

斜靠施度时向下的一面没有沉淀沉积,而向上的一面则有,从而阻碍了反应的进行,氢气不易析出,导致镀层较粗糙。

3.2.2 缓冲剂用量的影响:当缓冲剂用量超过最佳值较大时,沉积速度也较大,但镀层表面的分散性不够好、厚薄不均;反之则分散性好但镀速较小。可见,缓冲剂的用量对沉积速度影响较大,同时也影响到外观。

3.2.3 主光亮剂用量的影响:当主光亮剂用量较大时,增光效果更佳,且有镀层很厚的视觉效果。但晶粒分散性不好,镀层呈条纹状,影响外观。可见,主光亮剂的用量不可过大,要兼顾既光亮又分散均匀的要求。

3.2.4 稳定剂的影响:稳定剂用量十分小,以 10^{-6} 计,主要对镀液的稳定性起作用,不可少也不可多。

当用量超过最佳用量的2倍时,镀液性能被破坏,几乎不能上镀,造成镀液“中毒”,不能使用。

本文的研究提供一种全光亮化学镀镍工艺,使获得的镍磷镀层结晶致密,外观可达镜面全光亮,而且施镀时操作简单、使用方便。镀层耐腐蚀性好,适用范围广,光亮剂C液可添加于多种系列化学镀镍体系中,且均有增光效果。

参考文献

- 1 刘树深、易忠胜,《基础化学计量学》,科学出版社(1999)
- 2 胡信国,《化学镀镍的发展前景》,《电镀与精饰》,1995, 57(3): 3-4
- 3 郑筱梅,李自林,“用均匀设计试验优化镀液组成”,材料保护,2001, 34(4): 34

化学沉积法制备 CdS/Ni 光电极及其光电化学性能

(¹天津大学化工学院,天津 300072)

(²天津理工学院光电系 天津 300191)

赵转清¹ 姚素薇¹ 张卫国¹ 周亦龙¹ 龚正烈²

关键词 CdS 纳米薄膜 短路光电流 开路光电压

光能(特别是太阳能)可用于进行某些化学反应,从而使光能转化为化学能或电能,在这方面,人们最感兴趣的是光解水和光助电解水。因为水是廉价的,而氢是方便的燃料和工业资源。在将太阳能转换为电能和化学能的各种方法中,最有希望的是利用含有半导体电极的光电化学(PEC)太阳能电池^[1]。半导体 CdS 作为一种重要的 n 型窗口材料,其禁带宽度为 $E_g \approx 2.4\text{eV}$,可以和 p 型 CdTe、CuInSe₂、a-Si 等形成异质结,在太阳能光伏转换地面应用方面具有广阔的应用前景^[2,3,4]。目前,制备纳米 CdS 薄膜有多种方法,如:丝网印刷、电沉积等^[5, 6, 7]。而从水溶液中生长 CdS 薄膜的化学溶液沉积法(CBD)因其设备简单、成本低,易实现大规模生产,而受到高度重视。本文通过化学沉积法在 Ni 基上沉积纳米半导体 CdS,制备了纳米 CdS 薄膜修饰的 Ni 基半导体光电极,研究了纳米 CdS 薄膜的厚度对光电

极光电性能的影响。同时采用 STM、SEM 观察/纳米 CdS 薄膜的表面形貌和断面厚度。

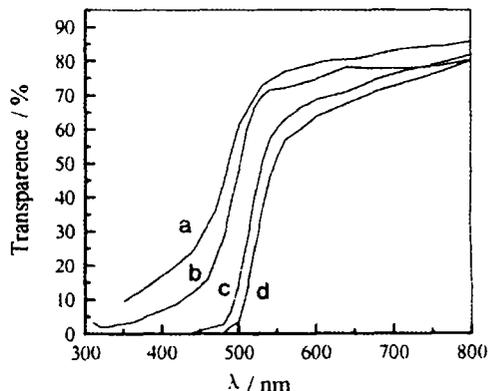


图1 CdS 薄膜的透光率曲线 (a.1层; b.2层; c.4层; d.6层)

实验方法

1 制备 CdS 纳米薄膜

配制 CdS 化学沉积溶液，基体金属镍经电解除油、电化学抛光和水洗后，化学沉积 CdS；石英玻璃经过乙醇、丙酮和蒸馏水的清洗后，化学沉积 CdS。化学沉积工艺略。

