

电极过程的动态显微观察及 电化学参数的同步测定

电解槽的设计和应用

李曼安 许承晃

(材料物化研究所)

摘 要

为实现电极过程的定点动态的显微观察及同步测定电化学参数,我们设计了一个具有三电极的微电解槽.该电解槽能良好地满足有关的电化学测试要求,并能进行电极过程的同步动态显微观察,其显微放大能力达1500倍.为电结晶理论,电镀工艺,金属腐蚀和其它电极过程的研究提供一个有用的研究手段.

一、前 言

定点、动态并同步观察电极的显微组织的演化和测定相应的电化学参数的关系,对于电结晶理论,金属腐蚀与防腐,电镀工艺及其它电极过程的研究,具有重要的意义.由于这种研究方法,不仅可以直接地观察结晶的动态过程,而且能方便地定量控制结晶的推动力(如电动势、电流密度等).因此,能够在改变操作条件(如电解液的浓度、添加剂、基体状态等的变化条件)下,动态地测定结晶推动力和结晶过程演化之间的定量关系.为结晶理论的发展提供至今尚非常缺乏的实验依据.所以,长期以来这个课题一直是电化学、晶体生长二个学科领域的研究者共同感兴趣的问题.为实现此目的,涉及的面较广,许多技术性关键问题尚待解决,其中首先必须研制一个符合上述实验要求的电解槽.国际上不少的电化学工作者进行了这方面的研究.A. Damjanovic 和 J O'M Bockris 设计的电解槽适用的放大倍数可达600倍,其文献出现的动态照片为300倍^[1,2],用于研究铜的电结晶;R. W. Powers 设计的电解槽适用的物镜头32倍(放大倍数640倍).用于研究锌的电沉积,文献出现的动态照片仅150倍^[3];Yozo Koral 设计的电解槽适用放大倍数500倍^[4].以上作者因为采用了定点动态显微观察方法,对于电极过程有关问题的研究比其它方法更有独到之处.但是由于实验技术上的

本文1986年9月30日收到.

困难,既要符合电化学条件,又要适应光学显微镜的工作条件,使得此方法的精度进一步提高受到了限制。目前国际上所报导的文献中,放大倍数仅达 600 倍。对于结晶形貌,取向和演化的观测记录,尚很粗略,而国内有关这方面的论文尚未见报导。

本电解槽为三电极体系,研究电极采用直径 60μ 的微电极,溶液采用流动体系,并附有气体的排放,符合有关电化学实验测试要求。显微放大倍数可高达 1500 倍(物镜 $\times 100$, NA 为 1.25),可以定量测定 $10^{-1}\mu$ 级的变化,并可较清晰地观察到晶粒的取向、生长、吻合、断裂、消长和淘汰等过程。对于金属腐蚀方面可以观察到孔洞生成及扩大,腐蚀条纹的走向等现象。

二、实验装置

本实验装置由 DHZ-1 型电化学综合测试仪、LZ3-304 XY 记录仪,日本产 Olympus BHM-311N 型万能金相显微镜和微电解槽组成。如图版 I 1 所示,其中 (a) 表示整机装置图, (b) 表示安装在显微镜上的电解槽。

图 1 表示电解槽结构的示意图。电解槽由有机玻璃制成。图中 (a) 为电解槽的剖视图,

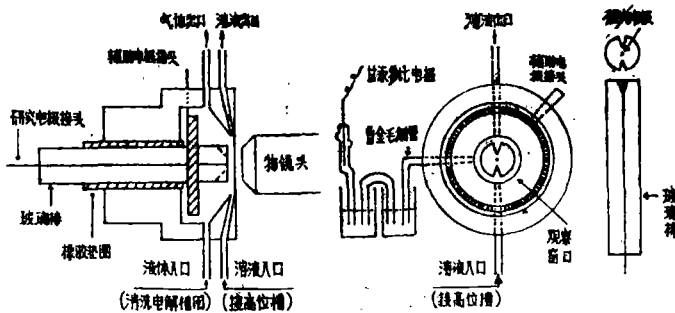


图 1 微电解槽示意图

(a) 电解槽剖视图; (b) 电解槽主视图; (c) 装在玻璃棒上的研究电极

(b) 为主视图, (c) 为装在玻璃棒上的研究电极。显微镜横放,使得电解槽中的研究电极表面垂直于地面。溶液由下向上流过电极表面。电解槽上端设有气体排出口,以利于反应过程气体的排出。溶液的流速由高位槽控制,电解槽的观察窗口采用 $70-80\mu$ 的有机玻璃片。电极表面到观察窗口的距离由显微镜测定,控制在 80μ 左右(溶液层流动的厚度)。电解槽可容 2ml 的溶液。辅助电极为大于 2cm^2 的 Pt 片。参比电极采用鲁金毛细管引出,鲁金毛细管端到电极表面距离 0.35cm 。为减少浓差极化,研究电极采用小于 100μ 的微电极,并在安放电极的玻璃棒上磨出二道进出溶液的“V”字口。本实验装置可以达到 1500 的放大倍数(目镜为 15, 物镜为 100(NA 为 1.25))。

