为瞬时成核。

4) SDS 的长分子链通过降低基底表面活性位点的能量抑制铜的成核; SDS 形成球状胶束时会增加基底表面活性位点的能量促进铜成核。

参考文献 References

- [1] Yu H L, Xu Y, Shi P J et al. *Journal of Materials Engineering* [J], 2007, 25(10): 35
- [2] Randhawa N S, Sau D C, Kumar M. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*[J], 2016, 57(4): 367
- [3] Haas I, Shanmugam S, Gedanken A. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110(34): 16 947
- [4] Ghaziof S, Gao W. *Applied Surface Science*[J], 2015, 351: 869
- [5] Lou W B, Cai W Q, Li P et al. *Powder Technology*[J], 2018, 326: 84
- [6] Nekouie R K, Rashchi F, Joda N N. *Powder Technology*[J], 2013, 237: 554
- [7] Zhong Qin(钟 琴), Gu Min(辜 敏), Li Qiang(李 强). *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2010, 68(17): 1707
- [8] Huang C H. *Water Research*[J], 1995, 29(8): 1821
- [9] Williams D H, Fleming I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*[M]. London: McGraw-Hill Education-Europe, 2008: 43

- [10] Chang S H, Wang K S, Hu P I *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 163(2): 544
- [11] Wu G, Li N, Wang D L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2004, 87(2): 411
- [12] Vathsala K, Venkatesha T V. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(21): 8929
- [13] Lefebvre-Cases E, De La Fuente B T, Cuq J L. *Journal of Food Science*[J], 2001, 66(4): 555
- [14] Zhang Z T, Zhao B, Hu L M. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 1996, 121(1): 105
- [15] Takagi E, Mizukoshi Y, Oshima R *et al.* *Studies in Surface Science and Catalysis*[J], 2001, 132: 335
- [16] He W, Duan X C, Zhu L. *Journal of Central South University of Technology*[J], 2009, 16(5): 708
- [17] Scharifker B, Hills G. *Electrochimica Acta*[J], 1983, 28(7): 879
- [18] Raeissi K, Saatchi A, Golozar M A. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2003, 33(7): 635
- [19] Palomar-Pardavé M, Scharifker B R, Arce E M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50(24): 4736
- [20] Wang M Y, Wang Z, Guo Z C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(6): 1154
- [21] Bian J J, Wang G F, Feng X Q. *Acta Mechanica Solida Sinica* [J], 2012, 25(6): 557
- [22] Xiang P, Feng Q M, Zhu Y G *et al.* *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(7): 1794
- [23] Ko W Y, Chen W H, Cheng C Y *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2009, 4(12): 1481

Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) on Copper Electrodeposition Behavior

Diao Shuzhi, Wang Yiyong, Jin Hui, Liu Xianglin

(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: The mechanism of the electrodeposition process of copper with the addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) was investigated by cathodic sweep voltammetry and chronoamperometry in the acid sulfate system. The results show that the electrocrystallization process of copper conforms to the three-dimensional nucleation/growth mechanism of Scharifker-Hill. The addition of SDS makes the deposition potential shift positively and reduces the cathodic polarization. When the SDS concentration is 0.5 g/L, the electrocrystallization of copper in the potential region from -0.2 to -0.28 V conforms to progressive nucleation, the nucleation relaxation time is prolonged, and the nucleation rate is reduced. When the concentration of SDS is 1 g/L, the SDS structure changes from long chain to spherical micelle. When the potential is -0.2 V, the copper electrocrystallization proceeds in a progressive nucleation mode. When the copper is in the potential region from -0.23 to -0.28 V, the crystallization is converted into transient nucleation, the nucleation relaxation time is reduced, and the nucleation rate is accelerated.

Key words: copper electrodeposition; relaxation time; three-dimensional nucleation; spherical micelle

Corresponding author: Wang Yiyong, Ph. D., Associate Professor, College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5929559, E-mail: wangyiyongfly@163.com