



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Electrochemical and surface studies of the effect of naphthalene-based additives on tin electrodeposition

Aranzales Ochoa, D.M.

Citation

Aranzales Ochoa, D. M. (2021, March 17). *Electrochemical and surface studies of the effect of naphthalene-based additives on tin electrodeposition*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3151629>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3151629>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/3151629> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Aranzales Ochoa, D.M.

Title: Electrochemical and surface studies of the effect of naphthalene-based additives on tin electrodeposition

Issue date: 2021-03-17

Samenvatting en vooruitzicht

Toepassingen gerelateerd aan het afzetten van een laagje tin (tin-elektrodepositie) zijn de afgelopen 25 jaar veel verder ontwikkeld. Origineel werden tin laagjes voornamelijk als bescherming tegen corrosie of voor decoratieve doeleinden. Na verdere ontwikkeling van de techniek wordt tin-elektrodepositie tegenwoordig ook gebruikt in bv. elektronische apparaten, zonnecellen en lithium batterijen. Deze nieuwe toepassingen gepaard met nieuwe uitdagingen, bijvoorbeeld in de vorm van het maken van afzettingen met specifieke nanostructuren, beschermingslaagjes welke meerdere dik zijn, en laagjes bestaande uit composieten. Tevens is het belangrijk energie- en materiaalverbruik verminderen en milieuvriendelijkere processen te ontwikkelen, waarvoor we gedetailleerde en fundamentele kennis van het elektrodepositieproces nodig hebben.

De nadruk in dit proefschrift ligt op het verkrijgen van gedetailleerde informatie over het elektrodepositieproces van tin. Het experimentele en theoretische werk dat hier wordt gepresenteerd, probeert het mechanisme van tin-elektrodepositie, en het effect van elektrolytanionen en naftaleen-gebaseerde additieven, tijdens de vroege en latere fasen van het proces te begrijpen. De experimentele benadering omvat onder andere; algemene elektrochemische technieken, in-situ spectro-elektrochemische technieken en ex-situ microscopietechnieken, en onderzoek middels theoretische (Density Functional Theory, DFT) berekeningen.

Hoofdstuk 1 is een inleiding voor het afzetten van tin, inclusief haar geschiedenis en de ontwikkeling van het veld. De samenstelling van de galvaniseerbaden wordt benadrukt, aangezien deze de basis vormt voor het begrijpen van het tin-elektrodepositieproces. In Hoofdstuk 2 bestuderen we tinelektrodepositie-mechanismen op polykristallijne goud elektroden in twee verschillende elektrolyten: zwavelzuur en methaansulfonzuur. We tonen de aanwezigheid aan van ten minste drie verschillende mechanismen voor de elektrodepositie van tin op goud: irreversibele adsorptie afzetting bij potentialen positief t.o.v. de Nernst evenwichtspotential van tin (onderpotential), en afzetting bij potentialen negatief t.o.v. de Nernst evenwichtspotential (overpotential). Verder worden bewijzen gepresenteerd betreffende het mechanisme van elektrodepositie bij potentialen positief t.o.v. de evenwichtspotential, waarbij we laten zien dat het afzetten van tin in dit potentiaalgebied gepaard gaat met de formatie van eilanden en oppervlaktelegeringen. We vergelijken ook het effect van zwavelzuur en methaansulfonzuur op de elektrodepositie van tin, wat aantoont dat de bedekkingsgraad van tin dat afgezet wordt in het UPD gebied in methaansulfonzuur iets hoger is dan in zwavelzuur. We tonen aan dat de kinetiek van tin-elektrodepositie in methaansulfonzuur langzamer is dan in zwavelzuur, vermoedelijk als gevolg van de vorming van Sn-complex. Bovendien leidt de lagere afzettingssnelheid van tin in methaansulfonzuur ook tot een meer homogene bedekking van het goud met tin.

Bovendien laten onze resultaten zien dat er meer legeringsvorming plaatsvindt in de aanwezigheid van methaansulfonzuur, waaruit we concluderen dat een lagere snelheid van tinafzetting leidt tot een relatieve toename van de hoeveelheid legeringsvorming.