三、电化学实验条件的验证

1. 电极表面电流分布

图版 I 2 表示在硫酸铜溶液中, Cu 在 Cu 基体上晶粒的覆盖情况。其中(a)表示铜基体;

(b)表示电沉积84秒, $I = 14.1\text{mA/cm}^2\text{Cu}$ 在 Cu 电极表面的覆盖情况, 由照片可见, 当 t 等于84秒, 电极表面基本上覆盖上一均匀的 Cu 沉积层。可见电流分布是均匀的。

2. 鲁金毛细管端的位置

(1) 毛细管端到电极表面的电阻 R :

依平板电极计算公式

$$R = \frac{\delta}{KA}$$

式中, δ 为毛细管端到电极距离 0.35cm ; K 为 CuSO_4 溶液的电导率, 由测定得出 $K = 0.17/\Omega\cdot\text{cm}$; A 为微电极面积 $2.83 \times 10^{-5}\text{cm}^2$ 。则 $R = 7.2 \times 10^4\Omega$

(2) 毛细管端到电极表面在通电时所引起的电位差 $\Delta\varphi$ 的估算:

$$\Delta\varphi = IAR \times \frac{d_{\text{管端}}}{L_{\text{周}}}$$

式中, $d_{\text{管端}}$ 为毛细管端的口径 500μ ; $L_{\text{周}}$ 为毛细管端到电极中心距离为半径的周长 25mm 。

当 $I = 15\text{mA/cm}^2$ 时 $\Delta\varphi = 0.61\text{mV}$

由此可见, 由于采用直径为 60μ 的微电极, 即使外加 $I = 15\text{mA/cm}^2$ 的大电流密度, 毛细管管端到电极表面的电位差仅为 0.61mV , 可见其位置的放置是合理的。

3. 微电解槽“⊙”和常规电解槽“H”测定的极化曲线的对比

图2表示微电解槽“⊙”与常规电解槽“H”测定的极化曲线的对比。“H”型常规电解槽容量为 150ml , 由图2可见, 在微电解槽“⊙”和常规电解槽“H”所得到的极化曲线基本一致。

由上述的实验可见, 采用微电解槽“⊙”进行定点动态观察电极的显微组织, 其电极表面电流分布均匀, 和常规电解槽“H”型测定的极化曲线基本一致, 符合电化学实验的测试要求。

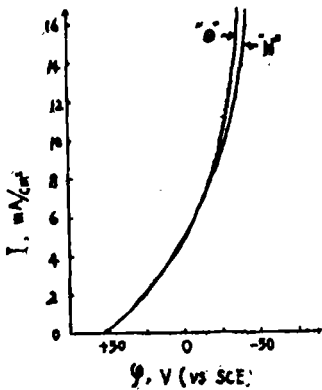


图2 微电解槽“⊙”和常规电解槽“H”测定的极化曲线
溶液组成同图版 I 2, 溶液流速 0.0092ml/sec , Cu电极直径 60μ , $T = 23^\circ\text{C}$, 电位扫描速度 1.25mV/sec , “H”电解槽体积 150ml 。

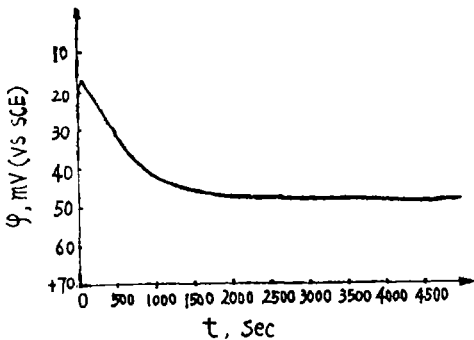


图3 Cu在Cu基体上电沉积的恒电流时间电位曲线
恒 $I = 9.2\text{mA/cm}^2$, $T = 23^\circ\text{C}$, 溶液组成及其它实验条件同图版 I 2

