

锌电解沉积物的生长

戎茂华¹, 杨兵初², 罗成林², 李雪勇^{1,2}

(1.湖南工业大学 信息与计算科学系, 湖南 株洲 412008; 2.中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用电化学沉积方法, 在薄层硫酸锌电解液中电解沉积锌, 研究电解沉积物的生长情况发现, 在适宜的条件下, 电解沉积物可同时从阴极和电解液中预先放入的锌沉积物向阳极方向生长, 并且电解沉积物的生长形态不受预先放入电解液中沉积物形态的影响, 而在电解液厚度较大时没有发现类似现象, 由此可知, 电解沉积物的生长形态主要与外加电压、电解液浓度及其厚度有关。

关键词: 锌; 电解沉积物; 生长形态

中图分类号: O646.51

文献标识码: A

文章编号: 1008-2611(2007)01-0046-04

Investigation of Growth Pattern on Zinc Electrodeposition

Rong Maohua¹, Yang Bingchu², Luo Chenglin², Li Xueyong^{1,2}

(1. Department of Information and Computing Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;

2. Institute of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Adopting the electrochemical method, development instance of Electrodeposition in a quasi two-dimensional Zinc electrodeposition shows that the new deposition will grow not only from the cathode but also the original deposition that has been put into the electrochemical cell. However, this phenomenon is not found in the three-dimensional electrochemical cell. The growth pattern of new deposition is not affected by the original deposition and is related with the concentration and thickness of the electrolyte, the potential between the anode and the cathode.

Key words: Zinc; electrodeposition; morphology

0 引言

电解沉积物的复杂生长形态及其产生机制已引起了物理学家们的关注, 他们对电化学沉积物的生长形态及其产生过程和规律已进行了大量的研究, 如 Witten 和 Sander 提出了扩散聚集模型 (DLA) 来表征自然界一类具有自相似特征的生长过程。^[1] 1984 年, Y. Sawada 和 R.C.Ball 等人在金属铜、锌的电化学沉积中指出, 在满足一定的生长条件下, 沉积物形貌表现出明显的分形性质。^[2,3] Ball 等人在薄层 CuSO_4 水溶液中电解沉积, 得到的沉积物按在 3 维欧氏空间计算, 分形维数 D 等于 2.43, 与 DLA 模拟的差别可以忽略不计。^[3]

研究者在最初的电化学沉积研究中发现, 电化

学沉积物的形态与 DLA 有着惊人的相似性;^[4,5] 在后来的金属电化学沉积的实验中发现, 随着实验条件的改变, 沉积物的形态不仅仅局限于类似 DLA 的分形形态。Y. Sawada 等观察到许多非分形形态。^[6,7] 目前已发现电解沉积物生长形态受外加电压^[7]、电解池几何形状^[8]、电解液浓度^[7-9]、电解液的黏度^[10]、pH 值^[11], 添加另外的离子、重力场^[11-14]甚至外加磁场^[15,16]等因数的影响。但对电解沉积物后期的生长形态是否受沉积物前期的生长形态的影响、金属电化学沉积的薄层生长与电解液较厚的生长机理是否有区别等问题的研究仍没有相关报道。因此, 本文将已沉积出的锌沉积物放入薄层电解液中, 对电解沉积物的生长情况进行了研究并与电解液较厚的电解沉积情况进行了比较。

收稿日期: 2006-10-09

作者简介: 戎茂华(1978-), 女, 山西五台人, 湖南工业大学教师, 硕士, 主要从事薄膜生长方面的研究。

实验得到, 在薄层电解液中, 电解沉积物不仅从阴极生长出来, 也可以从预先放入电解液中的锌沉积物生长出来。但是在厚度大的电解液中, 电解沉积物却只能从阴极生长。并且, 预先放入电解液中的锌沉积物的形态不影响从其生长出的沉积物的形态, 电解沉积物的形态只受外加电压、电解液的浓度及其厚度的影响。

1 实验材料和过程

1.1 材料与仪器

实验材料: 硫酸锌(分析纯, 纯度 99.99%), 富春江化工厂生产; 蒸馏水, 化学实验室自备。仪器: 索尼 DSC-W100, 日本; 培养皿; 有机玻璃片。

1.2 实验过程

将硫酸锌溶于蒸馏水中, 配成浓度为 0.5 mol/L、0.025 mol/L 的硫酸锌溶液, 备用。

在薄层电解液中电解沉积锌时, 在培养皿中水平放入两片直径为 6 cm、厚度为 2 mm 的有机玻璃片, 上层的玻璃片中央带小孔, 作为电解池, 硫酸锌溶液置于两玻璃片之间, 溶液厚度约为 0.2 mm, 以实现电解沉积物的薄层生长。以环绕圆形玻璃片的细铜丝作为阳极, 从上层玻璃片中央的小孔垂直插入电解液的细铜丝作为阴极, 在阳极和阴极之间外加电压。

