

电沉积过程中纳米粒子温度变化规律研究^①

郑瑞伦, 张翠玲

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715; 重庆工商大学 计算机科学与信息工程学院, 重庆 400067

摘要: 建立了考虑到热交换和质量交换情况下, 电沉积过程中纳米粒子热力学函数满足的方程. 探讨了电镀生长、动力学生长和扩散生长这 3 种生长机制情况下, 粒子温度随粒子线度的变化规律. 结果表明: 小岛生长开始时, 小岛温度随粒径增大而急剧升高; 当小岛半径增大到开初的 1.05 倍时, 温度缓慢降低; 其中动力学生长降温最慢, 而电镀生长降温最快. 增大电流密度和电解液浓度不会改变小岛温度随粒径的变化情况, 但会使温度有所升高.

关键词: 电沉积; 纳米粒子; 温度; 线度; 热交换

中图分类号: O414

文献标识码: A

电沉积制备纳米晶金属等纳米材料, 因其可在大面积或复杂形状的零件上获得好的外延生长且可在常温常压下操作等优点而广泛应用. 已有许多文献对制备工艺、所制纳米材料性能进行了研究^[1-7], 而对晶核形成、生长过程中粒子的热量和质量交换特性、温度变化规律研究甚少. 文献[8,9]用实验制备了纳米晶, 并对形状、结构等进行研究, 文献[10]从晶核生长动力学角度探讨了晶粒线度与电沉积时间的关系, 但这些研究未考虑纳米粒子的热量和质量交换, 未研究粒子温度变化规律. 本文将应用能量守恒和熵增加原理对这个问题进行定量探讨.

1 模型和满足的方程

用电沉积在平面基底上沉积半径 R 的球冠形小岛, 小岛与基底接触角 θ , 基底和小岛周围充满电解液(图 1). 在小岛生长过程中, 电解液、小岛以及基底之间发生热交换, 电解液与小岛之间发生质量交换. 这种交换过程随时间而变, 与小岛、电解液、基片的性质、温度和 θ 有关. 小岛与基底和电解液的接触面积分别为 $S_{\text{sub}}, S_{\text{el}}$, 小岛体积 V , $S_{\text{sub}} = \pi R^2(1 - \cos^2\theta)$, $S_{\text{el}} = 2\pi R^2(1 + \cos\theta)$, $V = \frac{1}{3}\pi R^3(2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta)$.

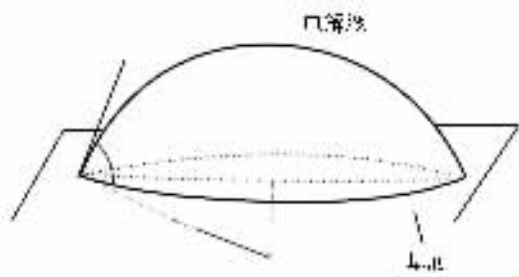


图 1 电沉积生长小岛示意图

它们的最大可能值为 $S_{\text{sub max}} = \pi R^2$, $S_{\text{el max}} = 4\pi R^2$, $V_{\text{max}} = \frac{4}{3}\pi R^3$. 令 $f_{\text{sub}}, f_{\text{el}}, f_v$ 分别为上述量与最大值之比, 则有

$$f_{\text{sub}} = 1 - \cos^2\theta \quad f_{\text{el}} = \frac{1}{2}(1 + \cos\theta) \quad f_v = \frac{1}{2} + \frac{3}{4}\cos\theta - \frac{1}{4}\cos^3\theta \quad (1)$$

在电沉积小岛长大的过程中有如下热交换过程.

① 收稿日期: 2007-03-20

基金项目: 教育部工程研究中心重大项目(07011302).

作者简介: 郑瑞伦(1944-), 男, 四川兴文人, 教授, 主要从事凝聚态物理的研究.

1) 电沉积结晶化过程中, 单位时间传给小岛的热量为

$$\frac{dQ_1}{dt} = C \frac{\rho}{\mu} \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

其中: C 为小岛的摩尔焓, ρ 和 μ 分别为小岛的质量密度、摩尔质量, V 为体积.

