

2005-08-28

A Conjugate Dissolution / Deposition Behavior in Thin Layer Electrodeposition

SUN Bin

Recommended Citation

SUN Bin. A Conjugate Dissolution / Deposition Behavior in Thin Layer Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 308-313.

DOI: 10.61558/2993-074X.1659

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/13>

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.

薄层电沉积的共轭溶解 沉积行为

孙 斌^{*1}, 邹宪武², 金准智²

(1. 中原工学院 材料与化学工程系, 河南 郑州 450007;

2 武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 在铅的薄层电沉积生长中, 铅的枝晶沉积物由于氢气的扰动从阴极断裂. 断裂的沉积物片段并非在薄层电解槽中保持不动, 而是自发地朝阳极方向快速运动. 研究表明, 这种奇特的现象是由断裂沉积物两端发生的共轭溶解 沉积反应造成的. 本文讨论了这种现象产生的机制.

关键词: 铅; 电沉积; 电溶解

中图分类号: O 461

文献标识码: A

许多电化学系统的溶液运输或电极反应通常都发生在准二维的环境中^[1~3]. 一般来讲, 当电解液被限制在准二维空间时, 溶液传输的对流运动就会被强烈地抑制. 并且, 由于边界的影响, 离子的扩散和电迁移也呈现出和三维状态不一样的性质^[4,5]. 例如, 当电解质溶液层非常薄 (<100 μm) 时, 溶液电阻变得非常大, 电极附近的电场也非常不均匀, 大的溶液电阻和不均匀的电场就会导致许多奇异的现象, 如非线性效应等. 王牧等^[6]发现, 铜在超薄电解槽中电沉积形成的纳米铜线具有周期性变化的化学成分, 这一现象的产生与生长端面上 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的交替聚集有关. 在超薄电解槽中, 由于离子的传输受限, 电极反应的速率和离子传输的速率很不匹配, 导致生长界面上离子浓度发生周期性震荡.

为了研究薄层电沉积槽中独特的离子运输和界面过程, 前人已从理论方面建立了很多模型来考察薄层电沉积环境的电沉积过程, 例如薄膜电沉积、大气腐蚀、聚合物燃料电池等^[7~9]. 本文研究了铅的薄层电沉积生长. 当铅枝晶沉积物从阴极上断裂后, 并非像三维电沉积那样不再发生任何变化, 而是在薄层电沉积槽中快速地运动. 本文讨论了这种现象产生的机制, 并给出了理论解释.

1 实验方法

1.1 电沉积装置

电沉积装置如图 1 所示. 在培养皿中放置两块玻璃板, 上层玻璃板长 7 cm, 宽 2 cm. 分析纯级的 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 溶液被夹在两块玻璃板间, 溶液层的厚度约 50 μm. 阴极是一抛光铂箔, 阳极是纯度为 99.9% 的铅板.

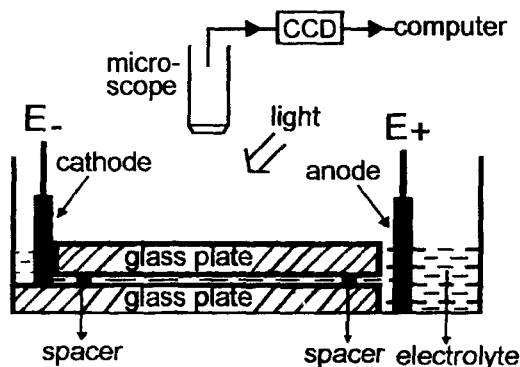


图 1 薄层电沉积装置示意图

Fig 1 Schematic diagrams of the thin layer electrochemical deposition

如图, 电沉积槽的上方装有数字摄像 (CCD) 原位观测光学系统, 它可对沉积物的生长过程作实时观察, 并转换为计算机文件储存.

实验条件如下:电解质溶液浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,电源电压为 -10 V ,室温测试.

