

## 恒电流暂态法研究镁在非水体系的电沉积

徐达峰\*

张文智

徐晓贤

(河北医学院物化教研室, 石家庄 050017) (河北师范大学化学系) (上海师范大学化学系)

**关键词** 恒 电沉积 非水体系

恒电流暂态法做为研究金属电沉积的有效工具广泛被采用<sup>[1-3]</sup>。传统的恒电流暂态法需要用示波器及照相装置, 操作较繁。本文利用 Model-273 恒电势仪和 Apple-II 微机联用完成了恒电流暂态实验, 利用该装置可使操作全部自动化, 数据的采集、贮存、打印以及超电势与时间之间关系图的绘制全部由计算机完成, 不仅操作简便, 且精度高。在验证该装置可靠的基础上, 本文用其测定了镁在二甲基甲酰胺中电沉积的动力学参数。不仅加深了对镁在非水体系电沉积过程的认识, 而且进一步证实前文<sup>[4]</sup>所提出的机理是合理的。

### 实 验 部 分

1. 仪器 Model-273 恒电势仪, Apple-II 微机, FX-100 打印机均为美国 Parc. 公司产品。

2. 试剂 二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 处理方法同前文<sup>[4]</sup>。无水高氯酸镁为英国产 MAR 试剂, 使用前真空干燥。

3. 实验条件和方法 该套恒电流暂态实验装置静态开关的动作时间为纳秒级, 阶跃电流的上升时间: 当有 1 欧姆的负载, 阶跃电流为 1 安培时, 上升时间小于 3 微秒; 当负载为 1 万欧姆, 阶跃电流为 100 微安培时, 上升时间小于 2 微秒。取样时间为微秒级。

其它实验条件均同前文<sup>[4]</sup>, 测试温度:  $290 \pm 1\text{K}$ 。

### 结 果 与 讨 论

1. 超电势与时间之间的关系 在  $0.4060\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  的 DMF 溶液中, 在不同脉冲电流密度下, 测出了一系列超电势与时间之间的关系图。由超电势与时间之间的关系发现, 随着时间的延长, 超电势不易达到较为稳定的值, 说明在上述体系中电沉积镁过程的不可逆程度较大<sup>[5]</sup>。

利用快速扫描, 可由超电势( $\eta$ )-时间( $t$ )图求出双电层电容值  $C$ , 由图 1, 根据(1)式,

求出上述体系的双电层电容值等于

$$C = |i(dt/d\eta)_{t \rightarrow 0}| \quad (1)$$

$17.8 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而固态金属每平方厘米表现面积的双电层电容一般可达  $100 \mu\text{F}$  以上<sup>[6]</sup>。与此相比，本文体系所求出的双电层电容值较小，这是由于二甲基甲酰胺的介电常数较小所致。

2. 动力学参数的测定 把不同脉冲电流密度下所得的  $\eta-t$  曲线外推到  $t=0$ ，可得消除了浓差极化的活化超电势  $\eta(t=0)$ ，由  $\eta(t=0)$  对  $\log i$  作图得一直线，如图 2 所示。该直线即为 Tafel 直线，由 Tafel 直线的斜率可求出在  $0.4060 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的高氯酸镁溶液中  $\alpha n = 0.11$ ；

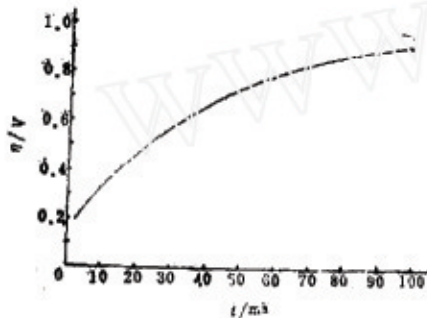


图 1 电沉积的  $\eta-t$  曲线

Fig. 1  $\eta-t$  curve for electrodeposition  $i = 4.78 \times 10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

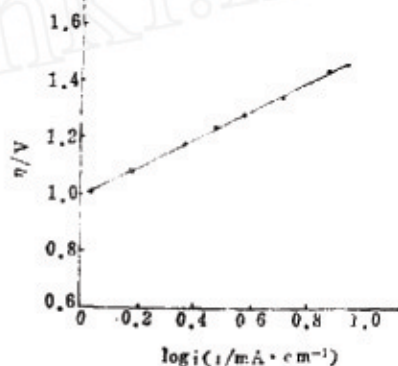


图 2 电沉积的 Tafel 直线

Fig. 2 Tafel-line for electrodeposition

由 Tafel 直线的截距可求出交换电流密度  $i^0 = 1.1 \times 10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，由 (2) 式可求出电极反应的速率常数  $k_s = 1.3 \times 10^{-7} \text{cm} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

$$i^0 = nFk_s c_{\text{O}}^{(1-\alpha)} c_{\text{R}}^{\alpha} \quad (2)$$

由  $i^0$ 、 $k_s$  值可知镁在二甲基甲酰胺溶液中的电沉积过程是不可逆的。

3. 速度控制步骤的推断 由求得的动力学参数知镁在二甲基甲酰胺中的电沉积过程是不可逆的。假定电荷迁移步骤不是速度控制步骤，且电极表面没有完全被吸附离子覆盖，则对如下反应



