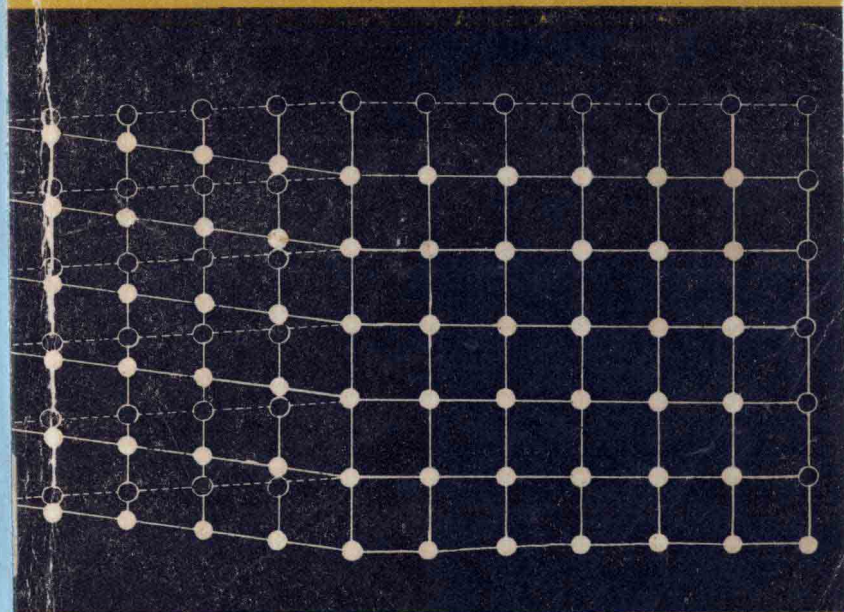


金属电沉积

—原理与研究方法

JINSHU
DIANCHENJI
YUANLIYUYANJIU FANGFA



绍民 等编著

上海科学技术出版社

金属电沉积

——原理与研究方法

周绍民 等编著

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书简要介绍金属电沉积的基本理论和常用的实验研究方法, 计分七章。内容包括: 电沉积过程有关的电化学动力学基本原理, 金属络离子的阴极还原过程, 吸附及其在电沉积中的作用, 电结晶过程, 电沉积层的形态、结构与性能, 合金电沉积以及金属电沉积研究方法等。本书有助于读者了解金属电沉积过程的微观动力学基本理论, 适合从事电沉积研究的研究人员、大专院校有关专业的教师、研究生、学生以及电镀(或电加工)工程技术人员使用。

前 言

随着科学技术的发展,金属和合金镀层的应用范围不断扩大,除了广泛地作为一般金属器件的防护-装饰性覆盖层外,某些镀层尚能提供特有的抗张强度、硬度、延展性、耐磨性、可焊性、导电性、导磁性或者良好的表面光学性能等,因而在机械、汽车、电子等工业以及火箭、太阳能转换等现代技术领域中的地位日益重要。

自从十九世纪初第一次用电解方法沉积出金属之后,金属电沉积很快就作为一种工艺投入实际应用,然而理论研究工作却落后于工艺的发展。基础研究工作可以说直至本世纪二十年代才开始,而且仅在五十年代以后,由于电化学理论和晶体生长理论的迅速发展,以及各种电化学实验新方法和现代结构分析工具的相继出现,金属电沉积基础研究工作才得到较快地发展。值此二十世纪八十年代,各种新技术的发展亟待需要具有各种特殊性能的高质量镀层,加上电镀行业面临着资源、能源和环境保护问题的严重挑战,单凭工艺探索已难解决极其复杂的电镀新工艺问题,所以,金属电沉积基础研究就越来越引起研究者的重视。

本书试图简要介绍金属电沉积的基本理论和常用的实验研究方法,全书计分七章。在第一章中,联系电沉积过程阐述电化学动力学的基本原理。依照电镀过程的基元步骤的一般顺序,第二、三两章着重讨论金属络离子的阴极还原过程。第二章阐述金属络离子的阴极还原过程的动力学和机理,并