1.2 测量方法

电解质溶液的电导率用电导仪 (DDSI-308A, 上海) 测量,电导仪频率设定为 1 kHz 考虑到在薄层电解槽中,作为界面的玻璃板可能对溶液中离子的传输有影响,本文设计了如下测量装置:用两根 $\varnothing = 50 \mu\text{m}$ 的铂丝分作两个电极夹置在玻璃板间两端,铂丝和电导仪连接.玻璃板间同时夹有待测的 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 溶液.这套测量装置和图 1 电沉积装置相似,因而测得的溶液电导率能够较准确地反映薄层电化学槽中溶液的导电能力.

沉积物在生长过程中由于氢气扰动发生断裂,断裂沉积物的位置、长度、以及形状都是随机、不确定的.为了研究断裂沉积物的长度随其两端电极电势的变化关系,本文用一长方形的铅板夹在溶液层中代替不规则的断裂沉积物.铅板厚 $50 \mu\text{m}$,宽 0.5 mm .测量方法如图 2 所示.铅板上焊接一根 $\varnothing = 30 \mu\text{m}$ 的铜丝,铜丝的另一端从溶液层中引出接在数字电压表上.为了防止铜丝扰乱电化学槽电场的分布,于其的表面涂上一层绝缘漆.电极电势测量使用的是铂微电极^[10],由于铂微电极非常细 ($\varnothing = 30 \mu\text{m}$)、又非常软,为了操作方便,该微电极被焊接在硬度很大的钢板上,钢板的另一端通过导线和数字电压表相连接.

位观察装置可观察到沉积过程中产生的氢气会在槽中形成氢气泡.由于电化学槽很薄,枝晶沉积物非常细、脆,产生的氢气泡会扰乱铅的沉积生长,致使沉积物断裂.一般来讲,当沉积物脱离阴极变成孤立的沉积物片段,它就不再生长,因为外电路不能再为沉积反应提供必需的电势和电荷.然而本实验发现,沉积物断裂后,并不是不发生任何变化,而是在电解槽中朝着阳极方向运动.图 3 描述了这一有趣的现象.它是从原位观察显微镜拍到的动态录像截取的一些典型阶段的照片.图 3a 给出的是没有任何氢气扰动时枝晶沉积物的生长.几秒钟后,沉积物开始断裂, (如图 3b 所示).然后,这个断裂的沉积物片段开始运动 (见图 3c, d).运动速率约为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,方向朝向阳极.

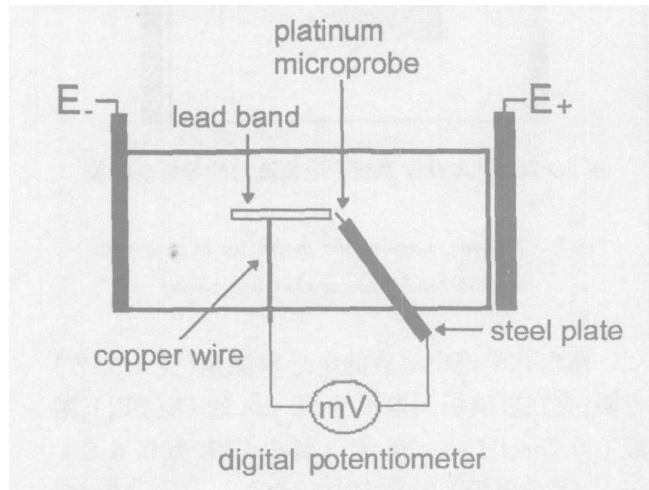


图 2 铅板两端电极电势测量装置示意图

Fig 2 Schematic diagram for measurement of electrode potential at two ends of the lead band

