

CN⁻和 SCN⁻水溶液中 Cu 电极上膜的形成及其结构的非现场红外反射吸收光谱研究

张久俊

陆君涛

查全性

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

冯子刚

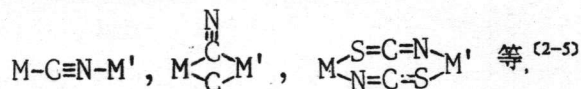
(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

本文用电化学方法和非现场红外反射吸收光谱方法研究了 CN⁻和 SCN⁻水溶液中 Cu 电极上膜的形成及其结构。对于 0.5mol · l⁻¹NaSCN+0.5mol · l⁻¹NaF / Cu 体系, 在-0.50 到 0.20 伏 (相对 SCE) 范围内形成的表面膜给出 2157~2162cm⁻¹ 的红外吸收峰; 在-0.20 至 0.40 伏则得到 2177cm⁻¹ 峰。这表明在不同电势下生成的硫氰化铜表面膜的结构不同。对于 0.5mol · l⁻¹NaCN+0.5mol · l⁻¹NaF / Cu 体系, 在 0.00 至 0.40 伏电势范围内, 可得到两个吸收峰, 波数分别为 2128 和 2170cm⁻¹, 对应于 Cu(CN)₂ 和 CuCN。此二峰强度基本同步地随电势改变, 表明不同电势下表面膜的结构基本相同。

关键词: Cu 电极 硫氰化铜膜 氰化铜膜 红外反射吸收光谱

前言

CN⁻和 SCN⁻是电镀液中的重要配料, 当 Cu 电极表面上形成氰化铜, 硫氰化铜沉积膜时将对电镀过程产生影响⁽¹⁾。对此成膜的机理及膜结构进行探讨有助于对问题的认识。由于上述阴离子的两端 (CN⁻中的 C 和 N, SCN⁻中的 S 和 N) 在形成金属配合物或化合物时皆可直接与金属连接, 可能形成同分异构体, 性况较为复杂。在与金属离子形成的化合物中, 每个阴离子可能以其一端或两端与阳离子配位, 而且一个端原子可能与多于一个的阴离子配位。阴阳离子在晶体中有多种桥式排布的可能性, 例如:



式中 M' 可以是与 M 相同或不同的金属离子。Kabesova^(3,6) 等通过红外和 X-射线分析讨论了 CuNCS 的可能结构。CuCN 的红外光谱亦有报道^(7,11)。但目前文献关于 CuNCS 和 CuCN 的讨论中, 这些化合物都不是电化学方法制备的。本文用 FTIR 反射吸收光谱研究了用电化学方法形成的铜-氰或铜-硫氰化合物, 并发现某些值得注意的新现象。

实验

红外光谱测量在 NICOLET 170SX FTIR 光谱仪上进行。所报道的光谱分辨率为 4cm⁻¹。由于 Cu 电极上形成的膜很薄, 必须提高测量的灵敏度, 为此采用了交替采样反射光谱方法。此法的细节已在别处报导过⁽⁸⁾。其基本原则是对膜复盖镜面和裸露镜面交替地采样

记录 FTIR 反射光谱, 然后通过累加和差谱处理来消除环境干扰, 提高信噪比。红外光入射角约为 60° 。实验中所使用的药品皆为分析纯试剂。

工作电极为 $15\text{mm}(\text{宽}) \times 30\text{mm}(\text{长})$ 的纯铜片。依次用 400, 800, 1200 和 4000 号金相砂纸打磨成镜面, 用无水乙醇和二次蒸馏水依次冲洗后将其高度的一半竖直放入连续通 N_2 的电解池中。镜面的上部分不与电解质接触留作交替采样测量的背景光谱反射面; 与电解质接触的下半部经电极反应后用作样品光谱反射面。辅助电极为 Pt 片。文中所报道的电极电势皆相对于饱和甘汞电极。

用恒电势方法制备表面膜。电极先处在开路电势, 然后电势跃至某一选定值并保持一分钟。在极化后期电流已基本降至零。停止极化后电极从电解池中立即取出, 二次蒸馏水冲洗, 滤纸吸去残留水并自然干燥后进行红外测量, 得到该电势下生成膜的红外光谱。测量另一电势下生成膜的光谱前, 电极须重新打磨抛光, 重复上述操作。

结果和讨论

1. SCN^-/Cu 体系。 图 1a 为线性扫描伏安曲线。此曲线的峰值电流, 电势及峰宽与电势扫描速度有关, 但基本趋势相同。它表明电势正向扫描到一定区间时电极上发生了氧化反应。但反应电流很快下降, 这是由于致密表面膜的生成保护了铜电极, 使之不被进一步氧化。电势进一步正移时电流略有上升, 可能是另一种电极反应开始。但仅从图 1a 不可能知道不同电势下形成的膜是否有不同的结构, 而红外检测有可能提供这方面的信息, 图 2 给出了不同电势下制备的表面膜的 FTIR 光谱。由图 2 可见, 在 -0.50 伏时已开始出现 2157cm^{-1} 峰, 随成膜电势变正而此峰强度增强。 -0.50 伏与图 1a 曲线的阴极电流起始电势一致, 说明 2157cm^{-1} 对应于电极表面上电化学反应的产物。当成膜电势在 -0.20 伏时, 2177cm^{-1} 峰出现。其强度随电势