讨论络合剂的作用；第三章介绍电极上的吸附在电沉积中的作用。其后第四章阐述电结晶过程。第五章则在介绍电沉积层微观结构的基本理论基础上，以具体的实验事实说明电沉积条件对镀层的显微组织和物理——机械性能的影响，并讨论添加剂的整平作用和增光作用。鉴于不少合金镀层表现出特殊的性能，具有重要意义，乃专设第六章讨论合金电沉积的条件和镀层的特殊性能。在最后的第七章中，介绍金属电沉积研究的常用方法，包括电化学方法和镀层的组织结构的观测方法。

参加本书编写工作的尚有许书楷、蔡加勒、吴辉煌、苏文煅、许家园、张瀛洲和姚士冰等。我们希望本书有助于读者了解金属电沉积过程的微观运动的基本理论，也许能对我国电镀工艺研究有所促进，但是，由于我们学识所限，未必所书即是所愿，而脱漏之处更属难免，尚祈读者不吝指正。

周绍民

一九八二年十二月

目 录

前言

第一章 电极过程动力学基础	1
第一节 电极电位	1
一、电极	1
二、电极电位	2
三、电极电位在电镀工艺中的应用	5
第二节 金属/电解质溶液界面的基本性质	7
一、双电层的发生	8
二、研究双电层的主要实验方法	9
三、双电层结构理论	13
四、零电荷电位	20
第三节 电化学极化	21
一、电化学反应动力学	23
二、电化学过电位	26
三、 η 电位对电化学反应速度的影响	29
四、氢析出反应的电化学过电位	30
五、金属电沉积的电化学过电位	35
六、电化学极化电阻	42
第四节 扩散过电位	43
一、液相传质过程若干基本概念	43
二、稳态扩散电流和扩散过电位	46
三、对流扩散	49

四、非稳态扩散	53
五、滴汞电极上的扩散过程	56
六、扩散电阻和扩散阻抗	59
第五节 反应过电位	64
一、反应过电位的定义	64
二、均相前置反应	65
三、均相平行反应	67
四、均相随后反应	69
五、反应物吸附或产物脱附步骤引起的过电位	69
六、反应电阻和反应阻抗	71
第六节 金属的自溶解、阳极溶解和钝化	73
一、金属自溶解过程	73
二、金属阳极溶解	77
三、金属阳极钝化	78
一般参考书	81
参考文献	81

第二章 金属络离子的阴极还原过程	83
第一节 金属络离子的稳定性	84
一、络合平衡	84
二、络合体系的平衡电位	91
三、络合物稳定常数的极谱测定法	94
第二节 金属络离子阴极还原的动力学和机理	97
一、受电荷传递反应控制的情况	99
二、受前置化学反应控制的情况	113
三、混合配体络离子的阴极还原	118
第三节 金属络离子的结构与放电动力学关系	124
一、金属络离子的反应活性	124
二、金属络离子的结构与电极过程速度的关系	129

参考文献	132
第三章 吸附在电沉积中的作用	135
第一节 特性吸附现象	135
一、无机离子的特性吸附	135
二、有机物的特性吸附	140
第二节 吸附热力学	152
一、无机离子的特性吸附量的测定	152
二、表面活性物质的吸附等温线	157
三、吸附自由能	162
四、有机物吸附的 Фрумкин 理论	169
第三节 吸附动力学	174
一、扩散控制的吸附过程	175
二、对流扩散控制的吸附过程	176
三、吸附步骤控制的吸附过程	177
第四节 表面活性物质吸附对电极过程的影响	178
一、表面活性物质吸附对金属离子放电过程的阻化作用	178
二、表面活性物质吸附对氢析出过程的影响	187
三、表面活性物质对金属阳极溶解的影响	191
四、选择表面活性物质的一般原则	192
一般参考书	193
参考文献	194
第四章 金属电结晶	197
第一节 金属晶格与晶体缺陷	197
一、球密堆积与金属晶格	197
二、晶向指数与晶面指数	200
三、晶体缺陷	203
第二节 理想晶面上的金属电结晶	207