2 结果与讨论

铅在阴极上沉积,形成枝晶沉积物^[11].利用原

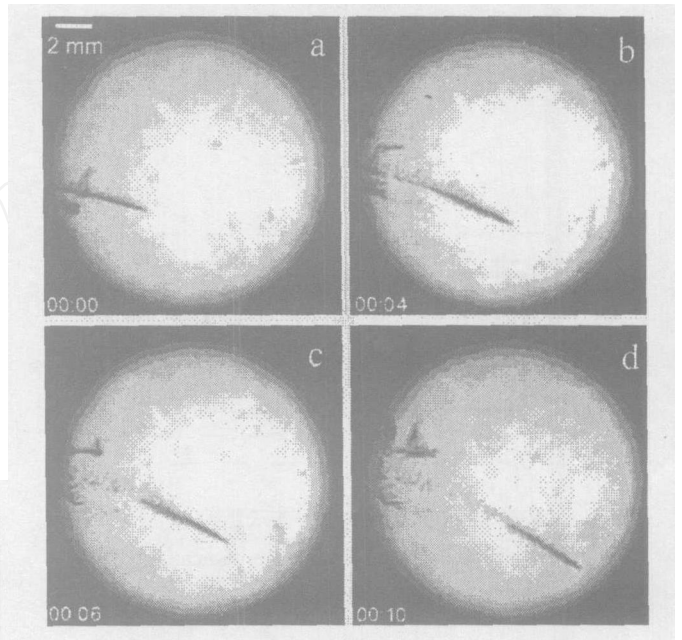


图 3 断裂的沉积物在薄层电化学槽中运动

从 a 到 d,时间 (t) 分别为 0 s、4 s、6 s 和 10 s

Fig 3 Movement of the disengaged segment of dendrite deposit in thin layer electrochemical cell

t = 0, 4, 6, and 10 s, from a to d

进一步观察表明,沉积物运动的本质是在断裂沉积物的两端发生了共轭溶解 沉积反应.即在靠近阳极的一端,发生电沉积反应,它使得沉积物向阳极方向沉积生长;而在靠近阴极一端,发生电溶解反应,它使得沉积物不断的电解消耗.正是这种同时发生的沉积 溶解反应使得沉积物好似在电化学槽中运动.另外,实验还发现,当断裂沉积物沿

电场方向的长度很短时,共轭溶解-沉积反应则不发生,沉积物片段在槽中保持静止.

电化学中,共轭沉积-溶解现象曾经被报道过^[12],这种现象产生的原理如图4所示.当一个金属棒放置在电场中时,电场将导致金属棒两端分别发生阴极极化和阳极极化,并产生相应的阴极过电位和阳极过电位,一旦极化过电位超过某一临界值,金属棒两端就会发生电沉积反应和电溶解反应.即如图4所示.阴极反应需要负电荷,阳极反应释放负电荷,电子就在金属棒内进行转移,从而满足两种反应所需要的电荷,并且同时满足电荷守恒原理.正因为以上的共轭沉积-溶解反应中,金属棒的两端既是阳极又是阴极,所以这种电化学现象被称作双极化电化学(Bipolar Electrochemistry)^[13].在金属精炼或电合成工业中,前人曾应用流化床(fluidized bed electrode)或填充床(packed bed electrode)^[12]电极对双极化现象进行了广泛地研究.

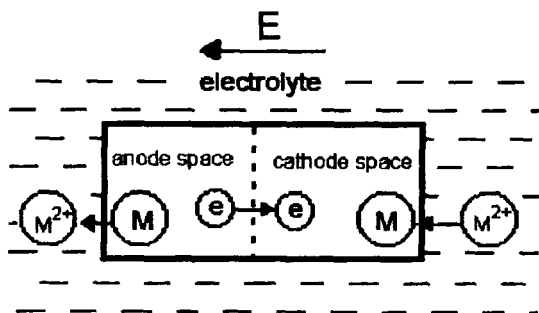


图4 共轭溶解-沉积反应电荷转移示意图
Fig 4 Schematic diagram of conjugate dissolution/deposition behavior

然而,有关图3的现象实验以往文献却未见报道.作者认为,一般的双极化实验,电极反应的速率很慢,并且,阴极和阳极反应的产物通常不相同,所以观察不到断裂沉积物运动的现象.而在本文实验中,不论沉积反应,还是溶解反应,电极反应的速率都很快,并且,阴极的沉积物和阳极的溶解物都是金属铅,所以能够观察到断裂沉积物的运动.另一很重要的原因是,在非常薄层的薄电化学槽中,沉积物很小的一点变化都能够很明显的表现出来.为了验证这一结论,作者另于三维的电化学槽中作相关实验,除槽的厚度外,其它实验条件均与薄层电化学槽相同.结果表明,在三维槽中,共轭沉积-溶

解反应仍然发生,但电极反应的速率非常慢,观察不到断裂沉积物运动的现象.