电解液厚度较大时, 电解沉积锌的培养皿中不放有机玻璃片, 以紧贴培养皿内壁的环形细铜丝作为阳极, 直接放入培养皿中央的细铜丝作为阴极, 溶液厚度约为 1 mm。

电解沉积锌的实验装置如图 1 所示。在薄层电解液中电解沉积锌的实验条件见表 1。

2 结果及讨论

文献[6-8,17,18]曾对电解沉积物复杂生长形态随电解液浓度、外加电压和电解池的几何尺寸等因素的变

化进行分类, 得到了一系列形态相图。笔者在这些工作的基础上, 经过一系列的实验, 得出在薄层电解液中电解沉积锌时沉积物的生长情况。如果电解液浓度和外加电压均较高, 将得到枝晶形态的沉积物; 如果电解液浓度较高而外加电压较低, 将得到分形形态的沉积物; 如果电解液浓度较低而外加电压较高, 将得到辐射状密枝形态的沉积物, 具体见图 2~5。

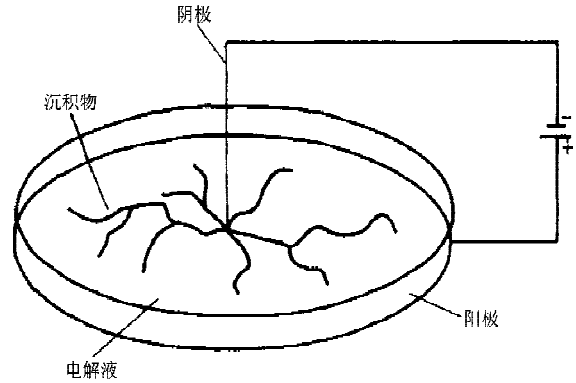


图 1 电解沉积锌的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Zinc electrodeposition

表 1 实验条件与结果

Table 1 The experimental conditions and their results in this work

实验	浓度 / mol·L ⁻¹	电压 / V	预先放入的沉积物形态	实验所得沉积物形态
1	0.025	20	-	辐射状密枝
2	0.025	20	枝晶	辐射状密枝
			分形	辐射状密枝
			辐射状密枝	辐射状密枝
3	0.5	16	分形	枝晶
			辐射状密枝	枝晶
			枝晶	枝晶
4	0.5	5	枝晶	分形
			辐射状密枝	分形
			分形	分形