2 CdS 纳米薄膜透光率的测试

在石英玻璃上制备 CdS 纳米薄膜，用 722 型光栅分光光度计测量 CdS 纳米薄膜在 330-800nm 波长范围内的透光率，用清洁石英玻璃作为参比调百，更换波长后重新调零、调百。

3 CdS 纳米薄膜修饰镍半导体电极光电性能的测试

以 CdS 纳米薄膜修饰的镍电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，辅助电极为大面积铂网，电解液为 1mol/L NaOH 溶液。用 DT930F⁺ 数字电压表测量光电极的短路光电流和开路光电压随时间的变化，光源为 500w 碘钨灯，电极的受光面积为

2cm²。

4 CdS 纳米薄膜修饰镍电极表面形貌表征

用 CSPM-930 多功能扫描探针显微镜(STM)、XL-30ESEM 扫描电镜观察 CdS 纳米薄膜的表面形貌和断面厚度。实验结果与讨论

CdS 薄膜生成的反应过程如下：

开始时，氨水水解生成 OH⁻，并与 Cd²⁺生成 Cd(OH)₂。加入硫脲(NH₂)₂CS 后形成 CdS 沉淀。具体反应为：
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ；
 $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Cd(OH)}_2$ ；
 $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{OH}^- = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CN}_2$ ；
 $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CdS}$ 。

实验中制备了沉积层数分别为 1 层、2 层、4 层、6 层的 CdS 薄膜修饰的镍电极，并采用 STM 和 SEM 观察 CdS 薄膜电极的表面形貌，由 SEM 图可知，沉积 1 层的 CdS 薄膜表面致密，有许多个连续的平缓的岛状 CdS 胶团，随着沉积厚度的增加，薄膜表面的岛状胶团出现连续的峰状，起伏增大，薄膜厚

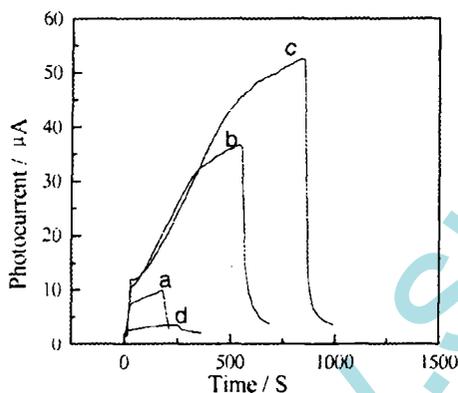


图 2 CdS 薄膜修饰镍电极 I_{ph}~t 图 (a.1 层; b.2 层; c.4 层; d.6 层)

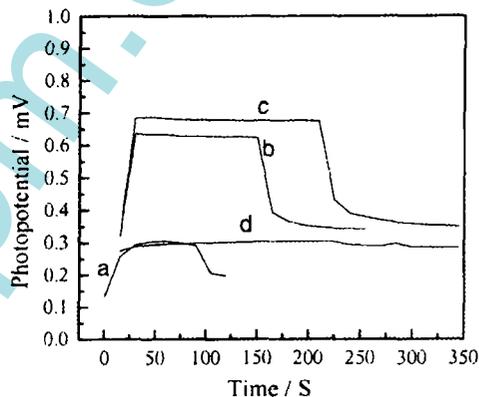


图 3 CdS 薄膜修饰镍电极 I_{ph}~t 图 (a.1 层; b.2 层; c.4 层; d.6 层)

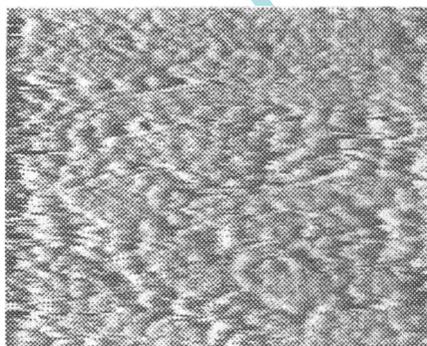


图 4 CdS(4 层)的 STM 相片(520nm×520nm)

