

# 熔盐电镀.I.电化学成核及其在离子 扩散控制下的长大

招光文 王才荣

(稀有教研室)

## 摘 要

研究电化学成核和长大可为熔盐电镀找到一些控制镀层质量的方法,对熔盐电镀很重要。

电化学成核和长大是通过电化学反应生成新相的过程,其基本关系过去都是从气-液相变和液-固相变的关系导出的。本文利用两个带电的简单相之间的平衡条件——电化学势相等,导出了电化学成核和长大的基本热力学关系和晶核密度(或成核速度)公式。本文还利用溶液中离子的半球形扩散方程,并考虑成核和长大的特点,导出了恒电势下半球形晶核形成和长大的暂态极化公式。推导过程比过去更加直接明瞭,所得的一些关系比经典理论更加普遍,因而更易于理解。

**关键词:** 电化学成核和长大,成核和长大自由能,晶核的临界半径和形成功,晶核密度,电流-时间暂态曲线

## Electroplating from Molten Salts

### Part I. Electrochemical Nucleation with Diffusion Controlled Growth

Zhao Guangwen, Wang Cairong

## Abstract

Some methods for controlling the quality of electroplates can be found out by making study on electrochemical nucleation and growth, which are of importance for electroplating from molten salts

The basic relations between electrochemical nucleation and growth used to

1986-02-24收到

be derived from those of gas-liquid and liquid-solid phase transformations. In this paper, the thermodynamic relations between electrochemical nucleation and growth are derived using the general condition of equilibrium between two simple charged phases, i.e., the electrochemical potentials between them are equal to each other, and an equation of nucleus density is got based on statistic theory. Potentiostatic transients for hemispherical nucleation with diffusion controlled growth are also developed by making use of hemispherical diffusion equation of ions in solution.

Key words: electrochemical nucleation and growth, free energy of nucleation and growth, critical radius and formation work of nuclei, nucleus density, potentiostatic transient

## 引 言

熔盐电镀是很有前途的。高熔点金属钛、钽等只能用熔盐电镀，有些金属，如Cr，在水溶液中也能电镀，但其质量不如熔盐电镀好。熔盐电镀通常具有结合强度高，一般不会形成由氢脆而引起的微裂纹等优点。

但是，熔盐电镀比较困难，控制镀层质量的办法较少。近年的研究证明，电化学成核和长大过程可能成为电化学反应的控制步骤，从而可用于改善镀层质量<sup>(1)</sup>。所以电化学成核和长大的研究对熔盐电镀特别重要。

## 1 电化学成核的热力学

电化学成核的自由能变化可分为两项：

(1) 物态转变的自由能变化。在一定超电势下，溶液中的离子变成晶核（生成新相）的自由能变化，它是负值，是成核的推动力。

(2) 晶核生成时还形成新的界面，也引起自由能变化，在晶胚转变成晶核的过程中为正值，不利于成核。简称为界面自由能项。

### 1.1 物态转变自由能

根据电化学理论，两个带电的简单相之间的平衡条件是电化学势相等。例如物质M在相 $\alpha$ 和 $\beta$ 之间的平衡条件为：

$$\tilde{\mu}_M^\alpha = \tilde{\mu}_M^\beta \quad (1)$$

式中  $\tilde{\mu}_M^\alpha$ 、 $\tilde{\mu}_M^\beta$  分别为物质M在 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相中的电化学势。

根据电化学势的定义，物质 $M^{n+}$ 在相 $\beta$ 中的电化学势可表示为：

$$\tilde{\mu}_{M^{n+}}^\beta = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{M^{n+}}} \right)_{\Sigma n_j, p, T} = \mu_{M^{n+}}^\beta + nF\phi^\beta \quad (2)$$

式中  $\mu_{M^{n+}}^\beta$ —物质 $M^{n+}$ 在相 $\beta$ 中的化学势  $n$ —电子数

F — 法拉第常数

$\phi^\beta$  — 相 $\beta$ 的内电势

设有一电化学反应:



则根据式(1)、(2), 可得反应(3)的物态转变的自由能项为:

$$\Delta G_1 = \mu_M^m - n\mu_M^m - \mu_{M^{n+}}^m - nF(\phi^m - \phi^M) \quad (4)$$

式中 $(\phi^m - \phi^M)$ 是熔盐相和金属相的内电势差(相对某一参比电极)。在体系处于平衡时这一电势差是平衡电势 $E_e$ , 在非平衡时为极化电势 $E$ 。式(4)右边前三项与电极是否处于平衡无关。

平衡时,  $\Delta G_1 = 0$ , 则

$$E_e = (\phi^m - \phi^M) = \frac{-(\mu_M^m - n\mu_M^m - \mu_{M^{n+}}^m)}{nF} \quad (5)$$

