

用衰减全反射方法研究溶液中电解

王炳奎 李燮里 李国梅 王艳霞

(华东理工大学物理系, 上海, 200237)

摘要: 本文叙述用衰减全反射(ATR)方法, 研究 Cu 在 CuSO_4 酸性溶液中的电解过程, 获得电解电极的距离、电极间电压和电解液浓度对电解过程的影响, 计算出在电极上电解形成的铜膜厚度和复介电常数。可以实现实时、现场测量。

关键词: 衰减全反射 电解

Study of electrolysis using ATR method

Wang Bingkui, Li Xieli, Li Guomei, Wang Yanxia

(Department of Physics, East China University of Science and Engineering)

Abstract: This paper introduces attenuated total reflection (ATR) method to study electrolysis of Cu in CuSO_4 solution. By using the method, the influences of the distance and the voltage between electrodes, and the solution concentration on the electrolysis are studied. The thickness and complex dielectric constants of deposited copper film on electrode are calculated. It's easy to realize real-time and on-site measurement.

Key words: attenuated total reflection electrolysis

引言

衰减全反射(Attenuated Total Reflection)方法又简称 ATR 方法, 是由 Otto 和 Krestchman^[1] 提出的一种简单而灵敏的光学方法, 对聚合物在金属表面的吸附^[2]、表面等离子体激元研究^[3] 和金属膜厚度、复介电常数测定均有很好的效果。电解过程是阳极上金属离子通过电解溶液迁移到阴极表面, 最后在阴极表面形成一层金属膜。由于此过程的微小变化很难测定。而 ATR 方法能实时、现场对此过程进行测量, 而且可同时测定复介电常数。所以 ATR 方法用来研究电解过程和电解条件, 特别对新材料的电解探索具有现实意义。

一、实验原理

一束 TM 偏振光通过棱镜耦合, 以大于全反射临界角入射到金属薄膜, 只要金属薄膜是

几千纳米量级,全反射光强就会出现衰减。按照固体物理元激发理论,入射光将激发表面等离子体振荡(Surface Plasma Oscillation)形成表面波(Surface Wave)。表面波与入射光的位相匹配就发生能量耦合,入射光子能量将转换成表面波能量且以无辐射形式释放^[3],所以全反射光要被衰减。这种衰减与入射光的角度、入射光的波长以及入射表面物理性质有关。若固定入射光的波长(如632.8nm),改变入射角 θ ,测得相应的反射光 $R(\theta)$,即可获得与金属表面性质有关的 $R(\theta) \sim \theta$ 函数曲线。所以用ATR方法测量表面物理性质是灵敏而有效的。本文利用金属膜(Ag)作为电极之一,置于硫酸铜溶液中,另外插入铜棒(纯度99.5%)作为第二个电极。两个电极间加上电压后在银膜表面出现一层铜膜,这是电解结果。电解过程中用ATR方法现场、适时测量实验曲线 $R(\theta)$ 。根据Maxwell方程和边界条件获得反射率关系式^[4]

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(i2k_{1z}d)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(i2k_{1z}d)} \right|^2 \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} r_{ij} &= \frac{\epsilon_j k_{iz} - \epsilon_i k_{iz}}{\epsilon_j k_{iz} + \epsilon_i k_{iz}} \\ k_{iz} &= \frac{2\pi}{\lambda} (\epsilon_i - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中, $i, j=0, 1, 2$,分别为棱镜、银膜和空气,棱镜折射率 $n=1.516$,空气介电常数 $\epsilon_2=1$,银膜复介电常数 $\epsilon_1 = \epsilon_r + i\epsilon_m$ (如图1a所示),故 $R(\theta)$ 应以 $\theta, d, \epsilon_r, \epsilon_m$ 的函数 $R(\theta, d, \epsilon_r, \epsilon_m)$ 。根据实验曲线用最小二乘法拟合可求得 $d, \epsilon_r, \epsilon_m$ 。

同样,根据Maxwell方程和边界条件又可获得双层膜的反射公式^[5]

