超重力场中电化学沉积法制备材料的研究

高 璟[1,2],刘有智[2],常凌飞[2]
(1.太原理工大学化学化工学院,山西 太原 030024;
2.中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心,山西 太原 030051)

摘要:超重力场中电化学沉积法制备材料,不仅可以缩短制备时间,还可以制备出优异性能的电沉积材料,具有广阔的应用前景。介绍了超重力场中电化学沉积法制备材料的原理及装置,综述了超重力场中电化学沉积法制备材料的国内外研究现状,分析了所存在的不足,并对其未来发展进行了展望。

关键词:超重力;电化学;电沉积;材料
中图分类号:O646 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-4320(2011)05-0035-04

Electrochemical deposition of materials under high gravity fields

GAO Jing[1,2], *LIU You-zhi*[2], *CHANG Ling-fei*[2]
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Electrochemical deposition of materials under high gravity fields can not only save preparation time but also provide the electrodeposited materials with excellent performance, which suggests more promising practical applications. The principle, equipment and current research status of electrochemical deposition of materials under high gravity fields are reviewed. The defect of this method is analyzed. Its future prospect is also put forward.

Key words: high gravity; electrochemistry; electrodeposition; materials

电化学沉积法制备材料可在常温下进行,这将能抑制晶体生长,晶粒尺寸较小,有利于制备出平整且光滑的电沉积层;且电沉积层可一步制得,沉积层厚度可通过控制电位等工艺条件来控制,操作容易,设备简单,是目前材料制备研究的热点[1]。

电化学沉积法制备材料虽然优势明显,但影响因素很多。沉积层的性能不仅与电流、电压、电极性能、溶液浓度、溶液 pH 等有关,而且还受到溶液的离子传质影响,从而导致沉积速度变慢。目前电化学沉积速度主要通过电位来控制。越大的过电位,沉积速度越快,但这将增加制备过程的能耗;电化学反应过程中析氢反应易引起材料氢脆,所产生气体以气泡形式在逸出过程中易导致晶体生长缺陷。且基体上沉积晶核的生成及生长速度不能控制,出现多晶态或非晶态,使得电化学材料性能不高[1-4]。因此,研究如何能加强电化学反应中的传质过程,降低反应过程能耗,消除气体对反应过程的影响,短时间内制备出性能优异的电化学材料尤为重要。

近年来,各国科研工作者将电化学沉积法制备材料过程置于超重力场中进行研究,发现该过程在加强溶液离子传质,消除气体影响,制备性能优异的电化学材料方面显示出独特的技术优势,取得了一系列的结果。本文将对超重力场中电化学沉积法制备材料的原理、装置、研究现状及未来发展做一概述。

1 原理及装置

1.1 原理

超重力技术自 20 世纪问世以来,已应用于分离、传热、吸收、解吸、萃取、精馏等化工过程[5-12]。

超重力指的是比地球重力加速度大得多的环境下,物质所受到的力(包括引力和排斥力)。任一瞬间物质在旋转体内各点所受的超重力分布总和,称为超重力场。在地球上,实现超重力的最简便方法是通过旋转产生离心力而实现的。超重力大小与旋转体的转速和径向位置有关,因此超重力场的大小是可调的。一般用超重力因子(或系数)来衡量超重力大小,即超重力场下任意处或任意点的离心加速度与重力加速度的比值来衡量[5]。

超重力场中可使液体表面张力的作用相对变得微不足道,液体在巨大的剪切力左右下被拉伸或撕裂成微小的液膜、液丝和液滴,产生出巨大的相间接触面积,因此极大地提高了传递速率系数[1]。这将有利于促进电化学反应过程中溶液中离子的传质,缩短电化学反应时间,提高电化学反应效率,降低反应能耗。同时,气体的线速度也得到大幅度提高,这将有利于电化学反应过程中产生的气体快速析出,