将式(5)代入式(4)得:

$$\Delta G_1 = -nFE_e + nF(\phi^m - \phi^M) \quad (6)$$

在反应(3)向右进行的非平衡条件下, 式(6)中的 $(\phi^m - \phi^M)$ 为极化电势 $E$ 。所以反应(3)的物态转变自由能变化为:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= -nFE_e + nFE \\ &= -nF\eta \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $\eta$ 为超电势, 对阴极过程 $\eta > 0$ 。

平衡时 $\eta = 0$ 。要使反应(3)向右进行, 必须使 $\eta > 0$ , 这是大家熟知的对于宏观大晶体(即“伟相”)的平衡条件。对于晶核这样的“微相”, 还必须考虑界面自由能变化。

### 1.2 界面自由能变化

由于实验上已观察到近似半球形的晶核<sup>[2]</sup>, 为了数学处理上的方便, 我们假设晶核是半球形的。

电镀中镀层金属在基体上成核过程的界面自由能变化, 可用图1来说明。设在一定超电势下有曲率半径为 $r$ 的球冠形晶核(1)在基体(2)上形成, 此时有三个界面张力: 晶核(1)与基体间的界面张力 $\sigma_{1,2}$ , 晶核(1)与熔盐间的界面张力 $\sigma_{1,3}$ , 以及基体与熔盐间的界面张力 $\sigma_{2,3}$ 。

此外, 球冠形晶核的球形部分侧面积为 $S_1 = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ , 晶核与基体间的接

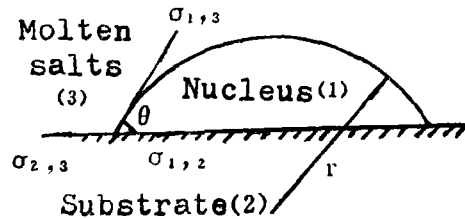


图1 成核时的界面张力

Fig. 1 Interfacial tension during nucleation

触面积为 $S_2 = \pi r^2 \sin^2\theta$ , 球冠形晶核的体积 $v = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$

所以晶核(1)形成时的界面自由能变化 $\Delta G_s$ 为:

$$\Delta G_s = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_{1,3} + \pi r^2 \sin^2\theta(\sigma_{1,2} - \sigma_{2,3})。$$

根据杨氏公式有:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}\cos\theta$$

上二式联立并整理后得:

$$\Delta G_s = \pi r^2 \sigma_{1,3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (8)$$

### 1.3 由电化学反应生成一个晶核时总的自由能变化 $\Delta G$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_s + V \frac{\rho}{M} \Delta G_1 \\ &= \pi r^2 \sigma_{1,3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) + \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \frac{\rho}{M} - (-nF\eta) \end{aligned} \quad (9)$$

式中  $\rho$ —晶核的密度;  $M$ —晶核的分子量。

当晶核为半球形时,  $\theta = 90^\circ$ , 则式(9)简化为:

$$\Delta G = 2\pi r^2 \sigma_{1,3} - \frac{2\pi r^3}{3M} nF\rho\eta \quad (10)$$

令  $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0$ , 可得晶核临界半径 $r_c$ 为:

$$r_c = \frac{2M\sigma_{1,3}}{nF\rho\eta} \quad (11)$$

将式(11)代入式(10), 可得晶核形成功 $\Delta G_{max}$ 为:

$$\Delta G_{max} = \frac{8\pi M^2 \sigma_{1,3}^3}{3n^2 F^2 \rho^2 \eta^2} \quad (12)$$

式(10)~(12)是考虑了界面自由能后的平衡条件或晶核形成的热力学条件。根据式(10), 晶胚半径与自由能变化的关系可用图2表示。

从图2可见, 当 $r < r_c$ 时,  $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} > 0$ , 晶胚的长大在热力学上是非自发的。这时,

由于体系的能量涨落, 即使有 $r < r_c$ 的晶胚生成, 它们也不能自发地长大成晶核。

当 $r > r_c$ 时,  $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} < 0$ , 晶核的形成是热力学上的自发过程。

式(11)和(12)清楚地表示了电化学生成晶核的条件。

当 $\eta \rightarrow 0$ 时,  $r_c \rightarrow \infty$  (式11), 这表示“伟相”可以平衡存在, 但不存在晶核形成的热力学条件, 因为这时 $r \ll r_c \rightarrow \infty$ 。

$\eta > 0$  仍然不是晶核形成的充分条件, 这与式(7)的结果不同, 在 $\eta > 0$  但不足够大时, 则可能还处于 $r < r_c$ 的区域, 晶核不能自发形成, 要使成核成为自发过程必须人为地增大超电势, 使 $r_c$ 变小,  $\Delta G_{max}$ 变小, 直到出现 $r > r_c$ 的条件为止。