2) 单位时间由小岛通过接触面向基底和电解液放出的热量为

$$\frac{dQ_2}{dt} = (\alpha_{el} S_{el} + \alpha_{sub} S_{sub})(T - T_o) \quad (3)$$

其中: T_o 和 T 是电解液—基底的共同温度(T_o)和小岛温度(T), α_{el} 和 α_{sub} 分别为小岛单位表面积与电解液和基底的热交换系数.

3) 形成表面吸热. 设 $\gamma_{el}, \gamma_{sub}$ 分别为小岛与电解质、基底的接触面的比表面能, 则单位时间形成小岛表面吸收的热量为

$$\frac{dQ_3}{dt} = \gamma_{el} \frac{dS_{el}}{dt} + \gamma_{sub} \frac{dS_{sub}}{dt} \quad (4)$$

4) 设 c 为小岛比热, $m = \rho v$ 为它的质量, 则电解过程中单位时间加热小岛的热量为

$$\frac{dQ_4}{dt} = cm \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

将(2)–(5)式相加, 求得单位时间小岛熵的变化(以吸热为正, 放热为负)为

$$\frac{d(\Delta S)}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} + \frac{dQ_3}{dt} - \frac{dQ_4}{dt} \right) \quad (6)$$

引入有效热交换系数 α_{eff} 和有效比表面能 γ_{eff}

$$\alpha_{eff} = 4\alpha_{el} f_{el} + \alpha_{sub} f_{sub} \quad \gamma_{eff} = 4\gamma_{el} f_{el} + \gamma_{sub} f_{sub} \quad (7)$$

由上述各式求得

$$\frac{d(\Delta S)}{dt} = \frac{C \rho f_v}{T \mu} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} - \frac{\pi R^2 \alpha_{eff}}{T} (T - T_o) + \frac{2\pi R \gamma_{eff}}{T} \frac{dR}{dt} - \frac{4c \rho f_v \pi R^3}{3T} \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

2 粒子线度随沉积时间的变化

2.1 电镀情况

电镀时电流密度为常数, 小岛原子数变化速度为常数. 设 $t=0$ 时小岛体积 $V_o = \frac{4}{3}\pi R_o^3$. 基底单位面积上小岛数为 n , 单位时间流向基底单位面积的离子数即电流密度为 J , 因而单位时间流向 1 个小岛表面的离子数为 J/n . 1 个小岛的摩尔数为 $m/\mu = \rho V/\mu$, 由电解常数 F 的定义可知 1 个小岛最大可能沉积结晶的离子数为 $(\rho V/\mu)F$. 设 1 个小岛最大体积为 V_m , 则经 t 时间小岛体积增加为 $JV_m t / n \rho VF = J\mu t / n \rho f_v F$, 由此求得

$$R = \left(R_o^3 + \frac{3J\mu t}{4\pi f_v F \rho n} \right)^{1/3} \quad (9)$$

2.2 恒电位生长

此时, 有两种生长机制: 一种是局域电流密度 j_{or} 为常数(称为动力学生长), 另一种是电解液中的离子限于向小岛表面扩散(称为扩散生长). 动力学生长中, 小岛半径与生长时间 t 成正比; 而扩散生长机制, 小岛表面积与生长时间 t 成正比. 很易求得

对动力学生长机制

$$R = R_o + \frac{j_o + \mu f_{el} t}{F \rho f_v} \quad (10)$$

对扩散生长机制

$$R = \left(R_o^2 + \frac{2\mu C_o D_o t}{\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

式中: C_0 为电解液中离子浓度, D_0 为带电离子的扩散系数.

3 小岛温度随粒子线度的变化

定态时, 小岛的熵应不随时间而变, 即 $d(\Delta S)/dt = 0$, 由(8)式得到

$$4 \frac{C_0}{\mu} f_v R dR - \alpha_{\text{eff}} (T - T_0) R dt + 2\gamma_{\text{eff}} dR - \frac{4}{3} c \rho f_v R^2 dT = 0 \quad (12)$$

3.1 电镀情况

为简化, 引入无量纲半径 $x = R/R_0$ 和无量纲温度 $y = (T - T_0)/T_0$, 并令

$$A = \frac{3F\alpha_{\text{eff}}\pi nR_0^2}{\mu c J} \quad B = \frac{3C}{\mu c T_0} \quad D = \frac{3\gamma_{\text{eff}}}{2c\rho f_v R_0 T_0} \quad (13)$$