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{123} \exp(i2k_{1z}d_1)}{1 + r_{01}r_{123} \exp(i2k_{1z}d_1)} \right|^2 \quad (3)$$

$$r_{123} = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(i2k_{2z}d_2)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(i2k_{2z}d_2)} \right| \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} r_{ij} &= \frac{\epsilon_j k_{iz} - \epsilon_i k_{iz}}{\epsilon_j k_{iz} + \epsilon_i k_{iz}} \\ k_{iz} &= \frac{2\pi}{\lambda} (\epsilon_i - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

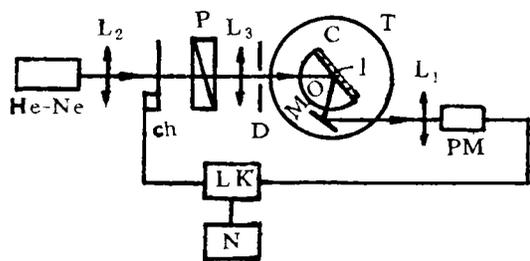
式中, $i, j=0, 1, 2, 3$ 分别为棱镜、银膜、电解铜膜、硫酸铜溶液($n=1.336$),见图1b。与银膜处理方法一样,实验曲线与理论公式曲线拟合可获得电解铜膜的厚度和复介电常数。

改变电极电位、溶液浓度、电极间距等可以对电解体系进行研究。

二、实验装置

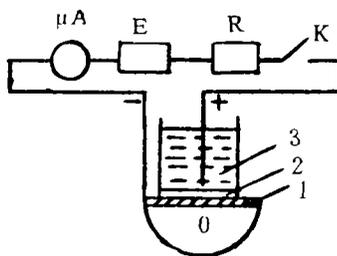
ATR实验装置如图1a所示。15mW的He-Ne激光束经过透镜 L_2 ($f=9.5\text{cm}$)会聚,通过斩波器(112Hz)、偏振器P,使其成为不连续的TM光波,由 L_3 透镜($f=13.7\text{cm}$)再次聚焦经过光阑D,使光束成为直径约为1mm的光线射到圆柱棱镜底面的中心,也是转动平台T的中心,圆台的精度为 $2'$ 。适当调整圆台上平面镜M,并用透镜 L_1 ($f=7\text{cm}$)将光束聚焦在光电倍增管窗口(EMI 9804B),倍增管信号输入锁相放大器,由数字电压表显示,改变入射光与圆柱棱镜底面法线的夹角 θ ,获得 $R(\theta)$ 。

实验进行之前棱镜底面在真空镀膜机内镀上约5000nm的银膜,然后放上圆柱形玻璃环,用粘结剂与圆柱棱镜上银膜结合在一起,注入 10^{-4}M 浓度的 CuSO_4 溶液(溶液中还要加入



a

Fig. 1a Schematic diagram of ATR experimental setup
 L_1, L_2, L_3 —lenses and chopper P—polarizer T—turnable platform D—diaphragm PM—multiplier phototube C—prism M—plane mirror LK—phase-locked amp N—numerical voltmeter



b

Fig. 1b Schematic diagram of electrolytic experimental setup
 O—prism E—power R—resistor
 μA —current meter K—switch 1—Ag film 2—cupro film 3— $CuSO_4$ solution

H_2SO_4 ,使其成为 H^+ 浓度为 1N), 插入 99.5% 的细铜棒, 如图 1b 所示。

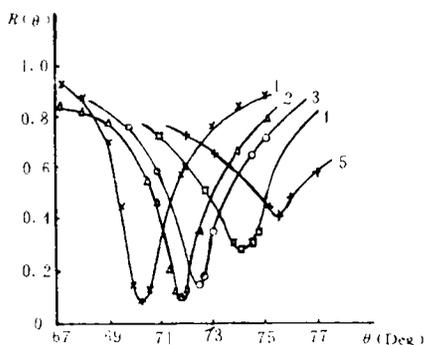


Fig. 2 Plots of reflectance versus incident angle for different t (potential difference between electrodes 0.2V, distance of electrodes 9mm)
 1— $t=0$ 2— $t=10$ min 3— $t=15$ min
 4— $t=25$ min 5— $t=35$ min