收稿日期:2010-12-14
作者简介:高璟(1982-),女,博士生,讲师,从事超重力技术应用研究,gaogao1119@163.com。

防止由此引起的沉积层缺陷。因此,超重力场中有利于高效制备出性能优异的电化学材料。

1.2 装置

目前超重力场中电化学沉积法制备材料的装置主要由离心机改装而成(如图1所示)。通过改变离心机转速营造不同的超重力场。转轴一端为电解槽,另一端为平衡物以维持转轴两端平衡。采用容积为100 cm^3 圆柱形塑料杯作为电解槽。阴阳两极板大小相同,距转轴中心的距离分别为0.22、0.20 m,极距为20 mm,平行相对放置于电解液中。

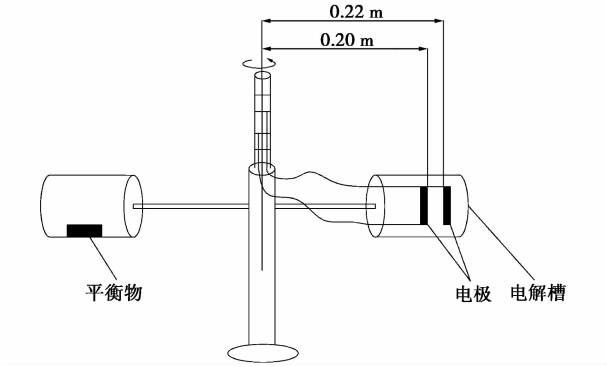

图1 超重力电化学沉积法制备材料装置图

2 超重力场中电化学沉积法制备材料的研究

电化学沉积法是制备导电聚合物膜之类材料的常用方法之一,但目前制备过程中存在聚合速率较慢、沉积效率不高的不足[1,13]。Atobe M 等[14]首先报道了在超重力场中电化学沉积法制备聚苯胺膜的研究。随后在超重力场中电化学沉积法制备聚合物膜的研究报道相继出现。Atobe M 等人使用图1中所示的改进离心机装置,在超重力系数1~300时研究发现,超重力作用于电极表面的各向异性使得聚苯胺膜的聚合速率不同。当电极表面相对于超重力方向朝内时,聚合物膜的聚合速率相比常重力条件下的聚合速率增加;当电极表面相对于超重力方向朝外时,聚合物膜的聚合速率相比常重力条件下的聚合速率减小。同时研究也发现,聚苯胺膜的物理和化学性质(如膜厚、粗糙度、电导率、峰电流、膜的表面形貌)均与电极表面超重力的方向有关。电极表面相对于超重力方向朝内时的聚苯胺膜的物理和化学性质,优于当电极表面相对于超重力方向朝外时和常重力条件下的聚苯胺膜物理和化学性质。Atobe M 等[15]使用同样的改装离心机装置,采用和研究聚苯胺膜同样的研究方法,研究了超重力场中聚噻吩膜和聚吡咯膜的聚合速率和物理化学性质,结果同超重力场中聚苯胺的一样。从而得出:超重力场对电沉积芳香族聚合物膜的聚合速率和膜的质量起到积极作用。超重力场中电沉积聚合物膜时的聚合速率相比常重力场中的聚合速率增加,聚合物膜具有优良的物理和化学性能,且超重力作用于电极表面的各向异性使得聚合物膜的聚合速率及其物理化学性质均不同。

Efrekhari A 等[16]使用图1所示的改装离心机装置,对超重力场中铝基上电沉积聚吡咯膜的稳定性和传导性进行了研究。研究发现,超重力系数越大,峰电流越大,由此得到的聚吡咯膜表面聚合得更致密,内部结构排列更有序,使得所形成的膜的稳定性增强,膜的使用寿命也延长。同时采用了四探针法,对不同超重力系数时的聚吡咯膜电阻率进行测试,研究表明:随着超重力系数的增大,传导率随之增大。说明超重力场中电沉积的聚吡咯膜不仅具有优良的稳定性,还具有优良的导电性,这对超重力场中电化学沉积法制备聚合物膜的研究具有重要价值。

金属薄膜材料广泛应用于微电子产品中,目前主要采用电化学沉积法制备。金属薄膜材料的物理、化学和力学性能在一定程度上取决于薄膜的微观结构,包括晶粒的尺寸及分布、缺陷等。因此如何能在短时间内电沉积出性能好的致密金属薄膜一直是该类材料行业追求的目标[1]。近年来,科研者研究了在超重力场中电化学沉积法制备金属薄膜,并取得了一定的成效。