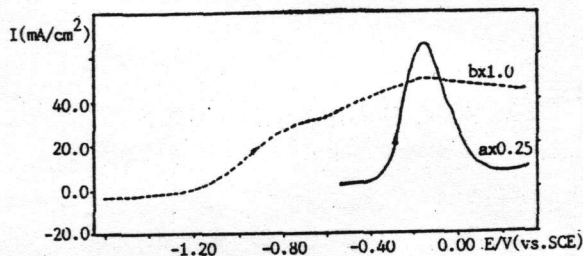


图 1 (a) $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaSCN} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$,
(b) $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaCN} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$
体系的线性电势扫描曲线, 扫描速度 0.18 V/s

Fig. 1 Linear potential sweep voltammograms for

(a) $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaSCN} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$;
(b) $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaCN} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$,
sweep rate 0.18 V/s

变正而增强, 同时伴随着 $\sim 2157\text{cm}^{-1}$ 峰强度的减小, 清楚地表明了电极反应主要产物的转化。当成膜电势正于 0.20 伏时 2177cm^{-1} 峰强度开始减弱, 表明相应物种量的减少。值得注意的是, 图 2 中的二个红外吸收峰的波数与现有文献报导的有所不同。Kabesova^[3] 和 Sadtler^[7] 发表的 CuNCS 中 CN 伸缩振动波数分别为 2173 和 2168cm^{-1} , 二者的平均值为 2170cm^{-1} 。本文作者曾对 Cu/NCS^- 体系进行过现场红外反射吸收光谱—电化学研究, 观测到 2170cm^{-1} 峰^[9], 与上述平均值很好相符。本文非现场红外测量的结果与上述现场测量的不同, 表明表面膜离开电化学体系后发生了变化, 而且这种变化与电极原先在电解池中所处的电势有关。Kabesova 等详细研究了 CuNCS 的结构, 并讨论了 S 原子上配位的 Cu 原子个数对 CN 伸缩频率的影响^[3,6]。他们用 X 射线衍射测定了生长良好的 Cu(I)NCS 晶体的结

构, 认为在每个单胞中有 8 个 CuNCS, 其中 NCS 都几乎是线性的, 并处于桥式四配位环境。每个 Cu 原子与三个 S 原子和一个 N 原子成四面体配位, 而每个 S 原子和 3 个 Cu 原子及一个 C 原子成四面体配位。在这种化合物中 NCS 的配位键可表示为 $\text{—NCS}\angle$, 上述作者报导其 CN 伸缩为 2173cm^{-1} 。在不同的 Cu-NCS 化合物中 NCS 的配位方式不同, 相应的 ν_{CN} 也不同。上述作者对 $\text{—NCS}\angle$ 及 —NCS— 给出的红外吸收峰波数分别为 $2096\sim 2116$ 及 2072cm^{-1} 。从以上三种典型的配位方式的对比可看出, 随每个 NCS 配位的 Cu 原子数增加, ν_{CN} 增大。本文实验所测得的两个峰 $2157\sim 2162$ 及 2177 都在 Kabesova 报道的 $\text{—NCS}\angle$ 的 2173cm^{-1} 附近, 而与 $\text{—NCS}\angle$ 的 $2096\sim 2116\text{cm}^{-1}$ 相差较远。故可认为 S 上配位的 Cu 原子数分别略小于和略多于 3, 但仍接近于 3。由于电极表面膜很薄, 而晶体的边缘与其本体结构总有差异 (周期中断), 因而表面膜红外峰频率与完整晶体的值有所不同是不奇怪的。但表面膜结构的细节及其从电解池中取出后的变化还待进一步研究。

另外, 电势正于 0.20 伏时, 2177cm^{-1} 峰强度随电势正移而减弱的现象可用膜中 SCN⁻ 的氧化加以解释, 相似现象也在 Pt 电极上观测到⁽¹⁰⁾。图 1a 中电势正于 0.20 伏时电流上升也可作为 SCN⁻ 氧化的旁证。

2. CN⁻ / Cu 体系。 由图 1b 示出的曲线可见, 当电势正于 -1.25 伏时, 开始出现阳极电流; 正于 -0.65 伏时, 第二段阳极电流出现; 正于 -0.15 伏时, 第二段阳极电流下降。但仅由图 1b 曲线无法知道电极表面上是否形成膜及其结构是否随电势变化。

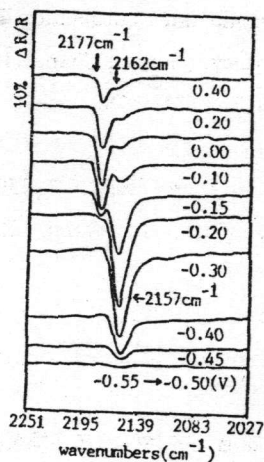


图2 $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaNCS} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$ 体系的非现场红外反射吸收光谱
Fig.2 Ex-situ reflection adsorption spectra for $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaNCS} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$