将(9)、(13)式代入(12)式, 得到

$$x^2 \frac{dy}{dx} + Ax^3 y = Bx + D \quad (14)$$

初始条件为当 $x = 1$ 时, $y = 0$. 由微分方程的理论求得解为

$$y = e^{-\frac{1}{2}Ax^2} \left\{ -\frac{D}{x} + B \ln x + \frac{1}{2}ADx + \frac{1}{4}BAx^2 + \frac{1}{24}DA^2x^3 + \frac{1}{32}BA^2x^4 + \frac{1}{240}DA^3x^5 + \frac{1}{288}BA^3x^6 - E(\theta) \right\} \quad (15)$$

将(1)、(13)式代入(15)式, 得到电镀情况下的小岛温度 T 为

$$T = T_0 + T_0 e^{-\frac{1}{2}AR^2/R_0^2} \left\{ -\frac{DR_0}{R} + B \ln \left(\frac{R}{R_0} \right) + \frac{1}{4}BA \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \frac{1}{24}DA^2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 + \frac{1}{32}BA^2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^4 + \frac{1}{240}DA^3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^5 + \frac{1}{288}BA^3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^6 - E(\theta) \right\} \quad (16)$$

$$E(\theta) = -D(\theta) + \frac{1}{2}AD(\theta) + \frac{1}{4}BA + \frac{1}{24}D(\theta)A^2 + \frac{1}{32}BA^2 + \frac{1}{240}D(\theta)A^3 + \frac{1}{288}BA^3$$

$$D(\theta) = \frac{3\gamma_{\text{eff}}}{2c\rho R_0 T_0} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos \theta - \frac{1}{4} \cos^3 \theta \right)^{-1}$$

3.2 恒电位生长情况

分别将(10)、(11)式代入(12)式, 得到恒电位生长情况的微分方程, 解此方程, 并将(1)、(10)、(11)式代入, 最后结果是

对动力学生长机制

$$T = T_0 + T_0 \left\{ \frac{B}{A_1(\theta)} \left[1 - \left(\frac{R_0}{R} \right)^{A_1(\theta)} \right] + \frac{D(\theta)}{A_1(\theta) - 1} \left[\frac{R_0}{R} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^{A_1(\theta)} \right] \right\} \quad (17)$$

对扩散型生长机制

$$T = T_0 + T_0 e^{-A_2(\theta)R/R_0} \left\{ -D(\theta) \frac{R_0}{R} + [A_2(\theta)D(\theta) + B] \ln \left(\frac{R_0}{R} \right) + [A_2(\theta)B + \frac{1}{2}A_2^2(\theta)] \frac{R_0}{R} + \left[\frac{1}{4}A_2^2(\theta)B + \frac{1}{12}A_2^3(\theta) \right] \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 + \frac{B}{18}A_2^3(\theta) \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - E^1(\theta) \right\} \quad (18)$$

$E^1(\theta)$ 和 $A_1(\theta), A_2(\theta)$ 由下式给出

$$E^1(\theta) = -D(\theta) + A_2(\theta)B + \frac{1}{2}A_2^2(\theta) + \frac{1}{4}A_2^2(\theta)B + \frac{1}{12}A_2^3(\theta) + \frac{1}{18}BA_2^3(\theta)$$

$$A_1 = \frac{3F\alpha_{\text{eff}}}{2\mu c j_{10c}} (1 + \theta)^{-1} \quad A_2 = \frac{3R_0\alpha_{\text{eff}}}{4\mu C_0 D_0 c} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos \theta - \frac{1}{4} \cos^3 \theta \right)^{-1} \quad (19)$$

4 电流密度和电解液浓度对小岛温度的影响

以生长 Cu 为例说明. 文献[1]给出: $\rho = 8.93 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 63 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $c = 3.9 \times 10^2$

