

ДИНАМИКА РОСТА ПУЗЫРЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Несмотря на значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных условиям образования, роста и отвода пузырей при электролизе воды, в центре внимания остаются два вопроса: образование пузырей при 10-30-кратных пересыщениях электролита растворенным газом и условия отрыва пузырей от поверхности электролита.

Первая проблема заключается в том, что с точки зрения термодинамики, для самопроизвольного образования пузырьков их размеры должны быть менее 100 нм. Для устойчивого роста таких зародышей концентрация растворенного газа должна превышать концентрацию насыщения в 1000-10000 раз.

Вторая проблема заключается в том, что по существующей теории описываемой формулой Фрица (1), в растворе с одним и тем же поверхностным натяжением размеры пузырей должны быть одинаковыми.

$$d_{II} = 0,02\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{ГЖ}}{g\rho}} \quad (1)$$

Где $\sigma_{ГЖ}$ – поверхностное натяжение раздела фаз газ-жидкость, ρ – плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести

В реальных условиях распределение пузырей по размерам описывается кривой, близкой к гаусиане, а с ростом плотности тока размеры пузырей увеличиваются.

Целью данной работы является определение факторов, влияющих на величину отрывных размеров пузырей.

Методика экспериментов

Размеры пузырей определяли методами статистического микрофотоанализа. Фотосъемка осуществлялась цифровой камерой Canon через микроскоп МБС-9. В качестве электролитов использовались растворы гидроксидов натрия и калия концентрациями от 2 до 16 моль/л, плотность тока менялась в пределах от 100 до 1000 А/м². Электролиз проводился на полированных никелевых электродах площадью 10 мм². Перед фотосъемкой электроды полировались, обезжиривались и поляризовались при рабочей плотности тока в течение 2

часов. Было показано, что этого времени достаточно для формирования на поверхности пленки оксидов постоянного состава. Поляризационные кривые выделения газов на никелевых электродах были получены с использованием потенциостата ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

Средние диаметры кислородных пузырей увеличиваются с ростом плотности тока и концентрации раствора, а, следовательно, поверхностного натяжения и плотности щелочи.

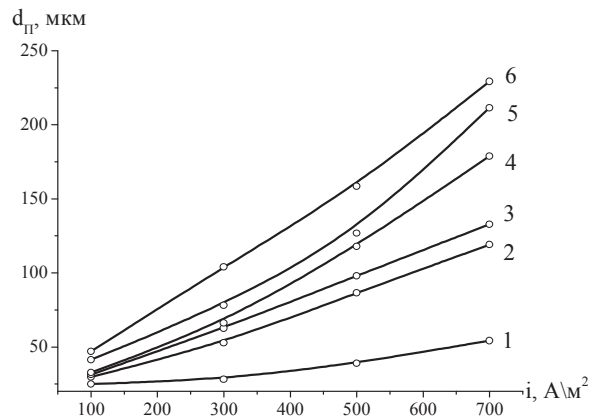


Рисунок 1 – Зависимость среднего диаметра пузырьков кислорода от плотности тока. Концентрации раствора NaOH, моль/л: 1 – 2, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14, 6 – 16.

Поскольку с ростом концентрации плотность и поверхностное натяжение увеличивается в 1,35 раза, а поверхностное натяжение – примерно в 1,4 раза, то по существующей теории размеры пузырей должны оставаться примерно постоянными.

Мы предполагаем, что пузыри образуются через стадию плоского зародыша [1], при этом основанием растущего пузыря может быть плоский зародыш диаметром

$$d_o = \left(\frac{32\sigma\delta^3}{\epsilon\epsilon_0(\Delta\phi)^2 + 2\rho\delta^2gh} - 4\delta^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где $\epsilon\epsilon_0 = 8,8 \times 10^{-12}$ - диэлектрическая проницаемость газов, $\delta = 6 \times 10^{-8}$ - толщина плоского зародыша; $\Delta\phi$ - разница потенциалов поверхностей раздела фаз электрод-газ, h - толщина слоя жидкости над электродом.