三、实验结果和讨论

在图 1b 中, 当开关闭合后, 固定电压, 电解过程开始, 在银表面的铜膜逐渐增厚, ATR 曲线明显变化, 如图 2 所示。可以看到 θ_{ATR} (共振吸收角度) 逐渐增大, R_{min} 也逐渐增大, 经过拟合计算可获得铜膜厚度随时间变化的关系, 如图 3 所示。

由图 3 看到随电压增大, 变化速率增大, 说明电压增高离子的迁移速率提高, 电解速度增大。电解速率与电压关系如图 4 所示, 这时极间距离固定在 9mm。

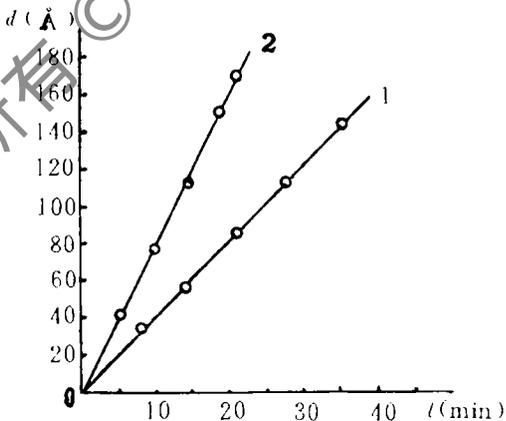
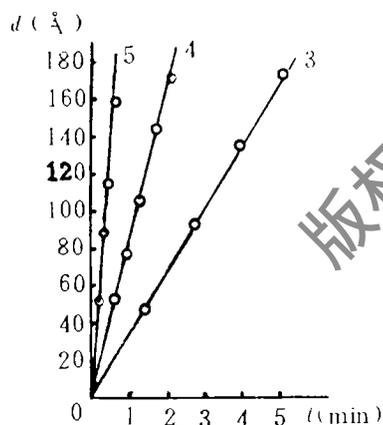


Fig. 3 Plots of thickness of cupro film versus time for different potential difference of electrodes (distance of electrodes 9mm)
 1—potential difference 0.2V 2—potential difference 0.4V 3—potential difference 0.6V
 4—potential difference 0.8V 5—potential difference 1.0V

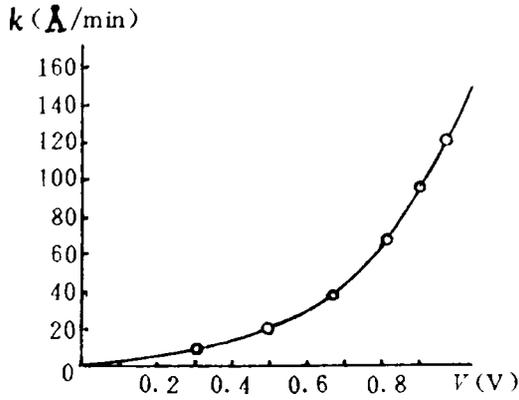


Fig. 4 Plot of electrolytic rate versus potential difference

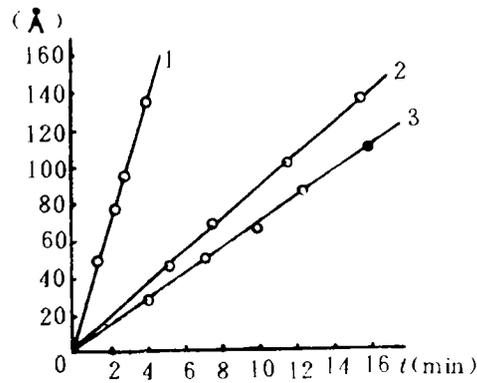


Fig. 5 Plots of distance of electrodes versus electrolytic rate for distances of electrodes 1mm, 5mm, 9mm, respectively

其实,根据电解过程是离子在电解池内迁移,与电极间电场有关,可知电解速率必定与极间距离有关。图5就是固定极间电压,改变极间距离获得的实验结果。可以看到,随极间距离增大,电解速率明显下降,当距离增大到某一值(约8mm)趋向稳定。

在极间距离不变的情况下,测得极间电流在 $10\sim 90\mu\text{A}$ 范围内,同时利用理论公式(6)可计算电解速率

$$k = \frac{IM}{2eNS\rho} \quad (6)$$

式中, I 是电流, M 为铜的摩尔质量, N 为Avogadro常数, e 为电子电荷电量, S 为Ag表面积, ρ 为溶液密度。

根据估算结果, $k_{\text{估计}} > k_{\text{实}}$ 。这是因为电流不完全取决于铜离子,溶液中还有其它离子如 OH^- , H^+ 的参与。

