

1997-02-28

A Study on the Electrodeposition of Palladium and it's Nucleation

Fangzu Yang

Shukai Xu

Shibing Yao

Bingyi Chen

Xueqing Zheng

Xiaohui Zhong

Shaomin Zhou

Recommended Citation

Fangzu Yang, Shukai Xu, Shibing Yao, Bingyi Chen, Xueqing Zheng, Xiaohui Zhong, Shaomin Zhou. A Study on the Electrodeposition of Palladium and it's Nucleation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(1): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3105

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss1/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

· 96 电镀会议推荐论文 ·

纯钽电沉积及其成核机理研究

杨防祖 许书楷 姚士冰 陈秉彝 郑雪清 钟晓慧 周绍民

(厦门大学化学系物理化学研究所 厦门 361005)

摘要 研究在柠檬酸钾和草酸铵镀液体系中纯钽电沉积及电结晶机理。结果表明,采用本实验室研制的添加剂 XP-4 和 XP-7,可在电流密度 $0.5 \sim 3.5 \text{ A}/\text{dm}^2$, 温度 $40 \sim 60$ 的宽广范围内获得全光亮的钽电沉积层。采用脉冲电源电镀可有效地改善厚沉积层质量,减少沉积层裂纹和孔洞。循环伏安实验表明,钽电极过程的阴阳极峰电位之差达 1.05 V ,说明其电极过程明显不可逆;伏安图上同时出现一感性电流环,说明钽沉积过程发生晶核形成过程;XP-4 和 XP-7 阻化电沉积和氢的析出,提高钽电沉积的沉积电位。电位阶跃实验进一步表明,钽遵循连续成核和三-维生长的电结晶机理。

关键词 钽,电沉积,成核,脉冲电镀

钽电沉积层在电子工业中可以代替硬金作为电插件镀层。根据金和钽的本身价格及密度的差异计算,单位面积同样厚度的钽和金比较,钽的材料费只有金的三分之一,而且因为它的某些性能如电导率、可焊性、抗蚀性和耐磨性可与硬金镀层相媲美。在高档的镀金饰品中,也可以钽代替镍或钽镍合金作为镀金底层,这不仅可以提高装饰品的档次,而且可避免与镍接触引起的皮炎和其他皮肤病。此外,钽还可望代替价格昂贵的铱^[1]。

有关纯钽的电镀工艺、电沉积机理和钽氢共沉积机理的研究^[2~14]以及专利^[15~19]已有不少报道,然而,钽对氢具有极强的吸收能力,在其电沉积过程中由于氢的共沉积而严重影响沉积层质量,因此较厚的钽镀层内应力高,而且出现针孔和裂纹。本文采用本实验室研制的添加剂,在柠檬酸盐弱碱性体系中获得满意的纯钽沉积层,并着重研究钽的电沉积机理。

1 实验条件

1.2 实验仪器

钽的电沉积实验采用江苏省启东长江电子仪器厂的 JW Y30S 晶体管组合稳压电源和上海南汇电讯器材厂的 791 型磁力加热搅拌器。

电化学实验系统主件采用美国 Pine 仪器公司的 RDE4 双恒电位仪及四川仪器厂的 3033 型 X-Y 函数记录仪。研究电极为玻碳电极(工作面积为 0.196 cm^2), Pt 丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极(文中电位均相对于此电极),扫描速度为 $50 \text{ mV}/\text{s}$ 。

本文 1996-10-20 收到; 国家自然科学基金资助课题

添加剂 XP-4、XP-7、PPS 和 FF 为杂环有机化合物及其聚合物

脉冲电镀实验采用自制的 PD-1 型脉冲电镀电源, 方波, 脉冲周期为 100 ms, 占空比 ν 为 70%.

1 2 镀液组成和工艺条件

镀液组成 (mol/L): Pd(NH₃)₂Cl₂ 0.1, K₃C₆H₅O₇ · H₂O 0.3, (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O, 0.3, XP-4 0.03 g/L, XP-7 0.3 g/L.