四、定点动态观测示例

1. Cu 在 Cu 基体上电结晶的定点动态观察

图 3 表示在 CuSO_4 溶液中, Cu 在 Cu 基体上电结晶的恒电流时间电位曲线, 电位随时间增加而下降。图版 I 3 表示在图 3 条件下 Cu 电结晶体成长情况。由照片可见, 晶体成长趋于某一确定的形态和取向, 即三角形和四方形。而且, 晶体成长的尺寸可以由照片定量到 $10^{-1} \mu$ 级。图版 I 3 可以看到明显的成长过程。图版 II 4 显示晶粒之间的成长及演化过程, 相邻的两个晶粒, 其中一个成长为正方形而后又消失, 另一个由不规则成长为长方形。

2. Ni 电极在 H_2SO_4 溶液中的阳极极化

图 4 表示 Ni 电极在 $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的阳极极化曲线。其中 2、3、4 点 分别为阳极溶解、纯化、超纯化区。在 2、3、4 点分别持续 200 秒的定点显微照片如图版 II 5 的 (b)、(c)、(d) 所示。而 ϵ 和 f 为恒 $\varphi = 1.2\text{V}$, $t = 200\text{sec}$, 显微放大倍数分别为 300 和 1500 的照片。由图版 II 5 可以看出金属溶解的走向条纹、应力腐蚀及孔腐蚀等情况。

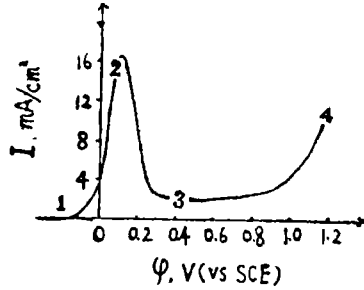


图 4 Ni 电极在硫酸溶液中的阳极极化曲线
 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.1\text{M}$, Ni 电极 $S = 2.13 \times 10^{-4}\text{cm}^2$, 溶液流速 0.0115ml/sec , V 扫 $= \text{mv/sec}$
 $T = 28^\circ\text{C}$, 电极表面液层厚 400μ

五、结 语

1. 本文所报导的电解槽, 能够在 (a) 符合有关电化学测试要求; (b) 显微组织的观测记录 1500 倍的条件, 进行电极显微组织的定点动态观察和相应电化学行为的同步测定。为电结晶, 金属腐蚀的理论和工艺研究提供一个有效的实验手段。

2. 从 Cu 的电结晶和 Ni 的阳极氧化二个示例实验的初步结果, 较有力地说明了定点动态同步记录电极过程的显微组织及电化学行为能够有效地提供一些很有价值的信息。

厦门大学周绍民教授及我所吴伯伟副教授曾提出一些有益的意见, 谨表感谢

参 考 文 献

- (1) Damjanovic, A., Paunovic, M. and Bockris, J.O'M., plating, 50 (1963), 735.
- (2) Damjanovic, A., Paunovic, M. and Bockris, J.O'M., J of Electroanalytical Chem, 9 (1965), 93—111.
- (3) Powers, R.W., Electrochemical Teehnology, 9—10 (1967), 429.
- (4) Yozo korai, Genji okapa and Tetsuro Seiyama Surface Technology, 7 (1978), 331—343.

Kinetic Microscopic Observation on Electrode Process and Synchronous Determination of Electrochemical Parameters

LI Manan Xu Chenghuang

Abstract

For the realization of kinetic microscopic observation on electrode process in situ and synchronous determination of electrochemical parameters, a micro cell with three electrodes was designed. It can well satisfy the requirements of related electrochemical detections and can be used for synchronous kinetic microscopic observation on electrode process in situ. The design shows a magnifying power up to 1500 times, and thus up to provides an useful means for studying electrocrystallization theory, electroplating technology, metal corrosion and other electrode process.