由ATR曲线拟合还可获得铜膜的介电常数。图6是随电解膜厚度变化,铜膜的复介电常数的变化。

当改变电解液硫酸铜溶液的浓度时,可以增大电子、离子的迁移率,电解过程加快。当浓度增大到 10^{-1}M 和 10^{-2}M 时,电源接通后在很短的时间内ATR的衰减峰便消失。在 10^{-4}M 时,衰减峰经过一段时间后会消失,而且溶液中出现气泡,并有深兰色的物质在Ag膜上出现,说明有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 存在。为了抑制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 出现,在加入一定量的硫酸后使溶液酸性浓度达1N,就不再出现上述情况。

总之,本文报道ATR方法可以对电解微量变化过程进行研究,并且做到适时、现场、灵敏地测定电过程的变化。

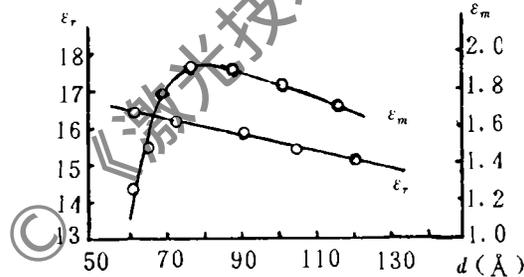


Fig. 6 Variation of the real part (ϵ_r) and the imaginary part (ϵ_m) of the dielectric constant with film thickness

参考文献

- 1 Kretschman E. Z Physik, 1971; 241:313

- 2 刘述林,王炳奎.化学物理学报,1991;4(6):453
- 3 Wang Bingkui. Opt Commun. 1992; 91:255
- 4 Robersyn W M, J O S A (B), 1989; 6(8):1548
- 5 Hsu T M, Cheng C C *et al.* Surface Science, 1984;147(2/3):416

作者简介:王炳奎,男,1939年9月出生。副教授。现从事激光教学科研工作。

李璧里,男,1947年8月出生。讲师。现从事激光教学科研工作。

李国梅,女,1963年出生。工程师。现从事激光教学科研工作。

王艳霞,女,1969年出生。92届本科生。

收稿日期:1993-03-26 收到修改稿日期:1993-09-20

· 简 讯 ·

KNB 打开通向非线性晶体新家族的大门

新非线性晶体 KNbB_2O_6 或 KNB 可能是二次谐波发生器和光参量振荡器的一种很有用的晶体。电光和激光研究中心(CREOL, Orlando, FL)的 John Nicholls 一月首先在 93 年 OE/LASE(Los Angeles, CA)上描述了 KNB。他阐明 KNB 是重要的,因为“它是得到光学材料的一种新的途径”——它是一系列硼酸盐晶体的第一种,而不是在器件中用的一种晶体。

虽然 KNB 的结构类似于 KTP,但与其它非线性晶体相比,具有许多优点。据 CREOL 的 Bruce Chai 报导,硼酸盐化合物有大范围的接收角和宽的光谱带宽,直到 280nm 都是光学透明的,并有较高的损伤阈值。这种材料不吸潮,在直到约 1000°C 的生长温度下都不显示出相变。使用者可使晶体在近于室温下运转,而不像某些铌酸盐晶体,无须担心因相变而改变器件的结构和性能。CREOL 的研究工作者正在申请这项研究的专利,并计划在 93 年 5 月 CLEO 会议上发表关于 KNB 晶体的进一步的信息。

译自 L F World, 1993; 29(3): 11~13 邹福清 译 刘建卿 校

· 产品简讯 ·

光存贮激光器

光盘和卡式系统既可存贮,也可检索信息,它们使用不同规格的激光器。虽然几毫瓦连续 780nm 光束便可用于读出,而 10 个毫瓦的调制脉冲已足够在光学或磁光材料上写入。多光束激光器则可用于快速读出和写入。

译自 L F World, 1993; 29(7): 84 中尧 译 马理 校