工艺条件: 沉积电流密度为 0.5~3.5 A/dm², 温度 50 °C, pH 7.0, 阳极为镀铂钛网, 阴极为经抛光的紫铜、黄铜、铁板或镍、镍铁, 沉积过程中镀液需中速搅拌或阴极移动

2 结果与讨论

2 1 添加剂的作用

在电沉积过程中添加剂具有不同的作用^[20-21]. 图 1 表示添加剂 XP-4 和 XP-7 对霍尔槽 (267 ml) 试片上镀层光亮范围的影响, 实验温度为 50 °C, 沉积时间为 5 min, 电流为 0.5 A, 溶液搅拌, 阴极为经过抛光的黄铜、紫铜或镀覆光亮镍的试片 (厚度 0.1 mm).

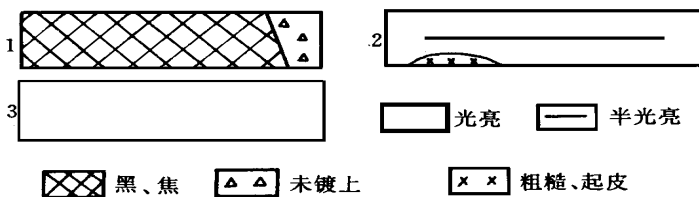


图 1 添加剂对镀层光亮范围的影响

267 ml, 0.5 A, 5 min, 50 °C, 溶液搅拌. 添加剂 (g/L): 1, 无添加剂; 2, XP-4 0.015 + XP-7 0.15; 3, XP-4 0.03 + XP-7 0.3

Fig 1 Effects of the additives on the bright ranges of the deposits

可以看出, 镀液中不含添加剂时

(试片 1), 试片高端 8~9 cm 镀层黑焦且疏松, 其它部分未镀上; 加入 XP-4 0.015 g/L 和 XP-7 0.15 g/L (试片 2), 试片高端下部有小部分粗糙和起皮, 其他部分半光亮; 当镀液中 XP-4 和 XP-7 分别达 0.03 和 0.3 g/L 时 (试片 3), 整个试片达到全光亮. 显然, 在钯的电沉积过程中 XP-4 和 XP-7 均为有效添加剂, 只有镀液中 XP-4 和 XP-7 按一定比例的量共存时, 由于它们的协同作用^[21], 阻化了钯的电沉积, 使钯的沉积过电位提高, 导致沉积物晶粒细小而使镀层光亮

钯具有很强的吸氢能力, 镀层中的氢由于不断逸出而导致针孔. 另外较厚的钯镀层 (> 5 μm) 以及镀层放置一段时间则易引起镀层本身 α-β 相结构的转变^[5-6], 产生较大张应力而引起龟裂. 经过实验, 镀液中加入另一添加剂 PPS 0.2 g/L, 则 XP-4 和 XP-7 的含量可分别降低至 0.012 g/L 和 0.12 g/L, 结果不仅可大大降低钯镀层的张应力, 而且镀层光亮度提高. 另外, 霍尔槽试片钯镀层的低端 0.5 cm 处有时出现暗纹, 经过实验, 加入添加剂 FF 3 g/L 则可消除上述暗纹

2 2 钯电沉积层的表面形貌

表 1 表示在含上述四种添加剂的钯镀液中, 分别采用直流和脉冲电源电镀所获得的钯电沉积层的表面形貌. 结果表明, 采用直流电源进行钯的电沉积, 由于镀层本身相结构的变化^[5-6]而产生较大的张应力以及镀层中氢的逸出而导致镀层龟裂, 并产生较大且多的针孔; 而在脉冲电沉积过程中, 通过调节脉冲参数, 在脉冲电镀的阳极过程中不仅镀液中钯离子向镀层表面扩散传质而提高镀层表面的钯浓度, 有利于钯的电沉积, 而且可导致钯镀层中的氢阳极氧