若电极过程为电荷交换控制,则电极反应的速率依赖于反应界面上的过电位^[14].根据以上的实验现象可以推断,断裂沉积物两端的电极反应速率之所以很快的原因是端面上的过电位很高.这可以用等价电阻模型^[15]解释之.

图5示出当薄层电化学槽中有一孤立金属棒时的等价电阻模型.如图,流经电化学槽的总电流*I_t*可以分解为

$$I_t = I_p + I_b \tag{1}$$

式中,*I_p*是流经金属棒的电流,*I_b*是流经溶液的旁电流.当*I_p*流过放置在溶液中的金属棒时,就会在金属棒两端产生极化.极化过电位和电流*I_p*的关系可由Tafel方程表示为^[14]:

$$\eta = a + b \lg(I_p / s) \tag{2}$$

式中,*a*、*b*是反应常数,*s*是金属棒端面的面积.式(2)表明,在金属棒两端产生的过电位随着*I_p*的增大而增大.又从式(1)及图5即可看出,对于一恒定的总电流*I_t*,*I_p*的大小依赖于金属电阻和溶液电阻之比.如果溶液电阻很大,几乎所有的电流将从金属棒流过,从而*I_p*就很大,也很高.

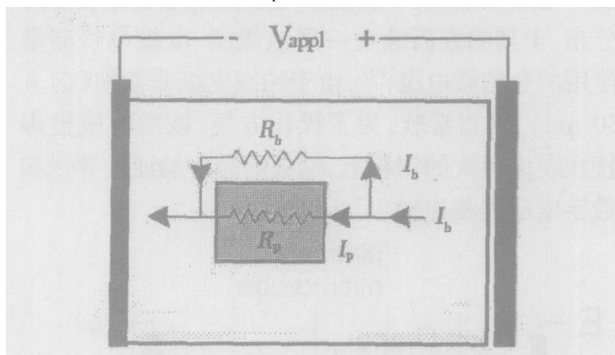


图5 双极化电化学系统中电流流向的等价电阻模型
Fig 5 Equivalent resistance model for current pathways in bipolar electrochemical system

薄电化学槽中溶液的电导率测定(见1.2节)表明,夹在玻璃板间厚度为50 μm的Pb(BF₄)₂溶液(0.5 mol L⁻¹, 20 °C)其电导率为0.6 S · cm⁻¹.而金属铅的电导率为50 000 S · cm⁻¹^[16].据欧姆电阻公式*R* = *L* / *S*^[17],当断裂沉积物的宽度为0.5 mm,溶液层的宽度为2 mm时,断裂沉积物的电阻*R_p*和溶液电阻*R_b*之比为1 800 : 1.据此,则几乎所有的电流*I_t*都从断裂的沉积物流过,沉积

物两端的极化过电位非常大,大的过电位导致了很快的电极反应速率,从而出现断裂沉积物片段运动的现象.

在三维电化学槽中,不出现图 3 实验现象的原因有两个方面:一是其三维电场的分布并不限制于两电极间的区域,而是几乎分布在整個电化学槽中^[17],即如图 6a 所示,从溶液中流过的旁电流因其截面非常大,所以旁电流也很大.而在二维电化学槽中,由于边界的限制,电场仅仅分布在两电极间的区域(见图 6b),故旁电流的电流截面非常小,旁电流也就很小.二是在三维槽中,溶液的电导率要比二维槽的大.在相同的实验条件(浓度和温度)下,测得三维 $Pb(BF_4)_2$ 溶液的电导率为 $1.1 S \cdot cm^{-1}$.由此可见,在薄层电化学槽中,槽的边界的确对离子的输运有影响.