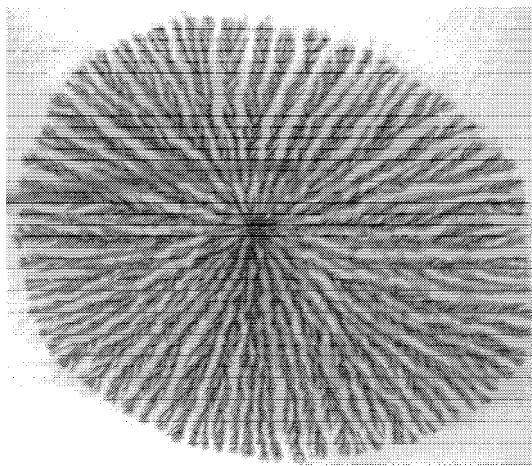


图 2 实验 1 中电解沉积物的形态

Fig. 2 The morphology of electrodeposition in experiment 1

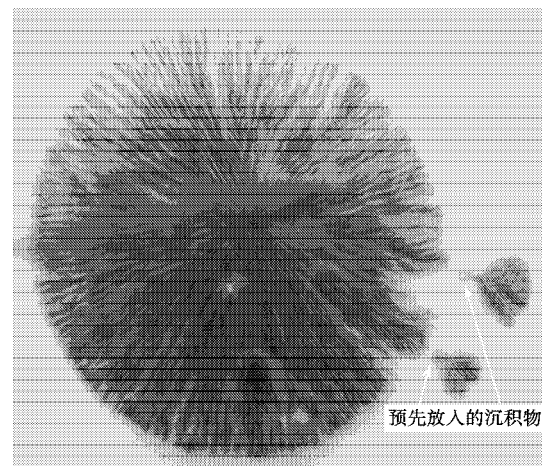


图 3 实验 2 中电解沉积物的形态

Fig. 3 The morphology of electrodeposition in Experiment 2

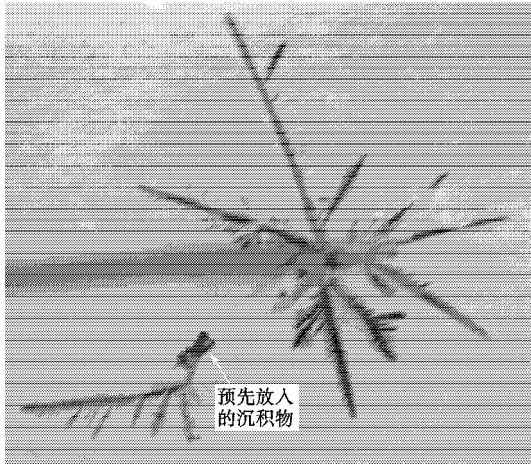


图4 实验3中电解沉积物的形态
Fig. 4 The morphology of electrodeposition
in Experiment 3

在实验1中,从阴极生长出的沉积物形态是辐射状密枝,如图2所示。这与文献[4-6,15,16]获得的实验结果一致。但在实验2中,沉积物不仅从阴极开始生长,而且在阴极生长出的沉积物没有与预先放入电解液中的锌沉积物相连接时,也从预先放入的锌沉积物开始向阳极生长,生长形态如图3所示。

实验1中,在电解沉积刚开始时,从预先放入电解液中的锌沉积物生长出的沉积物的生长速度很快,随着电解沉积时间的增加,生长速度将逐渐减慢。而在阴极与预先放入的沉积物之间的区域,从阴极生长出沉积物的生长速度比较慢,随着电解沉积时间的增加,生长速度逐渐增大。随着电解沉积过程的进行,从预先放入的锌沉积物生长出的沉积物和从阴极生长出来的沉积物的生长速度会逐渐趋于相等。当这两种沉积物生长速度相等时,它们就连在一起生长,最后生成典型的辐射状密枝的沉积物形态,整个生长外围形成一个规则的圆形。在薄层电解液中预先放入锌沉积物,且在适宜电解沉积物呈枝晶和分形形态生长的电解液浓度和外加电压条件下,也可以观察到沉积物不仅从阴极开始生长,而且从预先放入电解液中的锌沉积物开始向阳极方向生长。这一实验现象在电解液浓度较低和外加电压较高时较容易观察到,但是迄今为止还没有相关的文献报道,对此实验现象的机理还需做进一步的研究和探索。

同时,笔者经研究发现,在三维电解沉积的条件下,在电解液中预先放入锌沉积物,无论电解液浓度和外加电压如何变化,电解沉积物都不会从预先放入电解液中的锌沉积物生长,而只从阴极向阳极方向生长。因此,笔者认为,金属电化学沉积过程中,沉积物的近二维生长和三维生长的生长机理存在很大区别,需要进一步研究它们的生长机理。

由表1可知,实验2~4是在分别适宜电解沉积物呈辐射状密枝、枝晶、分形形态生长的电解液浓度和外加电压条件下,在电解液中预先放入分形形态、辐

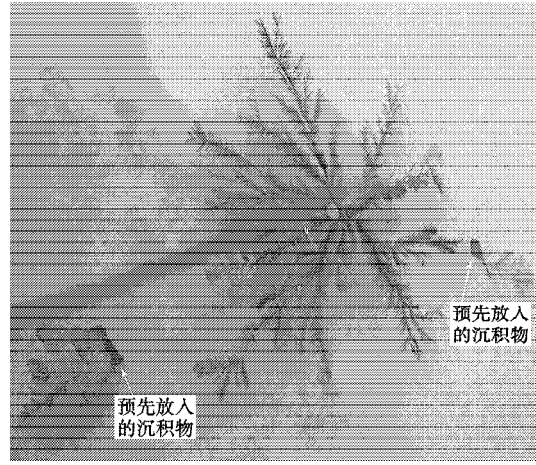


图5 实验4中电解沉积物的形态
Fig. 5 The morphology of electrodeposition
in Experiment 4

射状密枝形态、枝晶形态的锌沉积物进行的电解沉积实验,实验结果如图3~5所示。在实验2中,无论预先放入电解液中的锌沉积物形态是分形、枝晶,还是辐射状密枝,从阴极生长出来的沉积物形态都是辐射状密枝,从预先放入电解液中的锌沉积物生长出的沉积物形态也都是辐射状密枝。在实验3中,无论预先放入电解液中的锌沉积物形态是分形、枝晶,还是辐射状密枝,从阴极生长出来的沉积物形态都是枝晶。从预先放入电解液中的锌沉积物生长出的沉积物的生长速度比较快,沉积物有明显的主干,主干有规则的侧枝,并且侧枝与主干的夹角近似相等,沉积物形态与从阴极生长出的沉积物形态相似。在实验4中,不管预先放入电解液中的锌沉积物形态是枝晶、分形,还是辐射状密枝,从阴极生长出来的沉积物形态都是呈分形形态。但是从预先放入电解液中的锌沉积物生长出的沉积物形态没有明显的主干,形状很不规则,呈一种开放式结构。这与从阴极生长出的沉积物形态相似。用数盒维数法计算得其分形维数是1.69。

