

电化学沉积金属银的二维枝晶生长及其结构*

骆桂蓬 韦 钰

(东南大学生物医学系, 南京 210018)

摘 要

用电化学沉积方法, 在液面有机单分子层诱导下生长出二维银膜。当电极电位由高向低快速转换时, 银膜边界发生形态转变, 生长出大量枝晶, 尺度为几十微米, 旁枝与主枝夹角约为 60° , 且具有明显的分形自相似结构。

关键词 电化学沉积、单分子层、枝晶、分形

电化学方法进行金属沉积规律及其结构的研究近年来又受到普遍重视^[1-6]。这应归功于分形概念的引入, 特别是 DLA(Diffusion Limited Aggregation) 模型的提出^[7]。新的研究结果表明^[8], 金属沉积形态受生长条件控制有几种不同形式: DLA 形、单一均匀形、枝晶等。随着单分子膜(又称 LB 膜)技术的发展, 有人已将电解液表面铺上具有负极性亲水端的有机分子膜, 在该层单分子层下表面沉积出二维超微粒银膜^[9], 还观察到一些形态转变现象^[10, 11]及分形结构^[12]。本文报道了在一种聚合物液晶单分子层界面下, 通过快速改变电极电位的方法, 使银膜边界发生形态转变, 生长出大量枝晶的实验结果, 并对所生长的枝晶结构、形成机理和分形特性进行了初步探讨。

1 实验方法

实验装置如图 1 所示, 这是一个圆锥形容器, 内装硝酸银电解液(浓度为 0.001mol , 用去离子水配制而成)。圆锥底部有一放水小孔, 是为控制液面高度从而改变液面面积而设计的。在铺单分子膜前, 用吸水器沿溶液表面吸去灰尘, 使表面压为零, 然后用微量给样器沿液面滴下一定量聚合物液晶(浓度为 0.001mol , 用氯仿配制), 使溶液表面形成具有一定表面压的单分子层。

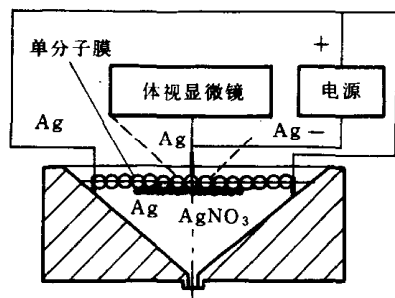


图 1 实验装置简图

阴极是直径为 0.2mm 的银丝, 置于容器中心, 沿竖直方向接触液面。阳极是由直径为 0.5mm 的银丝绕成

1993-06-07 收稿, 1993-12-09 收修改稿。

* 国家自然科学基金部分资助项目。

的圆环。用 HDV-7C 型晶体管恒电位仪作为电源, 整个容器置于体视显微镜(XTL-1) 下进行生长的动态观察和拍摄。生长后的银膜用载波片捞取, 并在金相显微镜(XJZ-6) 下拍摄其微观形态。实验时, 先在一较高电位(如 1.5V) 下生长出大面积(直径为 10mm 左右) 均匀银膜, 然后迅速(几秒钟) 将电压降到一较低(如 0.40V) 值, 便可观察到银膜周界有枝晶长出, 这种生长可不断进行, 直到取出电极停止电解为止。

2 结果与讨论

在文献[12]中, 首次报道了恒电流生长条件下银膜边界发生相变的现象, 并指出相变现象发生在溶液中电场电位降至某一确定值(0.40V 左右)。形态转变区域的银是以准枝晶的形态沉积, 且具有分形性质。为研究银膜边界形态转变机理和规律, 先进行较低恒电位条件下银膜沉积形态观测, 图 2 给出了一个典型的结果。由图 2 可以看出, 银膜虽然由中心向四周逐渐疏松, 均匀过渡, 但并无形态上的变化, 银膜随生长的进行不断扩大和致密。生长速度随电位的提高而增加。银膜之所以能沿径向进行二维沉积, 是因为液面有一层负极性亲水端有机膜, 从而在液

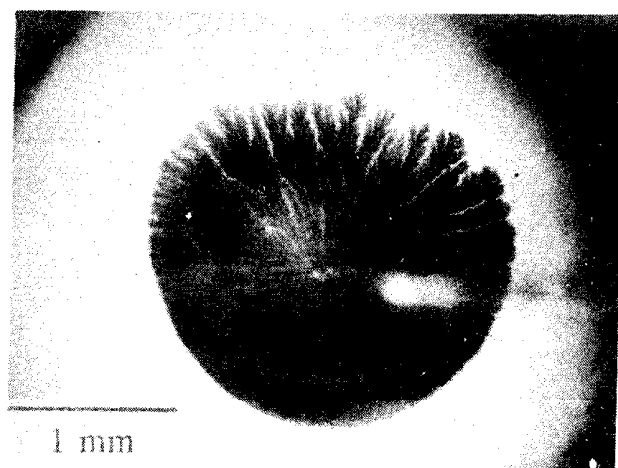


图 2 恒电位 0.6V 时生长的银膜
 $\pi/A = 1.31 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$, $T = 36 \text{ min}$