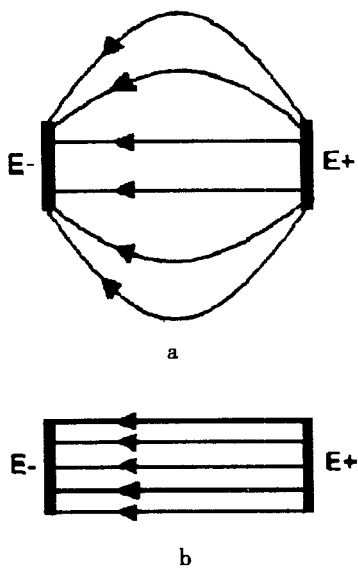


图 6 三维 (a) 和二维 (b) 电化学槽中电场分布示意图

Fig 6 Schematic diagrams of the distribution of electric field in three - dimensional (a) and two-dimensional (b) electrochemical cell

关于准二维电化学槽中的离子输运过程文献中已有大量报导.表明了当溶液层的厚度很小时 ($< 100 \mu m$),溶液的对流被强烈地抑制^[18].对流运动是离子传输的一种主要模式,一旦被抑制,离子的运动必然受阻碍,溶液的电导率也随之减小.

为了解释当断裂沉积物的长度很短时,沉积物两端不发生任何反应这一现象,本文根据等价电阻

模型计算了金属棒长度 l 和金属棒两端过电位的 关系,结果见图 7.图中,圆圈表示由等价电阻模型计算的过电位值,称理论值;方块点表示利用铂微电极测到的过电位(等于实际测量到的电极电位值减去平衡电位值),称实验值,.图 7 表明,理论计算与实验测量符合甚好,况且随着金属棒长度 l 的减小,金属棒两端的过电位也变小.根据这一实验结果还可解释本文实验的另一个现象,即当断裂沉积物的长度小于一定值时,沉积物片段不发生任何变化.因为随着金属棒长度的减小,金属棒两端的极化过电位也变小,一旦过电位小于铅的成核电位,电极反应就不能发生,因此它从阴极上断裂后不发生任何变化.按本文实验测得金属棒的临界长度 $l_c = 1 mm$,相应的临界过电位为 $50 mV$.故当断裂沉积物的长度小于 $1 mm$ 时,断裂的沉积物就不再发生任何反应,保持不变.

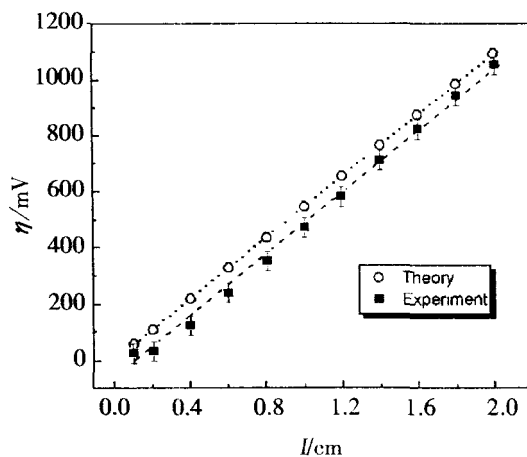


图 7 铅板两端过电位与铅板长度的关系曲线

Fig 7 Overpotential at the ends of lead band as a function of length of lead band

3 结 论

在铅的薄层电沉积生长过程中,沉积物受到氢气气泡的扰动从阴极上断裂,由于断裂沉积物两端发生的共轭溶解 沉积反应,断裂的沉积物片段在电化学槽中会朝阳极方向运动.研究表明,这些独特的现象与断裂沉积物两端快的电极反应速率有关.由于低的电导率和薄的液层厚度,二维电化学槽的溶液欧姆阻抗变得很大,它导致断裂沉积物两端出现很大的极化过电位比较,从而导致了高的电极反应速率.