Gong 等[17]研究了超重力场中镍基化学镀铜过程。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析铜膜成分及表面形貌发现,铜膜生长速度随着超重力系数的增大而显著增大。当超重力系数为1 430时,其生长速度可达到常重力条件下的2倍多。超重力场中相比常重力场中电镀速率也增大。同时也发现,镀膜表面平行于超重力方向时比垂直于超重力方向时可获得更好的电镀效果,相同时间内不仅膜厚增加的较多,电镀速率增大的较多,且铜晶粒生长的速度较快,铜膜更致密。

Efrekhari A 等[18]研究了超重力场中制备合金材料。研究硅基体上电沉积铜膜时,考察了不同超重力系数、不同沉积时间所获得的铜膜厚度。结果表明:沉积相同厚度的铜膜时,超重力场中相比常重力场中沉积的时间短,且超重力系数越大,沉积相同厚度的铜膜所需的时间越短。笔者研究了沉积膜厚为120 nm时,超重力系数对沉积膜导电性能的

影响。结果表明:随着超重力系数的增大,沉积时间随之变短,沉积速率随之加快,这使得粒子间在沉积过程中强烈集合碰撞,从而容易形成致密膜,导电性能增加,说明超重力场中有利于短时间内沉积导电性能好的致密膜。通过研究常重力和不同超重力场中沉积膜的电阻率和膜厚的变化情况表明:沉积相同厚度的膜时,超重力场中相比常重力场中沉积的膜的电阻率小,且超重力系数越大,铜膜的电阻率越小。同样验证了超重力场中电沉积可降低膜阻,增强膜的导电性。通过测定,超重力场中沉积 120 nm 铜薄膜的电阻率为 7.2 μΩ/cm,远远大于常重力条件下金属铜的电导率 1.67 μΩ/cm。分析原因可能是由于常重力条件下电沉积铜膜时可能有 Cu_2O 形成,或是沉积的铜膜存在缺陷和含有氢气所导致的。而在超重力场中,短时间内便可沉积相同厚度的、导电性能好的致密铜膜,这将能避免以上情况的发生。同时研究发现,超重力场中电沉积的铜膜粗糙度小,生长指数大,且超重力系数越大,粗糙度越小,生长指数越大,膜面生长趋向于扩散过程,这表明超重力场有利于电沉积表面光滑的膜。通过拉脱实验表明超重力场中可加强沉积膜的附着力,且附着力随着超重力系数的增大而增大。以上研究说明,超重力场中电沉积金属薄膜,可在短时间内电沉积出性能好、附着力好的致密金属薄膜。

郭占成等[19]使用图 1 所示的改进的离心机装置,研究了超重力场中金属镍电沉积过程。通过对阴极上剥离的镍的研究发现,随着超重力系数的增大,阴极的电流效率下降,沉积的金属镍中的 H 含量降低,韧性、抗拉强度和硬度均提高,尤其是当旋转方向与电场同向时,即惯性力与电流方向同向时,沉积的金属镍的韧性提高得更显著些。通过扫描电子显微镜(SEM)观察沉积金属镍的表面形貌发现,超重力场中电沉积金属镍的表面光洁、晶粒均匀、膜致密、缺陷少,且晶粒大小随超重力系数的增大而减小,这将利于提高沉积金属镍的韧性、抗拉强度和硬度。通过 X 射线衍射(XRD)分析其组成结构发现,当超重力系数为 492 时,电沉积镍晶体(111)面、(200)面和(220)面衍射峰所对应的衍射角同标镍晶体的很接近,而常重力下的则相差较大,表明超重力场中电沉积镍晶体缺陷小。且超重力系数增大,衍射峰也变宽,表明一次沉积的晶粒大小随超重力系数增大而减小。进而用 Scherrer 公式估算出不同超重力场中的晶粒大小,结果也表明超重力有细化晶粒的作用,这将有利于提高沉积的金属镍的力学性能。