Расчеты показывают, что основания пузырей, при плотностях тока от 100 до 700 А/м² и концентрациях гидроксида натрия от 2 до 16М возрастают, как показано на рис. 2. После сворачивания плоского зародыша и замыкания его на поверхности электрода образуется пу-

зырек, у которого краевой угол смачивания близок к 180° . Поскольку этот угол не соответствует термодинамическому соотношению поверхностных натяжений для хорошо смачиваемых электродных поверхностей, пузырь растет на одном и том же основании, но при постоянном уменьшении краевых углов смачивания. Такой рост электролитически генерируемых газовых пузырей отмечен в [2].

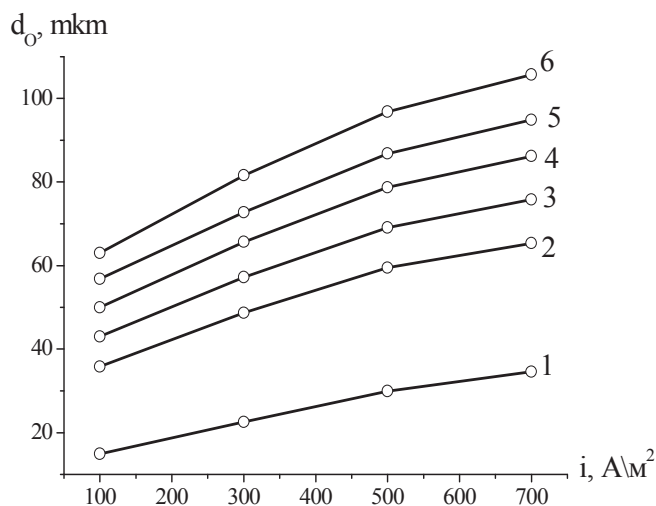


Рисунок 1 – Зависимость размеров зародышей (оснований пузырьков) от плотности тока. Концентрация щелочи, моль/л: 1 – 2, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14, 6–16.

Для подтверждения этого предположения были рассчитаны величины архимедовых сил, действующих на растущие на электродах газовые пузыри при углах смачивания от 180° до, примерно, 10° , рис. 3.

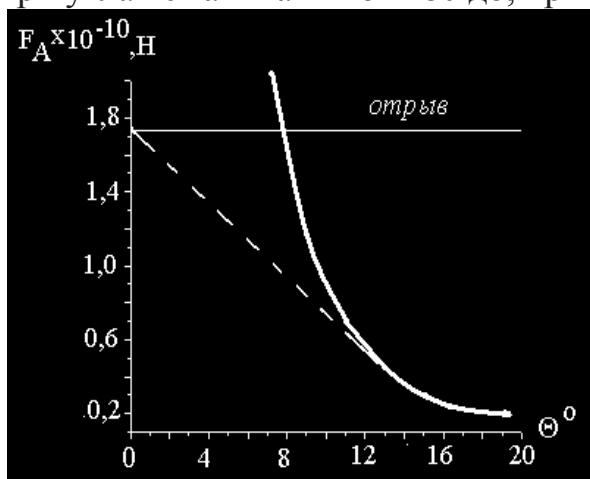


Рисунок 3 – Зависимость архимедовых сил от величины краевых углов смачивания.

Плотность тока, 100 А/м^2 , Концентрация раствора 8 М . Горизонтальная линия соответствует значению F_A оторвавшихся пузырей при указанной плотности тока.

Очевидно, что архимедова сила растущего пузыря не может быть больше архимедовой силы пузыря, оторвавшегося от поверхности электрода. Поэтому, начиная с определенных размеров должны уменьшаться не только углы смачивания, но и основания растущих пузырей. Поэтому для участка от перегиба кривой зависимости $F_A = f(\Theta)$ до отрывной величины архимедовой силы была принята прямолинейная зависимость, которая позволила по изменению краевых углов смачивания в диапазоне от, примерно, 20 до 0° для известных архимедовых сил и размеров пузырей рассчитать радиус основания r , рис.4.