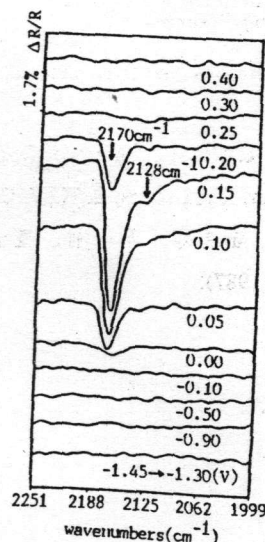


图3 $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaCN} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$ 体系的非现场红外反射吸收光谱
Fig.3 Ex-situ reflection adsorption spectra for $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaCN} + 0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaF} / \text{Cu}$

图3是电极在不同电势下恒电势处理一分钟后得到的红外反射光谱。由此可见,在-1.30至-0.10伏电势范围内,光谱中无吸收峰出现,说明电极表面上未形成不溶性的含 CN^- 的膜。由现场研究可知⁽⁹⁾,图1b中此电势范围内阳极电流的出现是由于可溶性 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 配合物形成的电化学反应。当电势正于0.00伏时,2170和2128 cm^{-1} 峰出现,并随电势变正其强度变大。至0.20伏时,峰强度开始下降至最后消失。Sadtler⁽⁷⁾和Pennemen⁽¹¹⁾报道的 CuCN 的红外吸收峰位置分别为2168 cm^{-1} 和2172 cm^{-1} ,这与本文得到的 CuCN 膜的红外吸收峰2170 cm^{-1} 一致。图3中2128 cm^{-1} 峰与 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 的红外吸收(2125 cm^{-1})接近,表明生成的 CuCN 膜中有 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 存在。以上红外光谱数据说明在0.00至0.20伏电势范围内电极表面生成不溶性膜,其成份为 CuCN 和 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 。与铜在硫氰化物溶液中的情况不同,此二成份的相对含量并不随电势明显地改变。在Pt电极上曾用现场红外反射吸收光谱观察到正电势时铂—氰化合物中 CN^- 的氧化⁽¹²⁾。本文所遇到的当电势进一步正移时(电势正于0.20伏),上述红外吸收峰减弱并最后消失的现象可能源于 CN^- 的氧化。事实上,在较正电势处理后的电极表面呈黑色亦表明这时表面膜可能已变为氧化物而非氰化物。

参考文献

- (1) Bertocci, V., Turner, D.R., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*(III), Marcel Dekker, Inc., New York, Chap.6 (1974).
- (2) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(third edition), John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, Chap. 3(1978).
- (3) Kabesova, M., Kohout, J., Gazo, J., *Inorg. Chem. Acta*, 31, L435(1978).
- (4) Dockum, B.W., Reiff, W.M., *Inorg. Chem.*, 21, 2613(1982).
- (5) Dockum, B. W., Eisman, G.A., Witten, E.H., Reiff, W.M., *Inorg. Chem.*, 22, 150(1983).
- (6) Kabesova, M., Dunaj-Jurco, M., Serator, M., Gazo, J., Garaj, J., *Inorg. Chim. Acta.*, 17, 161(1976).
- (7) Sadtler Commercial Spectra, *Inorganics IR Grating Spectra* (1972).
- (8) Zhang Jiujun, Feng Zigang, Lu Juntao, *Proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis*, P711(1987).
- (9) 张久俊、陆君涛、冯子刚、查全性, 中国化学会第四届电化学会议论文详细摘要集, No. 2012 (1987) .
- (10) Foley, J. R., Pons, S., Smith, J. J., *Langmuir*, 1, 697(1985).
- (11) Penneman, R.A., Jones, L. H., *J. Chem. Phys.*, 24, 293(1956).
- (12) 张久俊、陆君涛、冯子刚、查全性, 中国化学会第四届电化学会议论文详细摘要集, No.2013(1987).

EX-SITU FTIR REFLECTION-ADSORPTION SPECTROSCOPIC STUDIES OF SURFACE FILMS ON COPPER ELECTRODE FORMED IN CYANIDE AND THIOCYANATE SOLUTIONS

Zhang Jiujun Feng Zigang Lu Juntao Cha Chuansin

(Chemistry Department, * Centre of Analysis, Wuhan University, Wuhan 430072)

The surface films potential-statically formed on Cu electrode in $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaNCS+ $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaF(A) and $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCN+ $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaF (B) were studied using ex-situ FTIR reflection adsorption spectroscopy. For the surface films formed in solution A, two bands were obtained at wavenumber 2177 and $2157\text{--}2162\text{ cm}^{-1}$. These two bands showed different dependence on the potential at which they had been found, indicating changes in film composition and structure with potential. On the contrary, the two bands 2170 and 2128 cm^{-1} found for the surface films formed in solution B exhibited similar potential dependence, implying an approximately constant film composition. The disappearance of IR bands at higher potentials for both solutions A and B was attributed to the oxidation of CN and NCS groups.

Keywords: Cu electrode CuNCS film CuCN film FTIR reflection adsorption spectroscopy