Na het onderzoek naar het mechanisme van de elektrodepositie van tin op polykristallijne gouden elektrodes, waarbij we de pieken in het cyclisch voltammogram hebben toegewezen, en het effect van sulfaat- en methaansulfonaat anionen hebben bestudeerd, hebben we ons onderzoek verder uitgebreid naar naftaleen-gebaseerde additieven, en hun effect op tin elektrodepositie op polykristallijn goud. We hebben de effecten van naftaleen (NPT), naftaleensulfonaat (NPTS), hydroxynaftaleensulfonaat (HNPTS) en geëthoxylerd α -naftaleensulfonzuur (ENSA, een veelgebruikt additief in de tin-galvanisatieindustrie) bestudeerd. In Hoofdstuk 3 presenteren we de resultaten van een studie waarin fotospectro-elektrochemische en microscopische technieken worden gebruikt, samen met DFT berekeningen. Met deze studie bevestigen we de vorming van een dun membraam van NPT, NPTS, HNPTS en ENSA op het oppervlak; waarbij NPT en NPTS plat op het goudoppervlak liggen, en HNPTS en ENSA oxidatieve polymerisatie ondergaan. We laten zien dat NPTS moleculen dichter bij elkaar liggen vanwege de gunstige intermoleculaire interacties in de vorm van waterstofbindingen tussen de geadsorbeerde moleculen. Uit DFT berekeningen concluderen we dat naftaleen-gebaseerde oppervlaktemembranen niet erg gevoelig zijn voor de aard van het elektrodemateriaal. Namelijk, NPT en NPTS binden zich voornamelijk aan de goud- en tinelektrode-oppervlakken door middel van Van der Waals-interacties, terwijl HNPTS en ENSA oxidatieve polymerisatie ondergaan, wat over het algemeen niet gevoelig is voor de aard van de elektrode.

Verder laten we in hoofdstuk 3 zien dat tin-elektrodepositie sterk wordt beïnvloed door de aanwezigheid van de NPT-, NPTS-, HNPTS- en ENSA-oppervlaktemembranen. Onze resultaten tonen aan dat de elektrodepositie van tin in bulk wordt geremd in aanwezigheid van NPT en NPTS, maar wordt bevorderd in aanwezigheid van HNPTS. Betreffende de oppervlaktestructuur van de tin-afzettingen vertonen NPT en NPTS een vergelijkbare morfologie, maar de tin afzettingen die vormen in de aanwezigheid van HNPTS zijn aanzienlijk kleiner. We tonen aan dat de aanwezigheid van additieven met sulfonaat functionaliteit tijdens de elektrodepositie van tin op goud, leidt tot opname van zwavel in de Sn-Au legeringen; thiosulfaat wordt voorgesteld als een mogelijk tussenproduct in de reactie. Verder stellen we vast dat ENSA een soortgelijk gedrag vertoont als NPT en NPTS tijdens het afzetten van tin: er is een onderdrukking van de bulk tin-elektrodepositie, het leidt tot de opname van zwavel in de legering, maar verder heeft het nauwelijks effect op de vorming van de legering. Uiteindelijk wijden we de afwezigheid van een sterke invloed van naftaleen-gebaseerde additieven op de vorming van Sn-Au legeringen aan de langzame aard van tin elektrodepositie op goud bij potentialen positief t.o.v. de evenwichtspotential, en dat het legeringsproces langzaam is.

Als vervolg op het onderzoek naar het effect van naftaleen-gebaseerde additieven op de tin-elektrodepositie op goud elektroden, richt hoofdstuk 4 zich op het effect van naftaleen-

Samenvatting en vooruitzicht

gebaseerde additieven op de kinetiek van het tin-elektrodepositieproces. De complexiteit van de vroege stadia van tin-elektrodepositie op goud en zijn snelle kinetiek, vereisen dat we het originele substraat moeten vervangen met een diamant elektrode welke gedoseerd is met boor (BDD elektrode).