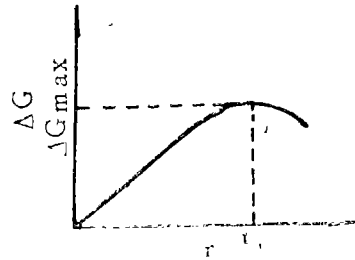


图2 自由能变化与晶胚半径的关系

Fig. 2 The dependence of increment of free energy on radius of crystal embryo

## 2 电化学成核与长大的动力学

### 2.1 晶核密度与超电势、温度和界面张力的关系

对于电结晶过程，具有临界半径的晶核，相当于“活化过渡状态”，而形成这种临界尺寸的晶核所需的能量（即晶核形成功），相当于这一过程所需的活化能。从式(11)~(12)可知，超电势增大，临界半径 $r_c$ 减小，晶核形成功 $\Delta G_{max}$ 也减小，因而系统中出现晶核半径 $r > r_c$ 的晶核的几率增大，并与几率因子 $\exp(-\frac{\Delta G_{max}}{kT})$ 成正比。因而晶核密度 $N_0$ 可用下式表示：

$$N_0 = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{max}}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{8\pi M^2 \sigma_{1,s}^3}{3n^2 F^2 \rho^2 \eta^2 kT}\right) \quad (13)$$

式中A为常数，k为玻尔兹曼常数，T为绝对温度。Erdey-Gruz曾提出了类似的公式<sup>(3)</sup>：

$$N_0 = a \exp\left(-\frac{b}{\eta^2}\right)$$

此式没有表示出温度关系，并且必须假定 $\sigma_{1,s}$ 与 $\eta$ 无关。事实上，当电极表面带负电荷时（相当于阴极沉积时的条件）， $\sigma_{1,s}$ 随 $\eta$ 增大而减小。

式(13)表示，如果成核是电化学反应的控制步骤，则超电势增大将使晶核密度迅速增大，对电镀有利。由于熔盐电镀在利用络合剂或增大电流密度来增大超电势这一方面有困难，所以在熔盐电镀中利用成核步骤特别重要。

从式(13)还可看出，在恒电势下，温度升高，晶核密度增大，对电镀有利。但在恒电流下，温度升高，超电势减小，温度升高的作用补偿不了超电势减小的作用，因而晶核密度减小，对电镀不利。

### 2.2 半球成核及其在扩散控制下的长大成为控制步骤时的恒电势暂态极化曲线

在熔盐电化学中常常存在的一个控制步骤是半球成核及其在扩散控制下生长。本文只讨论这一过程。其它成核和长大类型，请参阅文献(4)。在熔盐电化学实验中，通常用平面电极（或用可简化为平面电极的电极）。在没有成核影响时，受离子扩散控制的电极反应有如下恒电势暂态极化公式<sup>(5)</sup>

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{(\pi t)^{1/2}} \quad (14)$$

其特征是： $i(t)$ 随 $t$ 单调地降低。

在有晶核形成时，每个晶核都可看作一个半球电极，这一形状的电极的暂态恒电势极化公式为<sup>(5)</sup>：

$$i(t) = nFA\bar{D}_0^{1/2}C_0 \left[ \frac{1}{(\pi D_0 t)^{1/2}} + \frac{1}{r_0} \right] \quad (15)$$

式中 $r_0$ 为晶核半径。由于 $r_0$ 很小，式中 $\frac{1}{(\pi D_0 t)^{1/2}}$ 一项可忽略，式(15)可简化为：

$$i(t) = nFAD_0C^0/r_0 = 2\pi nFD_0C^0r_0 \quad (16)$$

这是由离子的扩散通量决定的电流，由于扩散层的扩展比晶核的增大快得多，这时， $r_0$ 可看作是常数。

另一方面，可根据晶核长大时物质的变化来计算流过该晶核的电流。这时，晶核半径应看作变量，用 $r$ 表示。沉积出体积为 $dv$ 的物质时所通过的电流为：

$$i(t) = nF\rho dv/Mdt = 2\pi nF\rho r^2 dr/Mdt \quad (17)$$

根据法拉第定律，式(16)和(17)是等价的，将此二式联立，整理并积分得：

$$r = (2D_0C^0Mt/\rho)^{1/2}$$

将 $r$ 代入式(16)得：

$$i(t) = \pi nF(2D_0C^0)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}/\rho^{1/2} \quad (18)$$

这是一个半球形晶核的长大电流。目前，还不能测定通过一个晶核的电流，只能测定过一个电极的电流（内含很多晶核），成核速度的类型对流过整个电极的电流—时间关系有重大影响。

首先看同时成核。由于 $N_0$ 个核是在一瞬间在单位面积上同时形成的，则在电极表面液层的扩散区开始重叠以前，每个核产生的电流相同，故 $N_0$ 个核的总电流为：

$$I(t) = N_0i(t) = \pi nFN_0(2D_0C^0)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}/\rho^{1/2} \quad (19)$$