$J/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 摩尔焓 $C = 3 \times 10^5 \text{ J/mol}$, Cu与电解液和基底(Al)的热交换系数为 $\alpha_{\text{el}} = 6 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, $\alpha_{\text{sub}} = 1.5 \times 10^5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, Cu与电解液和基底接触的比表面能为 $\gamma_{\text{el}} = 0.29 \text{ J/m}$, $\gamma_{\text{sub}} = 0.84 \text{ J/m}^2$, 法拉第常数 $F = 9.6485 \times 10^7 \text{ C/kg}$. 由(7)求得: $\alpha_{\text{eff}} = (1.2 + 1.2\cos\theta + 15\sin^2\theta) \times 10^4 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, $\gamma_{\text{eff}} \approx 1 \text{ J/m}$. 设 $T_0 = 300 \text{ K}$, $R_0 = 10 \text{ nm}$, 带电离子扩散系数 $D_0 = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$, $n = 10^8 \text{ m}^{-2}$, 将这些数据代入(13)、(19)式, 得到

$$A = 6.123 \times 10^{-4} \left(\frac{F}{J} \right) \quad B = 122 \quad D(\theta) = \frac{57.62}{2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta}$$

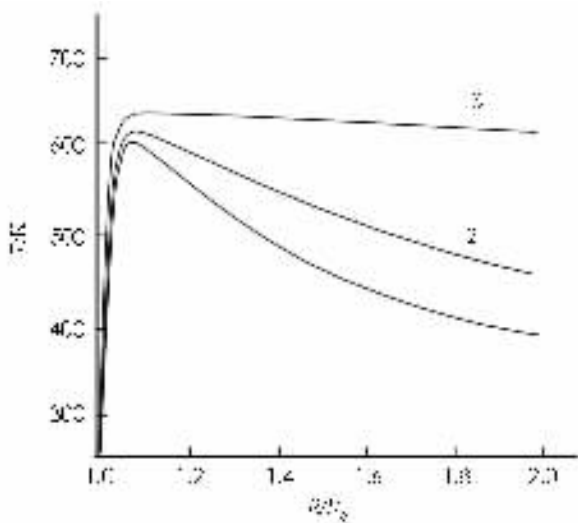
$$A_1(\theta) = 6.1 \times 10^6 \frac{F(1.2 + 1.2\cos\theta + 15\sin^2\theta)}{j_{\text{oc}}(1 + \cos\theta)} \quad (20)$$

$$A_2(\theta) = 0.6105 \frac{(1.2 + 1.2\cos\theta + 15\sin^2\theta)}{c_0(2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta)}$$

将上述数据代入(16)、(17)、(18)式, 得到小岛温度的变化关系. 设接触角为60度, 取电流密度 $J = 5 \text{ A/cm}$, $j_{\text{oc}} = 10 \text{ mA/cm}$, 电解液浓度为 0.2 mol/L . 进行计算, 得到的温度随粒子线度的变化曲线见图2. 由图2看出, 在3种电沉积过程中, 在小岛生长的开始阶段, 小岛的温均随粒径增大而急剧升高; 当小岛半径增大到开初的1.05倍时, 小岛温度又随粒径增大而缓慢降低. 其中, 动力学生长情况降温最慢, 而电镀生长情况降温最快.

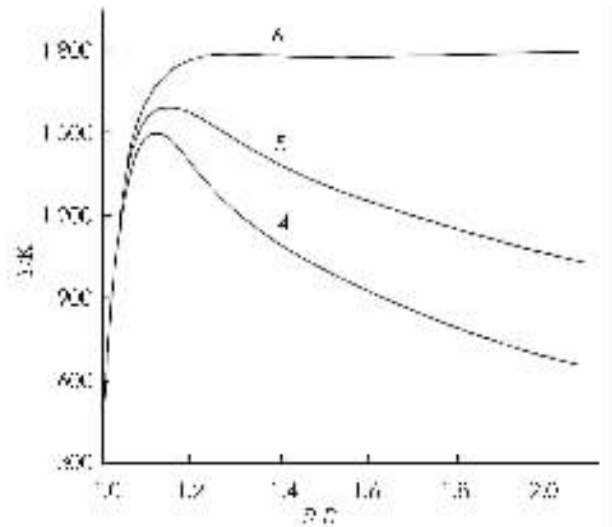
让电流密度、电解液浓度扩大4倍, 其它条件不变, 所计算的小岛温度随粒径的变化曲线分别如图3的曲线4,5,6所示. 由图3看出, 电流密度、电解液浓度扩大4倍后, 在3种电沉积过程中, 小岛温度随粒径的变化趋势未改变, 只是温度有所升高.