根据等价电阻模型计算的断裂沉积物两端的过电位与用微电极测量断裂沉积物的过电位比较,理论与实验符合较好.表明随着断裂沉积物长度的减小,沉积物两端的极化过电位也减小,当极化过电位小于铅沉积或溶解的临界过电位时,电极反应就不再发生,断裂沉积物不发生任何变化.

参考文献 (References):

- [1] Zach M P, Ng K H, Penner R M. Molybdenum nanowires by electrodeposition [J]. *Science*, 2000, 290: 2 120 ~ 2 122
- [2] Snyder G J, Lin J R, Huang C K, et al. Thermoelectric microdevice fabricated by a MEMS-like electrochemical process [J]. *Nature Materials* 2003, (2): 528 ~ 530
- [3] Che G L, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production [J]. *Nature*, 1998, 393: 346 ~ 348
- [4] Marshall G, Mocsos E, Molina F V, et al. Buoyancy and electrically driven convection models in thin-layer electrodeposition [J]. *Phys Rev E*, 2003, 68: 021 607
- [5] Xie Y W, Chen T, Dong S J. Influence on the thin layer spectroelectrochemistry: diffusion within a thin layer cell [J]. *Electrochim. Acta*, 1995, 40: 1 177 ~ 1 180
- [6] Wang M, Zhong S, Yin X B, et al. Spontaneous correlation of crystallographic orientations in crystallite aggregation [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3 827 ~ 3 829
- [7] Futerko P, Hsing I M. Two-dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45: 1 741 ~ 1 747
- [8] MacCallum J R, Vincent C A. *Polymer Electrolyte Reviews 1* [M]. London: Elsevier, 1987.
- [9] C. A. Vincent with F. Bonino, M. Iazzari and B. Scrosati, *Modern Batteries* [M]. London: Edward Arnold, 1984
- [10] Chen Ti-xian, *Experimental Electrochemistry* [M]. Xiamen: Xiamen University press, 1993
- [11] Sun B (孙斌), Zou X (邹宪武), Jin Z Z (金准智). Morphological evolution in the electrodeposition of the Pb-Sn binary system [J]. *Physics Review E*, 2004, 69: 067202
- [12] Lee J K, Shenilt L W, Chun H S. Studies of bipolarity in fluidized bed electrodes [J]. *J. Appl Electrochem.*, 1989, 19: 877 ~ 882
- [13] Bradley J C, Chen H M, Crawford J, et al. Creating electrical contacts between metal particles using directed electrochemical growth [J]. *Nature*, 1997, 389: 268 ~ 270
- [14] Zhou Shaomin (周绍民). *Metal Electrodeposition: theory and Study Methods* [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Press, 1989.
- [15] Kusakabe K, Kimura T, Morooka S, et al. Recirculating feed operation of bipolar packed-bed and trickle-bed electrode cells equipped with mesh spacers [J]. *J. Appl Electrochem.*, 1987, 17: 724 ~ 729
- [16] Smithells C J. *Metal Reference Book*, 5th ed [M]. London: Butterworths, 1976
- [17] Zhang Ting-fang, Lu Jia-xing. *Electrolyte Solution* [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Press, 1991.
- [18] Gonzalez G, Marshall G, Molina F, et al. Three-dimensional nature of ion transport in thin-layer electrodeposition [J]. *Phys Rev E*, 2002, 65: 051 607

A Conjugate Dissolution / Deposition Behavior in Thin Layer Electrodeposition

SUN Bin^{* , 1}, ZOU Xian-wu², JIN Zhun-zhi²

(1. *Department of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan Institute of
Technology, Zhengzhou 450007, China,*

2. *School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)*

Abstract: During the electrodeposition of lead, the dendrite deposit segregates from the cathode due to the disturbance of hydrogen gas. The segregated deposit could move toward the anode spontaneously rather than keep stationary. The studies show that this novel phenomenon was caused by the conjugate electro-dissolution and electrodeposition reactions taking place at two ends of the isolated segment of the deposit. The mechanism inducing this phenomenon is suggested.

Key words: Lead, Electrodeposition, Electro-dissolution

www.cnki.net