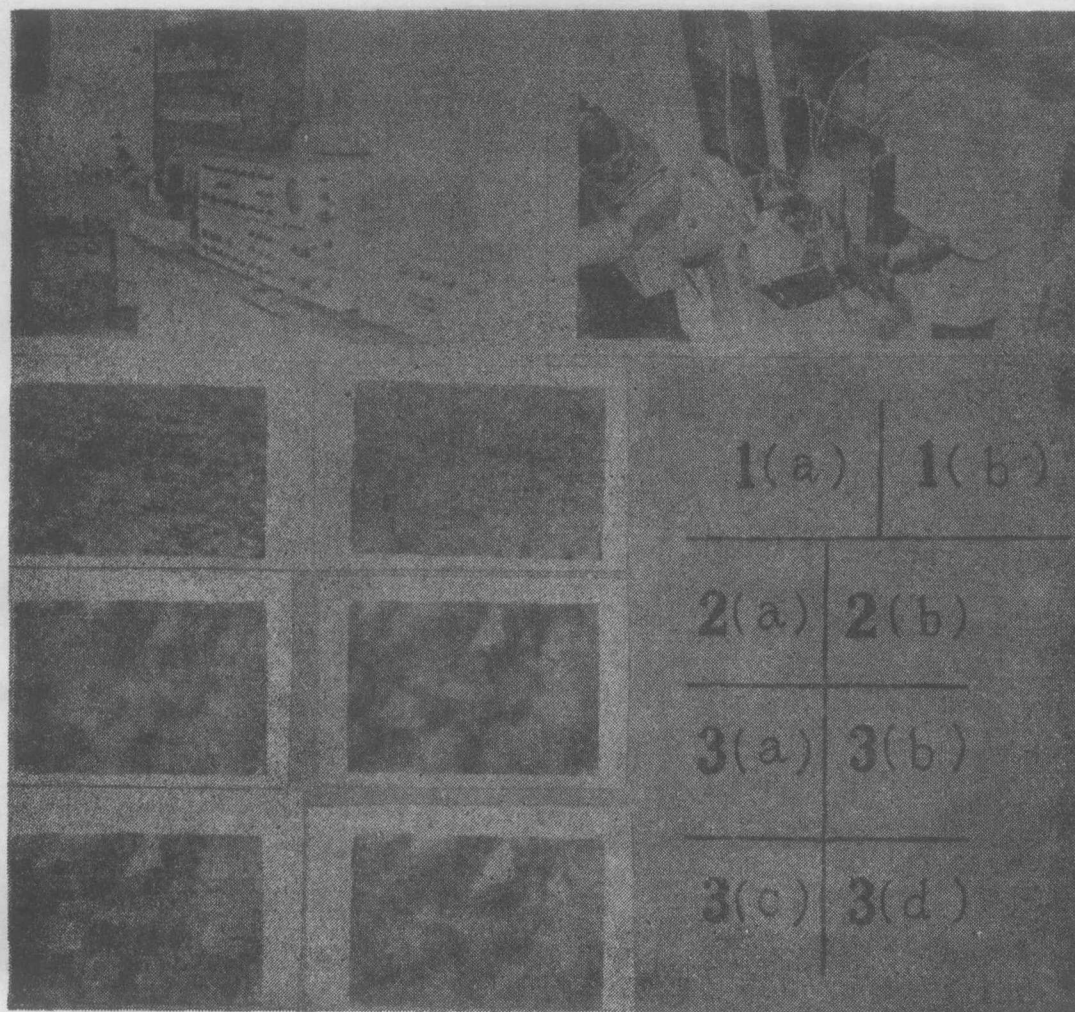


图 版 说 明

1. 实验装置图 (a) 整机装置图; (b) 安装在显微镜上的电解槽
2. 在 Cu 基底上电沉积 Cu 的晶粒复盖情况 (溶液组成: $200\text{g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $30\text{ml/L H}_2\text{SO}_4$, Cu 电极直径 60μ , $I = 14.1\text{mA/cm}^2$, $T = 24^\circ\text{C}$, 液体流过电极表面的切向流速 0.0092ml/sec) (a) Cu 基底 ($\times 1500$); (b) 电沉积时间 84sec ($\times 1500$)
3. Cu 在 Cu 基底上电沉积的晶粒成长过程 (实验条件同图 I 2) 及电沉积时间 (a) 5833秒 ($\times 1500$); (b) 6048秒 ($\times 1500$); (c) 6300秒 ($\times 1500$); (d) 6531秒 ($\times 1500$)



图 版 说 明

4. Cu在Cu基体上电沉积的晶体演化过程 (实验条件同图版 I 2)及电结晶时间 (a)3840秒($\times 1500$); (b) 4180秒 ($\times 1500$); (c) 4304秒($\times 1500$); (d) 4890秒 ($\times 1500$);
5. Ni电极在 H_2SO_4 溶液中的阳极极化定点照片 (a) 基体 ($\times 300$); (b) φ 恒0.1v, 200秒($\times 300$); (c) 为(b)+ φ 恒0.4v, 200秒($\times 300$); (d)为(c)+ φ 恒1.2v, 200秒($\times 300$); (e)1.2v, 200秒 ($\times 300$); (f)1.2v, 200秒($\times 1500$); 其余条件同图 4.