化, 从而降低钯沉积层中的氢含量 结果钯镀层基本无裂纹并只有较细的针孔 显然, 采用脉冲电源电镀可改善钯沉积层的质量

表 1 钯电沉积层的表面形貌

Tab. 1 Surface morphology of palladium electrodeposit

	镀层	电流密度 A/dm^2	镀层厚度 μm	表面形貌
直流	Cu/Ni/Pd	1.5	6.7	表面光亮, 整片龟裂, 针孔大且多, 平均孔径约为 75 μm , 大孔孔径约为 105 μm
脉冲	Cu/Ni/Pd	$\xi = 2.2$ $\eta = 0.5$	7.4	表面光亮, 基本无裂纹, 大针孔少, 但密布小针孔, 大孔孔径约为 75 μm , 平均孔径约为 50 μm

2.3 玻碳电极在钯镀液中的循环伏安行为

图 2 表示玻碳电极在无添加剂(曲线 1)、含 XP-4 0.03 g/L (曲线 2)和 XP-4 0.03 g/L + XP-7 0.3 g/L (曲线 3)的钯镀液中的线性扫描伏安图 实验结果列于表 2 由不含添加剂(曲线 1)的伏安曲线可知, 在线性扫描的阴极过程至 -0.45 V 附近, 钯开始电沉积, 在 -0.85 V, 沉积电流迅速提高, 至 -1.06 V 处出现一电流峰, 随后可见氢的还原 显然, 在钯的电沉积中伴随着氢的析出, 结果导致沉积物含氢 在线性扫描的阳极过程至 0 V 附近出现一沉积物的阳极溶出峰, 归因于吸附氢的阳极溶出^[3] 可见, 钯电极过程的阴阳极两峰位置明显分离, 峰电位之差达 1.05 V, 说明其明显不可逆 值得注意的是, 在 -0.88 V ~ -0.70 V 附近出现一感抗性的电流环, 即阳极扫描方向上的阴极电流高于阴极扫描方向上的阴极电流的部分, 证明在钯的电沉积过程中发生晶核形成过程^[22]

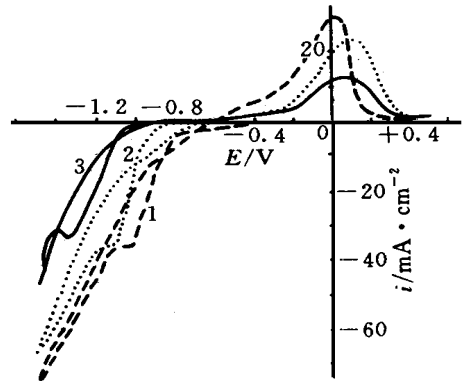


图 2 玻碳电极 ($S = 0.196 \text{ cm}^2$) 在钯镀液中的循环伏安图
扫描速度 50 mV/s 1, 无添加剂; 2, XP-4 0.03 g/L; 3, XP-4 0.03 g/L + XP-7 0.3 g/L

Fig. 2 Cyclic voltammograms on glassy carbon electrode in the bath of palladium

表 2 循环伏安图实验结果

Tab. 2 Experimental results from cyclic voltammograms on glassy carbon electrode in the bath of palladium

	Φ_c V	i_p^c mA/cm^2	Φ_a V	Φ_s V	Φ_p V	i_p^a mA/cm^2	i_{th} mA/cm^2	i_p^c/i_{th}
无添加剂	-0.003	23.1	-0.846	-0.696	-1.061	34.1	43.6	0.78
XP-4(0.03 g/L)	+0.086	21.0	-0.954	-0.664	-1.123	36.1	31.8	1.14
XP-4 0.03 XP-7 0.3(g/L)	+0.054	11.4	-1.091	-0.965	-1.360	30.3	13.9	2.18

在含有添加剂的溶液中, 伏安图的基本特征不变, 但是, 阴、阳极电流峰相隔更远, 电沉积的起始电位负移. 与不含添加剂的曲线 1 相比, 含 XP-4 0.03 g/L (曲线 2) 时钽的起始沉积电位负移 108 mV, 氢析出电流 (自沉积峰电位至反转电位之间的电流值) 下降至 31.8 mA/cm²; 当 XP-4 0.03 g/L 和 XP-7 0.3 g/L 共存时, 其起始沉积电位负移更甚, 达 245 mV, 氢析出电流继续下降至 13.9 mA/cm². 说明添加剂 XP-4 和 XP-7 阻化钽的电沉积, 同时也阻化了氢的析出. 当 XP-4 和 XP-7 共存时, 钽的电沉积过电位最大, 并提高了 i_p^c/i_{H^+} 值.