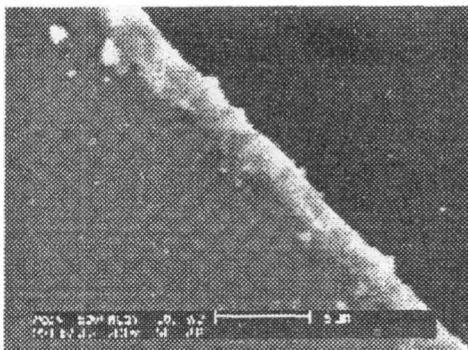


图 5 CdS(4 层)的 SEM 断面厚度

度继续增加,表面变的平坦,不再有胶团出现。

CdS 薄膜的透光率曲线如图 1 所示。由图可知, CdS 薄膜的厚度增加,透光率向长波方向移动。沉积 1 层和 2 层 CdS 薄膜的电极在 500-800nm 范围内的透光率大于 60%,且随波长增加透光率增大;沉积 4 层的 CdS 薄膜在 550-800nm 的范围内透光率大于 60%。沉积 6 层的 CdS 薄膜在 600-800nm 的范围内透光率大于 60%。

当光照射于半导体光电极时,光的一部分被半导体表面反射,另一部分被半导体电极吸收产生光生载流子,另外还有一部分未被半导体电极吸收的光直接透过电极而损失掉,上述结果表明,薄膜厚度增加,薄膜对光的吸收增加,且吸收波长向长波方向移动。

CdS 薄膜修饰的镍电极的短路光电流-时间、开路光电压-时间曲线如图 2 和图 3 所示。

从图 2、图 3 可以看出,随沉积 CdS 薄膜层数的增加,电极的光电响应迅速增大,沉积 4 层的 CdS 薄膜修饰的光电极的短路光电流、开路光电压响应最大,其次是沉积 2 层的,再次为沉积 1 层和沉积 6 层的。结合 CdS 薄膜的 SEM 表面形貌分析,这主要是因为沉积层数较少,膜层过薄,空间电荷层过薄,薄膜的电阻过大,影响了电子-空穴的分离,沉

积 6 层的 CdS 薄膜表面平坦,表明随着沉积层数的增加,CdS 薄膜的厚度增加,膜层过于致密,降低了比表面积,使电解液与电极的接触表面积减小,表现为电极的光电活性降低,沉积 4 层的 CdS 薄膜的光电极的光电响应最好,从 SEM 图可以看出,沉积 4 层 CdS 薄膜的表面起伏程度最大,与电解液接触的实际表面积最大,因而光电响应也最强。

图 4、图 5 分别为沉积 4 层 CdS 的电极表面的 STM 面和断面 SEM 图。从图 4 的 STM 照片可以看出,沉积 4 层的 CdS 纳米薄膜的镍电极,表面均匀地分布着致密的纳米 CdS 颗粒,颗粒的粒径约为 30nm 左右;图 5 中白色膜层为沉积 4 层 CdS 纳米薄膜的断面形貌,出图知 CdS 薄膜厚度约为 2 μm。

通过化学沉积法制备了纳米 CdS 薄膜修饰的镍基半导体光电极。电极的短路光电流、开路光电压响应随沉积厚度的增加而变化。其中,沉积 4 层的 CdS 薄膜修饰的镍基光电极的短路光电流、开路光电压响应最大。STM 照片表明该 CdS 薄膜表面均匀地分布着致密的纳米 CdS 颗粒,颗粒的粒径约为 30nm 左右,SEM 观察该 CdS 薄膜厚度约为 2 μm。

结果与讨论

参考文献略

抗变色银基复合镀层

天津大学化工学院、应用化学系 天津, 邮编 300072

唐致远 王 为 赵秉英 于英浩 郭鹤桐

银镀层具有优良的导电性,在电子工业中被广泛用作电接触材料。但银镀层在大气环境中容易变色,使表面接触电阻增大,可焊性下降。多年来,尽管防银变色工艺的研究一直受到国内外电镀工作者的高度重视,但银镀层变色的问题一直没有得到很好的解决。目前使用的防银变色工艺是设法使镀层与空气隔开。这些工艺有的会使表面电阻增大,有的则工艺复杂。我们的研究表明,银与稀土氧化物形成的复合镀层在仍然保持优良电性能的同时,防银变色能力较纯银镀层大幅度提高。在此,介绍

有关的研究结果。

1 实验方法

复合镀银基复合镀层的工艺流程:镀件(紫铜片)——电解除油——水洗——强侵蚀——水洗——弱侵蚀——水洗——复合电镀——水洗——烘干。复合镀液组成及工艺规范列于表 1。

表 1 复合镀液组成及工艺规范

AgNO3	55-65 (g/L)
KCN(游离)	70-90 (g/L)
酒石酸钾钠	15-25 (g/L)