

1999-08-28

## Influence of Thiourea and Its Derivate on the Process of Cathodic Electrodeposition of Copper

Dong Dong

Yunhui Yunhui

Aihong Zou

Yunxia ZHao

---

### Recommended Citation

Dong Dong, Yunhui Yunhui, Aihong Zou, Yunxia ZHao. Influence of Thiourea and Its Derivate on the Process of Cathodic Electrodeposition of Copper[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(3): Article 19.

DOI: 10.61558/2993-074X.3195

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss3/19>

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.

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

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

$c$ : 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,  $c \sim \ln \frac{I_d \cdot I_c}{I_d - I_c}$  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, 我们在较低的电势 (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	$C / \text{mg L}^{-1}$	$I_d / \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	$an$	$i_0 / \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
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  $10 \text{ mg L}^{-1}$  时,  $n$  值基本接近 1;而硫脲浓度高于  $10 \text{ mg L}^{-1}$  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  $10 \text{ mg L}^{-1}$  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.

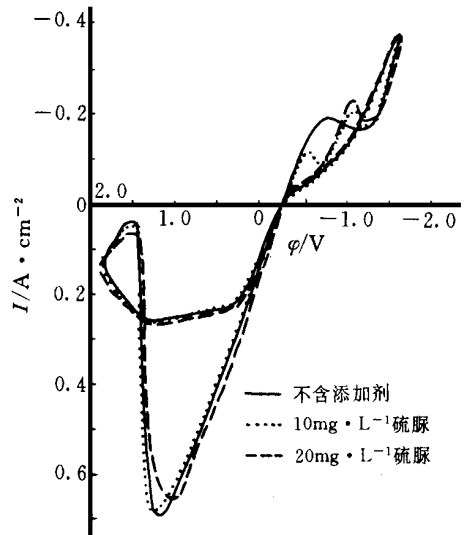
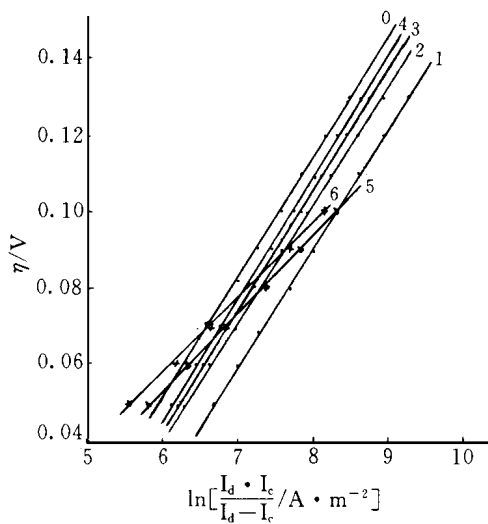


图 1 铜阴极电沉积电解液中硫脲浓度对  $\eta_c \sim \ln \frac{I_d \cdot I_c}{I_d - I_c}$  关系的影响

图 2 电解液中含硫脲时的循环伏安图

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  
 $C_{TU} / \text{mg L}^{-1}$ : 0 (—), 1 (· · ·), 2 (— · —), 3 (— · · —), 5 (— · — · —), 10 (— · — · — · —), 20 (— · — · — · — · —), 50 (— · — · — · — · — · —)

Fig. 2 Cyclic Voltammery spectrum of the electrolyte with thiourea  
 $C_{TU} / \text{mg L}^{-1}$ : 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  $5 \text{ mg L}^{-1}$  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  $10 \text{ mg L}^{-1}$  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  $20, 50 \text{ mg L}^{-1}$  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48h)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. 添加剂的吸附行为及其对 Ni 沉积层性能的影响. *物理化学学报*, 1995, 11(2): 223 ~ 227