由此可见， $I(t)$ 与 $t^{1/2}$ 有线性关系，这种关系可作为同时成核的判据。

其次看逐渐成核。这时，单位面积上的 $N$ 个晶核是随时间的推移而逐渐形成的。不同时刻形成的晶核在给定时刻所产生的电流不同。一个在 $u$ 时刻形成的晶核在 $t$ 时刻产生的电流为：

$$i(t) = \pi nF(2D_0C^0)^{3/2}M^{1/2}(t-u)^{1/2}/\rho^{1/2}$$

$N$ 个核在 $t$ 时刻产生的总电流为：

$$I(t) = \int_0^t i(u)dN$$

式中 $t$ 时刻的晶核密度 $N$ 可表示为：<sup>(1)</sup>

$$N = N_0[1 - \exp(-k_n t)] \quad (20)$$

式中 $k_n$ 为成核速度常数。

当 $k_n$ 很小时， $\exp(-k_n t) \approx 1$ ，

$$\begin{aligned} \text{故 } I(t) &= \int_0^t i(u)dN = \int_0^t N_0 k_n \pi n F (2D_0C^0)^{3/2} M^{1/2} \rho^{-1/2} (t-u)^{1/2} du \\ &= \frac{2}{3} N_0 k_n \pi n F (2D_0C^0)^{3/2} M^{1/2} \rho^{-1/2} t^{3/2} \end{aligned} \quad (21)$$

由此可见，在 $k_n$ 很小时， $I(t)$ 与 $t^{3/2}$ 有线性关系，能与同时成核清楚地区别开来。

Hills曾导出了式(19)和(21)<sup>(2)</sup>。但他导出的逐渐成核公式中的数字系数有误。此外，他对逐渐成核可能产生的混淆没有展开讨论。可能产生混淆的情况有： $k_n$ 较大，时间 $t$ 较长，扩散区开始重叠等。

在 $k_n$ 较大时， $\exp(-k_n t) \neq 1$

$$\begin{aligned}
 \text{则 } I(t) &= \int_0^t i(u) dN = \int_0^t N_0 k_n \exp(-k_n u) \pi n F (2D_0 C^0)^{3/2} M^{2/3} \rho^{-1/2} (t-u)^{1/2} du \\
 &= N_0 k_n \pi n F (2D_0 C^0)^{3/2} M^{2/3} \rho^{-1/2} \left[ \frac{2t^{3/2}}{k_n} - \frac{2e^{-k_n t}}{k_n} \int_0^{\sqrt{t}} e^{-k_n y^2} dy \right]
 \end{aligned}$$

当 $k_n$ 很大时,  $e^{-k_n t}$ 和 $1/k_n$ 都很小, 上式右边方括号内第二项可忽略, 故有:

$$I(t) = 2 \pi n F N_0 (2 D_0 C^0)^{3/2} M^{2/3} \rho^{-1/2} t^{3/2} \quad (22)$$

由此可见, 当 $k_n$ 很大时,  $I(t)$ 与 $t^{3/2}$ 有线性关系。因而无法与同时成核区别。实际上, 可以把同时成核看作逐渐成核的一个极端, 式(20)可说明这种情况。因为 $k_n$ 很大时,  $\exp(-k_n t) \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow N_0$ , 逐渐成核趋于其极端之一同时成核。

在 $k_n$ 不很大, 但 $t$ 较长, 以致 $k_n t$ 很大时, 也可得到式(22)的关系。扩散区重叠的影响与此有某些类似。

为了避免这两种成核类型的误判, 要仔细考察极化曲线的趋势, 用极化曲线的上升部分的前半段来处理数据。如能采用快速的采集数据装置, 如各种瞬态数据记录器和微型计算机等, 会有助于减少这种误判。

### 3 结 论

在熔盐电镀中, 镀层质量的控制工艺上办法较少, 成核和长大可能成为控制镀层质量的重要手段。

直接用电化学关系来推导成核和长大的理论公式比经典方法更直接明瞭, 所得的一些关系更加普遍, 并且易于确切了解和使用。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Inman, D.; Vargas, T.; Duan, S. Z. (段淑贞); Dudley, P.; Proceeding, 4th Inter. Symp. on Molten Salts, San Francisco, 1983 (Pub. 1984), 545
- [ 2 ] Hills, G. J. et al; Electrochem. Acta, 19 (1974), 657
- [ 3 ] Erdey-Gruz, T.; Volmer, M.; Z. Physik. Chem. A. 150 (1931), 203
- [ 4 ] Thirsk, H. R.; Harrison, J. A.; A Guide to the study of electrode kinetics, 117, Academic Press, London, and New York, (1972)
- [ 5 ] Bard, A. J.; Faulkner, L. A.; Electrochemical Methods, 143, John Wiley and Sons, New York, 1980