一、二维成核式的生长机理	207
二、二维晶核的临界尺寸与生成能	210
三、二维成核式生长的动力学	213
四、单核生长与多核生长的暂态特征	216
五、三维晶核模型	220
第三节 螺旋位错在电结晶中的作用	221
一、螺旋位错生长机理	221
二、稳态螺旋生长时的电流-过电位关系	223
三、螺旋生长的形貌	225
第四节 吸附原子的表面扩散	226
一、吸附原子表面扩散的实验证据	226
二、表面扩散动力学	229
三、直接沉积的动力学	233
第五节 宏观台阶的形成	233
一、台阶运动学理论	233
二、杂质吸附在集拢过程中的作用	237
三、宏观台阶的扩展与消失	238
一般参考书	240
参考文献	240

第五章 金属电沉积层的形态、结构与性能

第一节 电结晶生长形态	243
一、典型的电结晶生长形态	243
二、不同晶面上的电沉积速度	247
三、电沉积条件对生长形态的影响	249
第二节 电沉积层的织构	254
一、电沉积层与基体结晶取向的关系	254
二、影响织构的因素	258
三、择优取向理论	260

第三节 镀层的物理-机械性能	269
一、评定性能的主要参数	269
二、镀层的结构组织与性能的关系	273
三、内应力理论	277
四、电沉积条件对镀层性能的影响	282
第四节 镀层的光亮度	288
一、决定光亮度的表面结构因素	288
二、添加剂的整平作用	292
三、添加剂的增光作用	303
一般参考书	305
参考文献	305

第六章 合金电沉积309

第一节 金属共沉积的条件	310
一、共沉积金属的平衡电位	310
二、形成合金时组分金属的自由能变化	312
三、金属共沉积的极化电位	316
四、合金镀液	318
第二节 合金电沉积的动力学特征与镀层的组成	322
一、合金电沉积类型	322
二、电荷传递控制时的电流分配	324
三、传质控制时的电流分配	330
第三节 电沉积合金镀层的结构与物理性能	337
一、电沉积合金与热熔制备合金比较	337
二、电沉积合金的结构	339
三、具有特殊性能的合金镀层	346
一般参考书	348
参考文献	348

第七章 金属电沉积研究方法	350
第一节 电化学测试概述	350
一、电解液的净化	351
二、固体电极的预处理	353
三、电解池和电极的结构	355
四、电解池的等效电路	359
五、电化学测试方法的分类	360
第二节 恒电流法	365
一、电阻极化与双层电容的测定	367
二、电极反应动力学参数的测定	368
三、电结晶过程的研究	373
四、双脉冲法	375
第三节 恒电位法	377
一、电化学反应参数的测定	378
二、电结晶过程的研究	380
三、简单电化学反应的循环伏安图	383
四、欠电位沉积的研究	384
五、固体电极上吸附的研究	386
第四节 交流阻抗法	389
一、交流电的表示与运算法	390
二、简单电极反应的法拉第阻抗	392
三、阻抗的复数平面分析	400
四、复杂电极反应的法拉第阻抗	406
五、交流阻抗测试装置及原理	418
第五节 其他研究方法	426
一、光学显微术	427
二、椭圆术	429
三、光反射法	432
四、X射线衍射法	435

五、透射式电子显微镜	440
六、扫描电镜和电子探针	441
七、电子能谱	443
一般参考书	447
参考文献	448
附录	453
I 水溶液中金属电极的标准电位 (25°C)	453
II 一些金属-金属微溶盐电极的标准电位 (25°C, 对标准氢电极)	454
III 甘汞电极的电位 (25°C, 对标准氢电极)	454
IV 一些金属电极在水溶液中的零电荷电位 (相对标准氢电极)	455
V 氢阴极析出反应的常数 a 和 b (20°C)	456
VI 某些金属络离子的逐级稳定常数和逐级累积 稳定常数(对数值)	457
VII 一些金属络离子的标准电极电位和 $\lg \beta_n$	458