例如: 当 $R = 1.4R_0$ 时, 电流密度、电解液浓度扩大4倍后, 电镀、动力学、扩散生长这3种机制小岛温度分别由480,555,660 K变为1083,1380,1740 K; 而 $R = 1.8R_0$ 时, 电流密度、电解液浓度扩大4倍后, 小岛的温分别由414,504,660 K变为774,1140,1738 K.



1. 电镀生长; 2. 动力学生长; 3. 扩散生长.

图2 电流密度、电解液浓度恒定时
小岛温度随粒径的变化



4. 电镀生长; 5. 动力学生长; 6. 扩散生长.

图3 不同电流密度、电解液浓度
情况下小岛温度随粒径的变化

5 结 论

1) 电沉积过程中纳米粒子的温度变化规律与沉积机制有关. 对电镀、动力学生长和散生长这3种沉积机制, 温度变化规律分别由(16)、(17)、(18)式表示;

2) 3种电沉积过程中, 小岛生长开始时, 其温度均随粒径增大而急剧升高, 当小岛半径增大到开初的1.05倍时, 小岛温度又随粒径增大而缓慢降低. 其中, 动力学生长降温最慢, 而电镀生长降温最快;

3) 增大电流密度和电解液浓度不会改变 3 种沉积过程小岛温度随粒径的变化情况, 但会使温度升高.

参考文献:

- [1] 刘 鹏, 童叶翔, 扬绮琴. 纳米材料的电化学制取及应用 [J]. 电化学, 2006, 12(2): 119 - 124.
- [2] 程 岩, 于 明, 严曼明, 等. 碱性溶液中的电化学性质及反应机理 [J]. 电化学, 2006, 12(2): 132 - 138.
- [3] Wilson B, Fink N, Grundmeier G. *Electrochimica Acta* [J]. 2006, 51(15): 3066 - 3075.
- [4] Bakonyi I, Toth-Kadar E, Pogany L, et al. Preparation and characterization of d. c-plated anocrystalline niclelectyodeposits [J]. *Surface Coat Technol*, 1996, 78(1): 124 - 136.
- [5] 杨 霞, 李 建, 白 浪. 自形成 $MnFe_2O_4$ 磁性液体的磁性研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(1): 9 - 14.
- [6] 陈娟敏, 李 建, 白 浪. $CuFe_2O_4$ 纳米微粒及其形成磁性液体的磁性研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(7): 38 - 43.
- [7] 李 强, 李 建, 王 跃, 等. $0.8ZnFe_2O_4-0.2MnFe_2O_4$ 纳米颗粒磁化性质的实验研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(9): 47 - 51.
- [8] 陶芝勇, 刘佩芳. Pt 在多晶 Au 微盘电极上电沉积成核与晶体生长 [J]. 电化学, 2004, 10(3): 279 - 285.
- [9] 孙雅峰, 牛振江, 岑树群. 氢气泡模法电沉积制备三维多孔铜薄膜 [J]. 电化学, 2006, 12(2): 177 - 182.
- [10] Imre Bakonyi, Eniko To the-Kaadar, Lajos Pogany, el al. Preparation and characterization of d\c-plated anocrystalline niclelectrodeposits [J]. *SURFACE coat Technol*, 1996, 78(1): 124 - 136.

Study on Temperature Changing of Nano-particles on the Eletroplating

ZHENG Rui-lun¹, ZHANG Cui-ling²

1. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Computer Science and Information Engineering College, Chongqing Business and Technology University, Chongqing 400067, China

Abstract: The equation satisfied with the thermodynamic function of nanoparticles is found when heat transfer and mass-exchange play an important role on the electroplating. The variation of nanoparticles's temperature with nanocrystalline, current density, and electrolyte mass concentration on the electroplating, kinetics and diffusion growth. It finds that the island's temperature increases rapidly at the first stage of island growth when these electroplating, but the temperature decreases slowly when radius increases to 1.05 times, while the decrease of temperature on the kinetics growth is the most slow and the most rapidly on electroplating. It is the same to the variation of temperature when current density and electrolyte mass concentration increase, but the temperature is higher.

Key words: electroplating; nanoparticles; temperature; crystalline; heat transfer

责任编辑 潘春燕