In Hoofdstuk 4 bestuderen we het effect dat naftaleen-gebaseerde additieven hebben op de kinetiek van tin-elektrodepositie op een BDD elektrode. Tijdsafhankelijke stroommetingen in de aanwezigheid van NPT, NPTS en HNPTS hebben we geanalyseerd middels het standaard Scharifker-Hills model, waarmee we de nucleatiesnelheid bij stationaire omstandigheden en de dichtheid aan nucleatieplekken bij verschillende opgelegde potentialen hebben bepaald. In de afwezigheid van additieven laten we zien dat het mechanisme van de nucleatie en groei van tin veranderd van progressief naar instantaan, als we steeds negatievere potentialen aanleggen. De snelheid van nucleatie van tin op BDD nam af in de aanwezigheid van naftaleen-gebaseerde additieven; NPT had het minste effect, waarna NPTS, terwijl het sterkste effect werd gevonden de aanwezigheid van HNPTS. Tevens laten we zien dat Sn (II) geen complex vormt met de additieven (NPT, NPTS, HNPTS en, waarschijnlijk, ook niet met ENSA-6), en dat de kinetiek van de overdracht van lading ook niet wordt beïnvloed door de aanwezigheid van de additieven. Verder laten we zien dat geëthoxylerd α -naftaleensulfonzuur identiek gedrag vertoont als aan goud, te wezen een sterke inhibitie van de elektrodepositie van tin.

Maken we in Hoofdstuk 5 gebruik van de opgedane kennis betreffende de effecten van naftaleen-gebaseerde additieven op tin-elektrodepositie op oppervlakken met hogere stabiliteit; goud en BDD elektroden, om verder inzicht te verkrijgen in hun interactie met een ijzer oppervlak, en het effect dat ze in op tin-elektrodepositie op ijzer elektroden in hun algemeen. We laten zien dat de effecten van NPT en NPTS voor tin-elektrodepositie voornamelijk substraat-onafhankelijk zijn. We tonen aan dat HNPTS leidt tot een afname in tin afzetting, in lijn met wat we eerder zagen op een BDD elektrode. Ook laten we zien dat het transport van Sn(II) ionen van de bulk oplossing naar het elektrode oppervlak niet beïnvloed is door de aanwezigheid van NPT, NPTS en HNPTS. Verder hebben we geverifieerd dat ENSA-6 een dik oppervlaktemembraan vormt op het ijzer-oppervlak, gedrag dat correleert met een sterke inhibitie van tin afzetting op goud, BDD en ijzer elektroden.

Vooruitzicht

Dit proefschrift heeft aangetoond dat de kinetiek van de tinafzetting sterk wordt beïnvloed door de aanwezigheid van verschillende soorten additieven in oplossing. Desalniettemin is er in het verleden weinig aandacht besteed aan de chemie van de complexen die aanwezig zijn in de bulkoplossing van de galvaniseerbaden. Ondanks de consensus in de literatuur over het belang van deze complexen, bestaan er vrijwel geen publicaties waarin ze de complexvorming van tin in galvaniseerbaden nader. De identificatie van de verschillende complexen in oplossing zou het mogelijk maken om verschillen in de kinetiek, maar ook in de thermodynamica van het tin-afzettingsproces, te verklaren.

Er zal ook aandacht moeten worden besteed aan het begrijpen van de interactie van afzonderlijke moleculen en mengsels van moleculen die als additieven worden gebruikt met het substraat; hier zijn meer in-situ spectro-elektrochemische studies voor nodig. Deze studies zijn cruciaal om de rol van additieven tijdens de nucleatie en groei van tin-afzettingen te begrijpen.

Verder heeft dit proefschrift nieuw licht geworpen op het belang en ook de complexiteit van het begrijpen van het mechanisme van tin-elektrodepositie en het substraateffect op dit mechanisme. Toekomstig onderzoek zou gebruik kunnen maken van in-situ microscopische technieken zoals 'scanning tunneling microscopy' en 'atomic force microscopy', om op atomaire schaal informatie te verkrijgen over de vroege stadia van de tin-elektrodepositie. Het gebruik van goed gedefinieerde oppervlakken (eenkristallen) zou kunnen helpen met het interpreteren van de gegevens. Bovendien, gezien de toename van toepassingen voor tin-beschermingslaagjes, tin-composieten en tin-legeringen, is het ook erg belangrijk om de tin-afzetting op meerdere substraten te bestuderen, inclusief zeer reactieve oppervlakken, zoals bijvoorbeeld ijzer en roestvrij staal.