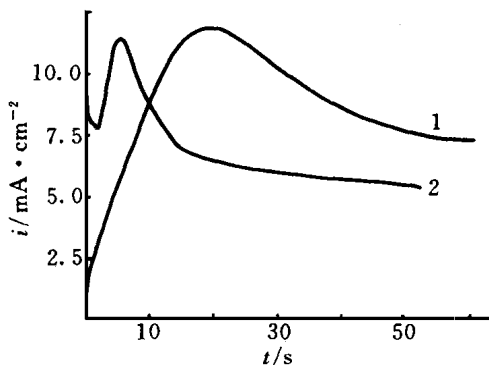


图 3 恒电位暂态曲线
曲线 1, 无添加剂, $E = -0.83$ V; 曲线 2, XP-4 0.03 g/L + XP-7 0.3 g/L. $E = -1.12$ V

Fig 3 Potentiostatic instantaneous curves from the bath without additive ($E = -0.83$ V) and with additives ($E = -1.12$ V)

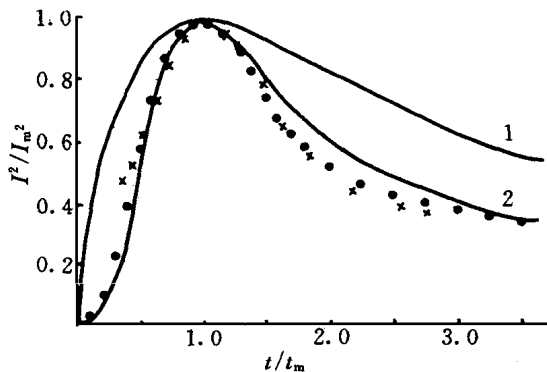


图 4 恒电位暂态曲线的无因次 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 图
曲线 1 为瞬时成核机理, 曲线 2 为连续成核机理. \cdot 为无添加剂, $E = -0.83$ V; \times 为 XP-4 0.03 g/L + XP-7 0.3 g/L. $E = -1.12$ V

Fig 4 Dimensionless $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ figures on the potentiostatic instantaneous curves

2.4 玻碳电极在钽镀液中的恒电位暂态曲线

利用电位阶跃测定是判别电结晶机理的常用方法之一. 图 3 示出玻碳电极在无添加剂 (曲线 1) 和含 XP-4 0.03 g/L + XP-7 0.3 g/L (曲线 2) 的钽镀液中的恒电位 $i \sim t$ 暂态曲线. 可见, 它们均出现电流开始上升然后下降, 中间出现电流极大的现象, 再次说明钽的电结晶经历成核过程. 根据文献 [23], 钽电沉积的不同成核机理的恒电位暂态无因次 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 关系式分别为:

$$I^2/I_m^2 = 1.9542/(t/t_m) \cdot \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (\text{瞬时成核})$$

$$I^2/I_m^2 = 1.2254/(t/t_m) \cdot \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2 \quad (\text{连续成核})$$

图 4 示出上述瞬时与连续两种成核机理的无因次 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 理论曲线. 结果充分说明, 在本实验条件下, 不含添加剂以及 XP-4 和 XP-7 共存时, 钽的电结晶均采用连续成核和三维生长的机理.

A Study on the Electrodeposition of Palladium and its Nucleation

Yang Fangzu Xu Shukai Yao Shibing

Chen Bingyi Zheng Xueqing Zhong Xiaohui Zhou Shaom in

(*Chen. Dept., Insti of Phys. Chem. Xiamen Univ., Xiamen 361005*)

Abstract The electrodeposition and nucleation of palladium are studied in the system of potassium citrate and ammonium oxalate. The results show that, with the additives of XP-4 and XP-7 prepared in our laboratory, a full bright palladium electrodeposits will be obtained in the wide ranges of the cathode current densities $0.5 \sim 3.5 \text{ A/dm}^2$ and temperature $40 \sim 60$; the qualities of the thick deposits will be effectively improved by means of pulse current plating. Cyclic voltammograms results show that the division of peaks between anodic and cathodic on the electrode process of palladium will be up to 1.05 V , which shows the irreversible electrode process; and an inductive current cycle is appeared, which means the process of nucleation; XP-4 and XP-7 inhibit both palladium electrodeposition and hydrogen evolution, therefore cause the deposition potential of palladium to more negative; potential step experiments furtherly show that the nucleation of palladium obeyed progressive nucleation mechanism both with the studied additives or without them.