有

$$v_1 = k_1 c_{\text{M}^{z+}} \exp(-\beta z \Delta \phi F / RT) \quad (4)$$

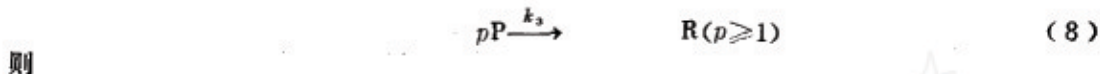
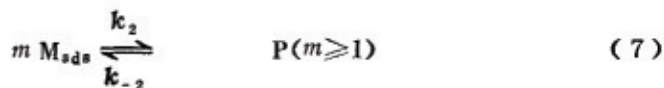
$$v_{-1} = k_{-1} c_{\text{M}_{\text{ads}}} \exp[(1-\beta) z \Delta \phi F / RT] \quad (5)$$

式中  $v_1$ 、 $v_{-1}$  为正向和逆向速度， $\beta$  为对称因子， $\Delta \phi$  为金属电极和溶液之间的 Galvani 电势差  $k_1$ 、 $k_{-1}$  为正向和逆向速率常数。

因假定电荷迁移步骤不是速度控制步骤，则 (3) 式处于平衡状态，因此  $v_1 = v_{-1}$ ，且

$$c_{\text{M}_{\text{ads}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{M}^{z+}} \exp(-Z \Delta \phi F / RT) \quad (6)$$

假定吸附产物  $M_{ads}$  在电极表面的移动处于平衡状态,而并入晶格的步骤为电沉积的速度控制步骤,即



$$c_P = K_2 c_{M_{ads}}^m \quad (9)$$

此处  $K_2 = k_2/k_{-2} \quad (10) \quad v_{depn} = k_3 c_P^p \quad (11)$

其中  $v_{depn}$  为电沉积过程的速度,

由(6)、(9)、(11)式可得

$$i_{depn} = nFk_3K_2^p(k_1/k_{-1})^{mp} c_M^{mpz} \exp(-z\Delta\phi Fmp/RT) \quad (12)$$

由(12)式可得

$$\partial\Delta\phi/\partial\ln i_{depn} = -RT/ZmpF \quad (13)$$

因  $mp \geq 1$ , 对非电荷迁移步骤为电沉积的速度控制步骤的过程, 则

$$|\partial\Delta\phi/\partial\log i_{depn}| \leq 2.303RT/ZF \quad (14)$$

对二价金属阳离子, 在 290K 时

$$|\partial\Delta\phi/\partial\log i_{depn}| \leq 0.029$$

即若求得 Tafel 直线的斜率小于或等于 0.029, 则电沉积的速度控制步骤就不是电荷迁移步骤。而由图 2 求得 Tafel 直线的斜率为 0.52, 远大于 0.029。因此, 对在高氯酸镁的二甲基甲酰胺溶液中镁的电沉积过程而言, 结合前文<sup>[4]</sup>循环伏安法及旋转电极法的测试结果, 进一步证实电极过程的不可逆性可能是由于电荷迁移过程的不可逆所致。

北京大学化学系蔡生民和杨文治教授对本文工作给予很大帮助, 谨致谢忱。

#### 参 考 文 献

- [1] Hurlen, T., *Electrochimica Acta*, 1975, 20, 499
- [2] Boyer, M.L., Epelboin, I., *Electrochimica Acta*, 1966, 11, 221
- [3] Mattsson, E., Bockris, J.O M., *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 1586
- [4] 张文智, 徐达峰, 吴锡尊, 物理化学学报, 1989, 5(1), 103
- [5] 田昭武, "电化学研究方法", 科学出版社, 1984
- [6] 刘永辉, "电化学测试技术", 航空专业教材编审组, 1982

# GALVANOSTATIC CHARACTERISTICS OF THE KINETICS OF ELECTRO-DEPOSITION OF Mg IN NON-AQUEOUS SYSTEM

Xu Dafeng\*

*(Teaching and Research Section of Physical Chemis.,  
Hebei Medical College, Sijiazhuang 050017)*

Zhang Wenzhi

*(Department of Chemistry, Hebei Teacher's University)*

Xu Xiaoxian

*(Department of Chemistry, Shanghai Teacher's University)*

## ABSTRACT

The electrodeposition of magnesium in dimethylformamide has been studied by means of galvanostatic method. The overpotential has been recorded during constant current pulses with a duration time that permits only a few monolayers deposition per pulse. The experiments were carried out under conditions aimed at reducing contamination of the electrode surface. The kinetics coefficients of electrodeposition of Mg have been measured. The electron transfer step in the electrodeposition of Mg is the rate-determining step has been confirmed in this book.

**Keywords:** Magnesium, Electrodeposition, Non-aqueous system