第一章

电极过程动力学基础

在进行电镀时，将电镀槽中的待镀金属制品作为阴极与直流电源的负极连接，另一电极作为阳极与电源的正极连接，这时便有直流电通过电解液，而电解液中的金属离子在待镀的制品表面上阴极还原生成金属覆盖层。显而易见，金属电沉积过程是在金属/电解液界面上进行的。为了研究这一过程，首先必须了解金属/电解液界面的性质，即金属电极的电位和界面液层中的电位分布、浓度分布以及直流电通过时发生的变化。其次，还应该了解金属电沉积过程的动力学，即要使某一种金属离子阴极还原生成金属镀层，直流电源应有多大的电压，或者准确地说，作为阴极的待镀金属制品上要有多大的极化电位，以及在直流电通过时电极电位与电流密度和溶液组成等的关系等等问题。本章将要讨论电极电位、金属/电解液界面的双电层和直流电通过电极时产生的各种极化现象。

第一节 电极电位

一、电极

按照习惯用法，电极是指由金属(或其他导体)和与其接

触的电解质溶液组成的体系。电极一般分为下列三类：

1. 金属-金属离子电极 这种电极最简单，是由金属和该金属盐的溶液组成的。例如，将铜片插入硫酸铜溶液中，称为铜电极，用符号 $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}(a_{\text{Cu}^{2+}})$ 表示，这里 $a_{\text{Cu}^{2+}}$ 是 Cu^{2+} 离子的活度。

2. 金属-金属微溶盐电极 这类电极制作比较复杂。在金属表面覆盖一层该种金属的微溶盐，然后把它浸入含有微溶盐阴离子的溶液中，这样组成的电极称为金属-金属微溶盐电极，如：氯化银电极 $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl}$ ，甘汞电极 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ 等等。

3. 氧化还原电极 将铂或石墨等惰性导体插入含有同一元素两种价态离子的溶液中，这样组成的电极称为氧化还原电极，如 $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 。氢电极 $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ 等气体电极也属于这一类。

二、电极电位

当金属与含有该金属离子的溶液接触时，由于金属离子在固、液两相中的电化学位不相等，必然发生金属离子从电化学位较高的一相向电化学位较低的一相转移，直至在两相中的电化学位相等为止。由于金属离子在金属和电解质溶液之间转移的结果，将导致在两相中都出现过剩的电荷，但符号相反。这些过剩的电荷集中在界面两侧，便产生一定的电位差。

已知 i 组分在 α 相中的电化学位可表示为

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (1-1)$$

其中： μ_i^α 为 i 组分在 α 相中的化学位， z_i 为 i 组分的电荷数， ϕ^α 为 α 相中的电位。以金属锌浸入硫酸锌溶液为例，可根据电化学位判断锌离子转移的方向。按电化学位的定义，在金

属相中锌、锌离子和电子的电化学位满足下列关系:

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}}^{\text{zn}} = \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{zn}} + 2\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{zn}} \quad (1-2)$$

且
$$\bar{\mu}_{\text{Zn}}^{\text{zn}} = \mu_{\text{Zn}}^{\text{zn}} \quad (1-3)$$

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{zn}} = \mu_{\text{e}}^{\text{zn}} - F\phi^{\text{zn}} \quad (1-4)$$

而在溶液相中锌离子的电化学位为

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}} + 2F\phi^{\text{s}} \quad (1-5)$$

ϕ^{zn} 和 ϕ^{s} 分别表示金属锌和溶液中的电位。

锌浸入硫酸锌溶液的瞬间, 金属锌与溶液之间不存在电位差, 即 $\phi^{\text{zn}} = \phi^{\text{s}}$; 若锌离子在金属锌中的电化学位比在溶液中的电化学位高, 即

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{zn}} = \bar{\mu}_{\text{Zn}}^{\text{zn}} - 2\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{zn}} > \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}},$$

则锌离子将从金属锌转移到溶液中, 导致金属锌上电子过剩, 使 ϕ^{zn} 下降, 同时溶液中锌离子过剩, ϕ^{s} 上升。结果 $\phi^{\text{zn}} < \phi^{\text{s}}$ 。于是, 由上述各式可以看出, 随着锌离子从金属相转移到溶液中, $\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}}$ 不断增大, 而 $\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{zn}}$ 则不断减小, 直至

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{zn}} = \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}},$$

两相达到平衡状态。这时

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{zn}} = \mu_{\text{Zn}}^{\text{zn}} - 2(\mu_{\text{e}}^{\text{zn}} - F\phi^{\text{zn}}) = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}} + 2F\phi^{\text{s}},$$