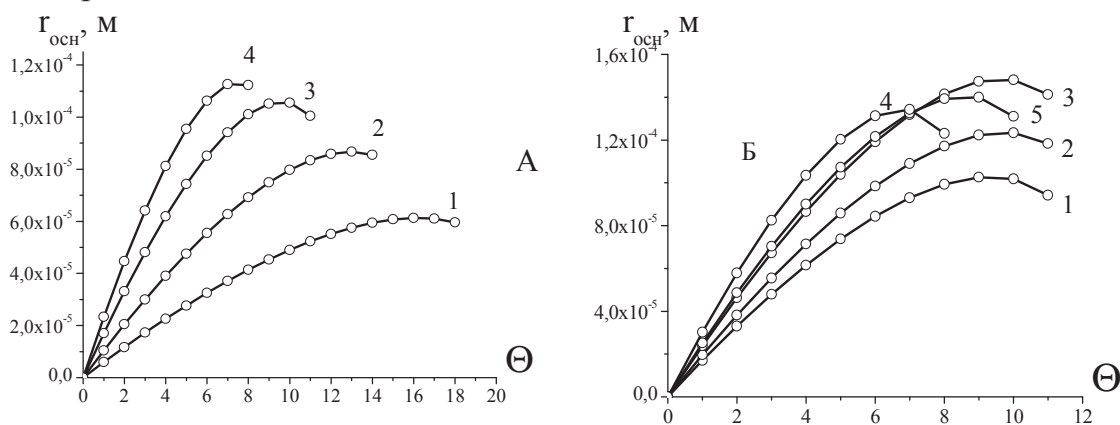


Рисунок 4 – Изменение радиуса основания, растущего пузыря от краевых углов смачивания. А – плотность тока, М: 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700. Концентрация раствора 8 М . Б – концентрация раствора, М: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 14, 5 – 16. Плотность тока 500 А/м^2 .

Из рисунков 6А-Б можно сделать вывод, что предельные величины углов смачивания, после которых начинается уменьшение размеров основания пузырей для 8 М раствора NaOH при плотности тока от 100 до 700 А/м^2 составляют $8-18^\circ$, а растворов концентрацией от 2 до 16 М от 7 до 10° , что соответствует термодинамическим равновесным углам смачивания, которые составляют $12-15^\circ$ [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефедов В.Г. О механизме образования зародыша газового пузырька при электролизе воды // Электрохимия. – 1993. – Т. 26. – № 11. – С. 1378-1380.

2. Eddington, R. I., Kenning, D. B. R. The effect of contact angle on bubble nucleation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1979 vol. 22, no. 8, pp. 1231-1236.

3. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – Т.2, – М.: Издат иностр. Лит., 1962, – С.805-857.

УДК 544.6

А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох
БГУИР, Минск

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТАНТАЛОВЫХ НАНОСЕТОК

В работе [1] представлены результаты формирования наноразмерных сеток из Ta, которые могут быть использованы для построения различных электронных приборов [2]. Идея состоит в том, чтобы с помощью методов электрохимического анодирования из единой системы двух тонкопленочных вентильных металлов – Al/Ta – синтезировать периодические, танталовые проводники, структурированные в наносетку с управляемыми свойствами.

В данной работе представлены результаты определения условий формирования танталовых наносеток с заданными геометрическими параметрами методом электрохимического анодирования.

На рисунке 1 представлены сканирующие электронные микроскопические (СЭМ) изображения поверхностей и сколов островково-сетчатых пленок с удаленным анодным оксидом алюминия (АОА) и толщинами подслоя тантала 12 нм, 16 нм и 22 нм при различных напряжениях реанодирования. Сформировать пленки с островково-сетчатой наноструктурой на подслое Ta меньшей толщины не удалось, – анодирование с последующим реанодированием подслоя Ta толщиной 8 нм приводило к обрыву токоподвода, что указывало на существование предельной толщины подслоя, на которой можно сформировать равномерное воспроизводимое покрытие. Для магнетронного метода напыления такая толщина Ta составляет 100 Å [3].

Из рисунка 1 видно, что при увеличении напряжения реанодирования увеличивается высота островка, – наибольшая 131 нм для толщины Ta 22 нм и максимального напряжения реанодирования 120 В. Такое поведение объясняется ростом энергии ионов кислорода O^{2-} в процессе увеличения напряжения реанодирования, что позволяет проникать ионам сквозь оксиды (пористый АОА, барьерный слой АОА, оксид Ta) и окислять подслои Ta, прибавляя высоту островку за счет повышенного коэффициента объемного роста, окисленного Ta. При уменьшении толщины подслоя конечная высота островка умень-