研究中测定了不同超重力系数下的析氢伏安曲线,结果表明:超重力可促进氢核产生和气泡溢出,而对氢离子电子转移无显著影响。为明确超重力对镍离子的电化学反应是否有影响,在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中加 0.0454 mol/L 的 Ni_2SO_4。通过常重力和超重力场中不同扫描速度循环伏安测定表明:在所研究的极化范围内镍离子还原速度受扩散过程控制,且为可逆过程,由此可进一步说明超重力场中可促进镍离子的扩散。

通过对电极表面气泡形成、逸出及运动轨迹的分析得出,超重力场中气泡更容易逸出,电沉积金属镍的氢含量降低,且当电场与旋转方向同向时,电沉积金属镍中氢含量更低,使得氢析出超电位降低以及晶体生长缺陷少。也就是说电场与旋转方向同向时更有利于获得结构致密、性能更好的电沉积材料。

刘婷等[20]报道了超重力垂直于电极表面时电沉积金属镍的研究。其使用图 1 所示的装置,通过 XRD 分析沉积镍的晶体结构,并用 Scherrer 公式估算晶粒大小。结果发现,超重力系数增大,晶面衍射峰变宽,表明超重力可细化晶粒。采用积分面积法计算不同超重力系数下晶体的(111)、(200)晶面衍射峰的积分强度,结果发现:随着超重力系数的增大,(111)晶面和(200)晶面的衍射峰强度趋于一致。表明随着超重力系数的增大,沉积镍由较强的(200)择优取向(即织构)转变为无特定的结晶织构。Pangarov 等指出电沉积时晶粒的择优取向实质上取决于阴极过电位。他们的计算结果表明,对于镍,在低的过电位下最容易形成的是(111)结构;随着过电位的增高,会出现(200)织构。根据(111)、(200)晶面衍射峰积分强度的变化规律推测出阴极过电位随着超重力系数的增大而降低。同时研究发现,槽电压随着超重力系数的增大而降低。而由于超重力对阴极平衡电位,阳极平衡电位,溶液压降,以及阳极过电位的影响很小,可以忽略不计,因而间接说明了阴极过电位随着超重力系数的增大而降低,这使得电沉积镍(111)晶面的衍射峰强度逐渐升高,而(200)晶面的衍射峰强度逐渐降低。

研究中通过沉积金属镍的原子力显微镜(AFM)图及其计算出的粗糙度值表明:超重力场中电沉积金属镍的表面相对平整,粗糙度明显降低,且随着超重力系数的增大,晶粒的直径逐渐变小,沉积金属镍的表面越平整,粗糙度越小。当超重力系数为 354 时,沉积金属镍的表面粗糙度由常重力下的

20.9 nm 降低到 4.9 nm。通过使用显微硬度计和电子万能试验机对沉积金属镍的维氏显微硬度和抗拉强度的测试表明:随着超重力系数的增加,沉积金属镍的硬度和抗拉强度均逐渐增大。当重力系数为354时,沉积金属镍的硬度和抗拉强度分别达到HV898和944 MPa,比常重力条件下分别提高了HV604和646 MPa。通过抗拉强度值算出的平均颗粒直径进一步说明了在超重力场中电沉积金属镍的晶粒得到细化,这与XRD和AFM的测试结果相一致,证明超重力场中电沉积金属镍的力学性能得到明显改善。

3 结语与展望

超重力场中电沉积法可加强溶液中离子传质,提高沉积效率;可促进气体析出,防止由此造成的沉积材料产生缺陷;制备出的电化学材料不仅具有优良的物理和化学性能,同时还具有优良的稳定性和导电性。该法为高效、低能耗制备性能优异的电化学材料开辟了一条新途径,但目前仍存在一些问题:

(1)有些机理尚需阐明,很多问题仍需研究,如超重力场中电化学反应过程的影响因素、过程传质特性等。建议继续进行大量的基础研究,从而提出超重力场中电化学技术应用的理论依据和传质机理,建立超重力场中电化学技术应用模型,为其应用提供重要的理论和数据支持。