于是得出

$$\phi^{\text{zn}} - \phi^{\text{s}} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}} + 2\mu_{\text{e}}^{\text{zn}} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{zn}}) \quad (1-6)$$

$\phi^{\text{zn}} - \phi^{\text{s}}$ 为锌电极的电位差, 用 $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ 表示。式(1-6)即为锌电极的电极电位的热力学表达式。

已知溶液中锌离子的化学位 $\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}}$ 同锌离子的活度 $a_{\text{Zn}^{2+}}$ 有如下关系式:

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{s}} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{0\text{s}} + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (1-7)$$

其中: $\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{0\text{s}}$ 为锌离子在溶液中的标准化学位, 于是式(1-6)可

改写为

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{os}} + 2\mu_e^{\text{zn}} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{zn}}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (1-8)$$

同 Nernst 公式

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (1-9)$$

比较, 得出

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{os}} + 2\mu_e^{\text{zn}} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{zn}})$$

锌电极的标准电位, $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$, 是一个决定电极体系平衡状态的热力学特征值。由这一数值和溶液中锌离子的活度可按式(1-9)计算锌电极的平衡电位, 从而可以判断在特定的电极电位下锌电极反应的方向。如果锌电极的电位比平衡电位还正, 反应朝锌溶解的方向进行; 反之, 若锌电极的电位比平衡电位还要负, 则反应朝锌离子电沉积的方向进行。但是, 对单个电极来说, 不论是电极电位还是化学位, 它们的绝对值都是无法测量的。不过, 如果使两个电极组成一个原电池, 则该电池的电动势, 也就是在没有直流电通过时电池两个终端相的电位差, 却是可以精确测量的。这样, 两个电极的相对电位值是可以测量的。因此, 可以选定一个稳定可靠的电极作为比较的标准, 并将其电极电位规定为零, 则测量任何电极与这一标准电极组成原电池的电动势, 便可确定该电极的相对电位值。现在国际上已统一采用在标准状态下的氢电极作为标准电极。标准氢电极是将镀上铂黑的铂片插入氢离子活度等于1的水溶液中, 并使氢气(其压力为1大气压)通过铂黑电极周围的溶液。标准氢电极在 25°C 的标准电位被选定为电位的零点, 即令 $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+, \text{O}^+}^0 = 0$ 。任何电极在标准状态 (在 25°C

和 1 大气压下, 电极反应各物质成分在溶液中的活度 a_i 都等于 1) 下, 相对于氢标准电极的电位称为该电极的标准电位, 以 φ^0 表示。

金属电极的电极反应如下式所示:

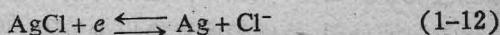


若电极体系不是处在标准状态, 电极电位就必须应用下列 Nernst 公式计算

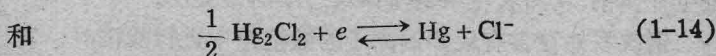
$$\varphi_{M/M^{z+}} = \varphi_{M/M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \quad (1-11)$$

若金属相是纯金属, 可令 $a_M = 1$, 于是式(1-11)变成式(1-9)。

对于金属-金属微溶盐电极, 例如, 氯化银电极 $Ag/AgCl$, HCl 和甘汞电极 Hg/Hg_2Cl_2 , KCl , 它们的电极反应和电位表达式分别表示如下:



$$\varphi_{Ag/AgCl} = \varphi_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (1-13)$$



$$\varphi_{Hg/Hg_2Cl_2} = \varphi_{Hg/Hg_2Cl_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (1-15)$$

氯化银电极、甘汞电极以及氧化汞电极 Hg/HgO , OH^- 都比标准氢电极稳定, 装配也较简便, 因此, 常常被用来代替标准氢电极作为测量电极电位的比较标准。这类电极称为参比电极, 它们的电位已经准确测定并得到公认。

三、电极电位在电镀工艺中的应用

一般说, 电极电位越正的金属越容易在阴极上电沉积出来。例如, 金和银就比铜容易电沉积, 铜也比锌容易电沉积出