3 结论

1) 在薄层电解液中,预先放入锌沉积物时,电解沉积物不仅从阴极生长出来,也可以从预先放入电解液中的锌沉积物生长出来。但是在厚度大的电解液中,电解沉积物却只能从阴极生长。

2) 预先放入电解液中的锌沉积物的形态不影响从其生长出的沉积物的形态,电解沉积物的形态只受外加电压、电解液的浓度及其厚度的影响。

参考文献:

- [1] Witten T A, Sander L M. Diffusion limited aggregation, a

- kinetic critical phenomenon[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47: 1400-1043.
- [2] Matsushita M, Sano M, Sawada Y, et al. Fractal structures of zinc metal leaves grown by electrodeposition[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53: 286-289.
- [3] Brady R M, Ball R C. Fractal growth of copper electrodeposits[J]. *Nature*, 1984, 309: 225-229.
- [4] Lam L. Introduction to nonlinear physics[M]. New York: Springer, 1997.
- [5] Vicsek T. Fractal Growth Phenomena[M]. World Scientific Publishing Company, Incorporated, 1992.
- [6] Sawada Y, Dougherty A, Gollub J P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56: 1260-1263.
- [7] Grier D, Sander L M. Morphology and microstructure in electrochemical deposition of Zinc[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56: 1264-1267.
- [8] Trigueros P P, Sagues F. Pattern morphologies in zinc electrodeposition[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 312: 219-235.
- [9] 陈书荣, 谢刚. 金属铜电沉积过程中分形研究[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12: 846-850.
- [10] Gonzalez G, Rosso M. Viscosity effects in thin-layer electrodeposition[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: 479-487.
- [11] Wang M, Bennema P. Formation of a mesh-like electrodeposit induced by electroconvection[J]. *Nature*, 1994, 367: 438-441.
- [12] Creus A H, Carro P, Gonzalez S. Mass-transport-induced kinetic transitions during the electrochemical formation of three-dimensional dendritic silver deposits under ohmic control[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 336: 85-97.
- [13] Rosso M, Chazalviel J N, Fleury V, et al. Experiment evidence for gravity induced motion in the vicinity of ramified electrodeposits[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39: 507-515.
- [14] Chazalviel J N, Rosso M, Fleury V. A quantitative study of gravity-induced convection in two-dimensional parallel electrodeposition cells[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 407: 61-73.
- [15] Mogi I, Okubo S, Nakagawa Y. Dense radial growth of silver metal leaves in a high magnetic field[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1991, 60: 3200-3202.
- [16] Mogi I, Okubo S, Nakagawa Y. Effect of high magnetic fields on fractal growth of lead metal-leaves[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1993, 128: 258-261.
- [17] Trigueros P P, Claret J, Mas F, et al. Pattern morphologies in zinc electrodeposition[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 328: 165-178.
- [18] Arguouf F, Arneode A, Grasseau G, et al. Self-Similarity of Diffusion-Limited Aggregates and Electrodeposition Clusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61: 2558-2561.

.....

(上接第 23 页) shear induced by soil pressure and slip tendency, which is neglected in most cases. In design codes, the two points should be listed to prevent unreasonable estimation of stability of soil nailing.

References:

- [1] Chen Zhao-yuan, Cui Jing-hao. Applications of soil nailing in deep pits [M]. 2nd ed. Beijing: China Architecture & Building Press, 2000.
- [2] GB 50010-2002, Design code of concrete structure[S].
- [3] Hu Yun-bang, Xia Peng, Li Li, et al. Safety of thickness of slab and height of foundation considering critical load based on punching ravage or cutting ravage and code[J]. *Building Structure*, 2004, 34 (10): 52-55.
- [4] Zolfaghari Ali R, Heath Andrew C, McCombie Paul F. Simple genetic algorithm search for non-circular failure surface in slope stability analysis[J]. *Computers and geotechnics*, 2005, 32: 139-152.
- [5] Zhu Fang-cai, Peng Zhen-bin, Long Wei, et al. The Search of dangerous slide surface of soil nailed wall through chaotic optimization approach[J]. *Journal of Central South University*, 2003, 34 (6): 699-703.
- [6] Zhang Guo-jun. Studies on analysis and optimization design of soil nailing bracing in deep foundation pit. Ms D Thesis [M]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002.