(2)超重力场中电化学沉积法制备材料所使用的装置结构仍具局限性。目前在超重力场中电化学沉积法制备材料所使用的装置主要是改进的离心机装置,其中的电解液是一次性装入塑料杯中,操作结束后将电解液排出,过程对电解液进行批量处理,属于间歇操作。由于超重力环境下高速旋转形成转动惯量的制约,这种装置结构仅适用于小批量间歇操作,不适宜于放大应用,也不能使超重力场强化过程传质的特性有效发挥,且受限于镀件结构的变化。因此,开发可连续操作的、方便更换各类镀件结构的、适合工业化放大应用的超重力电化学反应工艺及其材料制备装置具有重要的研究意义。

(3)超重力场中电化学沉积法制备材料的技术优势十分明显,但还应结合超重力技术自身所消耗的电能和投入费用综合研究,以便为该技术的工业化应用提供经济性指导。

参考文献

[1] 周绍民. 金属电沉积—原理与研究方法[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987.

[2] Efrekhari A, Harati M, Pazouki M. Electrochemical synthesis of polypyrrole macro-tubes on aluminum substrate[J]. Synthetic Metals,2006,156(9/10):643 - 647.

[3] Efrekhari A. Deposition of stable electroactive films of polynuclear cyanides onto silicon surface[J]. ournal of Electroanalytical Chemistry,2003,558(30):75 - 82.

[4] Xiao F, Hangarter C, Yoo B, *et al*. Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures[J]. Electrochimica Acta,2008,53(28):8103 - 8117.

[5] 刘有智. 超重力化工过程与技术[M]. 北京:国防工业出版,2009.

[6] Li X P, Liu Y Z, Li Z Q, *et al*. Continuous distilation experiment with rotating packed bed[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2008,16(4):656 - 662.

[7] 张振翀,栗秀萍,刘有智. 两级分离式超重力精馏实验研究[J]. 现代化工,2010,30(4):79 - 81.

[8] Li Y, Liu Y Z, Zhang L Y, *et al*. Absorption of NO_x into nitric acid solution in rotating packed bed[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2010,18(2):244 - 248.

[9] 刘有智,张琳娜,李裕,等. 卤水提溴工艺中超重力空气吹出技术研究[J]. 现代化工,2009,29(8):78 - 81.

[10] Jiao W Z, Liu Y Z, Qi G S. A new impinging stream-rotating packed bed reactor for improvement of micromixing iodide and iodate[J]. Chemical Engineering Journal,2010,157(1):168 - 173.

[11] 焦纬洲,刘有智,刘建伟,等. 超重力旋转床处理焦化氨氮废水中试研究[J]. 现代化工,2005,27(S1):257 - 259.

[12] Li X P, Liu Y Z. Characteristics of Fin baffle packing used in rotating packed bed[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2010,18(1):55 - 60.

[13] Eftekhari A. Aluminum as a suitable substrate for the deposition of conducting polymers: Application to polyaniline and enzyme-modified electrode[J]. Synthetic Metals,2001,125(3):295 - 300.

[14] Atobe M, Hitose S, Nonaka T. Chemistry in centrifugal field: Part I. Electrooxidative polymerization of aniline[J]. Electrochem Commun,1999,1(7):278 - 281.

[15] Atobe M, Murotani A, Hitose S. Anodic polymerization of aromatic compounds in centrifugal fields[J]. Electrochem. Acta,2004,50(4):977 - 984.

[16] Eftekhari A. Enhanced stability and conductivity of polypyrrole film prepared electrochemically in the presence of centrifugal forces[J]. Synthetic Metals,2004,142(1):305 - 308.

[17] Gong Y P, Guo Z C, Lu W C. Electtroless copper coating on nickel foils in super-gravity field[J]. Mater Lett,2005,59(6):667 - 670.

[18] Eftekhari A. Improving Cu metallization of Si by electrodeposition under centrifugal fields[J]. Microelectronic Engineering,2003,69(1):17 - 25.

[19] Guo Z C, Gong Y P, Lu W C. Electrochemical Studies of Nickel Deposition from Aqueous Solution in Super-gravity Field[J]. Scientia Sinica(Technologica),2007,50(1):39 - 50.

[20] 刘婷,郭占成,王志,等. 超重力场中电沉积金属镍的结构与性能[J]. 中国有色金属学报,2008,18(10):1858 - 1863. ■