Key words Palladium, Electrodeposition, Nucleation, Pulse electroplating

References

- 1 Ronald J Morrissey. Rhodium plating *Plating and Surface Finishing*, 1995, 82(8): 69
- 2 Joseph A Abys. Palladium plating *Plating and Surface Finishing*, 1995, 82(8): 67~ 68
- 3 L E Penven R, Levason W, Pletcher D. Studies of palladium electrodeposition from baths based on Pd $(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ Salts. I. $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ baths *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 20: 399~ 404
- 4 L E Penven R, Levason W, Pletcher D. Studies of palladium electrodeposition from baths based on Pd $(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$. Part II: X= Br and X= NO_2 *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22: 421~ 424
- 5 Jayakrishnan S, Natarajan R S. Hydrogen codeposition in palladium plating *Metal Finishing*, 1991, 89(1): 23~ 25
- 6 Lai C K, Wang Y Y, Wan C C. Palladium electrodeposition from ammonia-free electrolyte *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 322: 267~ 278
- 7 Su-Il Pyun, Chan L in. A study on the electrodeposition mechanism of palladium from ammoniacal solution using a rotating Pt Ring-Cu disk electrode *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1993, 71(4): 156~ 160
- 8 Straschil H K, Abys J A, Kudrakk E J et al. New palladium strike improves adhesion and porosity. *Metal Finishing*, 1992, 90(1): 42~ 47

- 9 Kudrak E J, Abbys J A, Chinchankar V, J J M aisano. Porosity of composite palladium, palladium-nickel and gold electrodeposits *Plating and Surface Finishing*, 1992, 79(2): 49~ 55
- 10 Enyo M, Biswas P C. Hydrogen absorption in palladium electrodes in alkaline solution *J. Electroanal Chem.*, 1992, 335: 309~ 319
- 11 Grimm R D, Landolt D. Investigation of the influence of pulse parameters on crack formation in palladium electrodeposits *Surface and Coatings Technology*, 1987, 31(2): 151~ 161
- 12 Martin J L, Toben M P. Palladium and palladium alloy electrodeposits in the electronics industry. *Metal Finishing*, 1990, 88(1): 39~ 41
- 13 Graham A H, Pike-Bieganski M J, Updegraff S W. Evaluation of palladium substitutes for gold *Plating and Surface Finishing*, 1983, 70(11): 52~ 57
- 14 Fukumoto Y, Kawashima Y, Handa K, Hayashi Y. Pulse current electrodeposition of palladium. *Metal Finishing*, 1984, 82(9): 77~ 80
- 15 Martin J L, McCaskie J E, Toben M P. Palladium plating *US patent* 4, 622, 110(Nov. 11, 1986) and 4, 545, 868(Oct 8, 1985)
- 16 Fred INovel, James L Martin, Michael P Toben. Alkaline baths and methods for electrodeposition of palladium and palladium alloys *European Patent Application* 0225422(June 6, 86)
- 17 Fred INovel, Sands Point, James L Martin et al. Alkaline baths and methods for electrodeposition of palladium and palladium alloys *US Patent* 4, 741, 818(May 5, 1988)
- 18 Abbys J A et al. Palladium complexant *US Patent* 4, 911, 798(Mar 27, 1990)
- 19 Abbys J A et al. Palladium additives *US Patent* 4, 911, 799(Mar 27, 1990)
- 20 Franklin T C. Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes *Surface and Coatings Technology*, 1987, 30: 415~ 428
- 21 周绍民等编著. 金属电沉积—原理与研究方法. 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 284~ 305
- 22 Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation growth/collision. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 917~ 923
- 23 Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879~ 889