面附近形成一较高银离子浓度区, 增加了液面下表面沿径向电导率, 使银离子沿该层向阴极漂移, 并在阴极得到电子沉积为银原子。虽然沉积的银仍具有一定的厚度, 但主要的生长仍沿径向快速进行, 使得溶液在生长出的银层下部电场受到屏蔽, 厚度的增加受限。由于沉积发生在单分子层下, 该层本身是一种液晶聚合物, 有一定晶向, 所以银的晶体也会有一定指向性并与液晶层相吸附而不至沉入溶液中。

变换不同的生长条件(如电位大小、表面压值)发现, 当银膜在较高电位下生长一段时间后, 迅速降低到一低电位值, 银膜边界便会生长出大量枝晶(见图版 I), 其形态和结构与单分子层表面压和电位变化差均有关系。

当电位差变化较小(如图版 I-1, $\Delta V = 0.9 \text{ V}$), 单分子层表面压较大($2.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$)时, 枝晶的形态较规整, 旁枝较少, 且与主枝的平角一致性也很好(见图版 I-2), 约为 60° 。当电位差变化较大(图版 I-3, $\Delta V = 1.7 \text{ V}$), 单分子表面压较小($1.3 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$)时, 枝晶的规整程度下降, 二级旁枝数量增加, 旁枝与主枝夹角变化范围增大, 从而导致枝晶的方向性下降(图版 I-4)。在更低的单分子层表面压下, 枝晶的形态发生弯曲, 规整程度受到较大破坏, 指向具有一定的随机性, 旁枝数量更大, 从图版 I-5, 6 可以看出, 它们有分形性质。

一定电压下, 单分子层表面压与银膜生长速度的关系实验表明: 生长速度随表面压增大而减小。这说明表面单分子层密度较高时, 由于溶液表面附近的银离子与界面层负极性吸引力增大, 从而导致漂移速度受限, 沉积速度下降。图版 I-1, 3, 5 中枝晶的生长速度分别约

为 $3.4, 6.2, 8.4 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. 由此, 我们认为枝晶的生长形态和规整程度与其生长速度有直接的关系. 从电化学动力学角度出发^[13], 认为枝晶的出现和扩展是由于溶液中金属离子传输的困难所造成的. 在我们的实验中, 这种金属离子传输的困难是由于电位的突然下降和界面的阻力共同造成的. 银膜的初始生长是在一较高电位下进行, 溶液中电流随生长的进行逐渐增大, 金属离子在电场力作用下漂向阴极, 使得阴极附近银膜不断生长. 若此时电场突然下降, 金属离子的漂移速度便也随之骤然下降, 使得银膜附近的大量金属离子不能及时沉积. 由于边界不均匀性, 较突出的部分周围存在球面扩散场, 而在附近位置电场由于屏蔽效应, 是平面扩散的, 前者的扩散流量比后者大, 因此球面扩散有利于细小枝晶的生长. 不过, 枝晶的顶端越细, 表面能对电极反应速度的影响越大, 所以为了达到最大生长速度, 枝晶顶端的曲率半径存在某一最佳值. 从图版 I-4,6 中可以看出, 生长速度越快枝晶顶端曲率半径越小, 枝晶也越细, 而此时枝晶的形态随机性也增大.

在上述 3 种枝晶形态中, 旁枝的数量随电压差变化的增大而增多, 这可能是由于传输困难的金属离子增多而造成的.

银膜的边界生长出枝晶, 可认为是一种形态转变过程. 这种形态转变的发生是因为银的沉积已不再是一种近似平衡态的产物, 而是远离平衡态的生长过程. 这种远离平衡态沉积是由于溶液中电流密度突变的结果. 当然, 枝晶的形态还强烈地受界面单分子层性质的影响.

综上所述, 可以得出如下结论: 银膜边界的枝晶生长是由于系统处于一种远离平衡态而诱导产生的, 枝晶的生长速度随液面单分子层表面压增大而减小, 枝晶的规整程度随之提高, 而旁枝数量因此减小. 相信枝晶的晶体结构也和单分子层(聚合物液晶)晶体结构有关, 此项研究为控制晶体生长提供了新的方法.

致谢 武汉大学化学系提供了单分子膜材料; 陆祖宏、艾竹茗、肖守军给予了有益的讨论, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Matsushita, M. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**(3): 286—289.
- [2] Sawada, Y. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**(12): 1260—1263.
- [3] Argoul, F. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**(22): 2558—2562.
- [4] Garik, P. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**(23): 2703—2706.
- [5] Fleury, V. *et al.*, *Phys. Rev. A*, 1991, **44**(10): 6693—6705.
- [6] Fleury, V. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(16): 2492—2495.
- [7] Witten, T. A. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**(9): 1400—1403.
- [8] Grier, D. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**(12): 1264—1267.
- [9] Zhao, X. K., Fendler, J. H., *The J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(9): 3386—3389.
- [10] 骆桂蓬、朱荣、韦钰, 科技导报, 1992, **54**(12): 10.
- [11] 骆桂蓬、艾竹茗、韦钰, 科学通报, 1993, **38**(13): 1191—1193.
- [12] Luo, G. P., *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(20): 15337—15341.
- [13] Despic, A. R. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, (115): 507.