

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ С УЧЕТОМ КИНЕТИЧЕСКОЙ СТАДИИ

© 2019 г. Ю. Д. Гамбург*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 17.04.2018 г.

После доработки 17.04.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Показано, что несоответствие экспериментальной и расчетной величин количества зародышей, образованных на поверхности в потенциостатических условиях электрокристаллизации вызвано неучетом кинетики электрохимической стадии процесса. Предложена новая формула, позволяющая корректно определить указанное количество.

Ключевые слова: электрокристаллизация, нуклеация, нанокластеры, диффузия, смешанная кинетика

DOI: 10.1134/S0424857018130182

ВВЕДЕНИЕ

На начальной стадии нуклеации и роста зародышей при электрохимической кристаллизации – независимо от того, имеет ли место мгновенная или прогрессирующая нуклеация, либо промежуточный случай – наблюдается максимум тока в некоторый момент времени, после чего происходит его спад приблизительно по коттрелловскому закону обратного квадратного корня.

Координаты указанного максимума I_{\max} и t_{\max} служат критерием, по которому удается определить различные параметры процесса образования твердой фазы: коэффициент диффузии в растворе, скорость нуклеации (в случае прогрессирующего процесса). Оказывается возможным определить и количество одновременно растущих критических кластеров N . Однако сравнение вычисленной величины N с непосредственно регистрируемой электронно-микроскопическими методами дает расхождение на 2–3 порядка.

Высказывалось предположение, что это несоответствие связано с погрешностями математического расчета, в котором трактуется переход от полусферического процесса диффузии к каждому кластеру из массива к плоской диффузии ко всему массиву. Однако альтернативный расчет [1], выполненный с совершенно других позиций, подтвердил правильность обычно применяемой модели [2] с последующими ее модификациями, например [3]. Таким образом, причина существенного несоответствия теоретически вычислен-

ной величины N с экспериментально наблюдаемой состоит в чем-то другом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМА РОСТА КЛАСТЕРА

Расчеты [1] и [2], как и все модификации модели [2], выполнялись в предположении, что имеет место чисто диффузионный режим роста, то есть вклад кинетически зависимой скорости пренебрежимо мал. Именно по этой причине ни в один результат не вошла величина плотности тока обмена электрохимического процесса, а только коэффициент диффузии. Необходимо, однако, проверить, так ли это в действительности.

Рассмотрим, в каком режиме происходит рост каждого отдельного кластера в то время, когда общая зависимость тока роста всех кластеров проходит через максимум.

В [4] было показано, что величина тока роста единичного полусферического кластера в режиме смешанной кинетики, когда длительность его роста составляет t , равна

$$i(t) = 2\pi(DCnF)^2 i_0^{-1} [1 - \exp(-nf\eta)] \times \exp(\alpha nf\eta) \phi(t/t^*), \quad (1)$$

где $t^* = DCn^2 F^2 (\exp(\alpha nf\eta))^2 / \{2i_0^2 V_{at} [1 - \exp(-nf\eta)]\}$, $\phi(t/t^*) = (1 + t/t^*)^{1/2} + (1 + t/t^*)^{-1/2} - 2$, $f = F/RT$.

Здесь везде i_0 – плотность тока обмена, η – перенапряжение, α – коэффициент переноса, V_{at} – мольный объем металла.

Перенапряжение при подобных измерениях, как правило, превосходит 20–25 мВ, поэтому $[1 - \exp(\alpha n f \eta)] \approx 1$, а $i_0 \exp(\alpha n f \eta) \approx i_{kin}$ (то есть величина катодной составляющей плотности тока при заданном перенапряжении и без учета диффузионного торможения). Поэтому можно записать, что

$$i(t) \approx 2\pi(DCnF)^2 i_{kin}^{-2} \phi(t/t^*), \quad (2)$$

причем $t^* \approx DCn^2 F^2 / (2i_{kin}^2 V_{at})$.

Величина t^* как раз характеризует момент перехода от чисто кинетического режима роста к смешанному, и далее – к чисто диффузионному (последний имеет место, когда t/t^* достигает порядка 10^3 – 10^4). Это следует из того факта, что в довольно широких пределах скорость роста кластера можно описать уравнением [4]

$$t = r^2 / (2DCV_{at}) + rnF / (i_{kin} V_{at}). \quad (3)$$

При малом радиусе кластера r в правой части можно пренебречь первым слагаемым, и тогда имеет место чисто кинетический рост, а при достаточном большом r пренебрежимо малым становится уже второе слагаемое, и происходит рост в диффузионном режиме.

Решая квадратное уравнение (3) относительно радиуса кластера r , получаем

$$r = 2DCnF i_{kin}^{-1} \left\{ -1 + [1 + 0.25t/t^*]^{1/2} \right\}. \quad (4)$$

Из рассмотрения выражения в квадратных скобках непосредственно видна роль t^* . Как уже сказано выше, при $t > t^*$ выражение в квадратных скобках становится существенно больше единицы, и тогда диффузия начинает оказывать заметное влияние на ход процесса в целом. В противном случае $[1 + 0.25t/t^*]^{1/2} \approx 1 + 0.125t/t^*$, и тогда $r = 0.5DCV_{at} i_{kin} t$, что соответствует чисто кинетическому росту.

Оценим, какова величина t^* в обычных условиях. При $D = 10^{-5}$ см/с, $n = 2$, $F = 10^5$, $V_{at} = 10$ см²/моль, $C = 10^{-5}$ моль/см³, получается $t^* = 0.2/i_{kin}$ (с). Таким образом, при кинетических токах 0.01–0.1 А/см² время t^* составит от 2 до 20 с. В реальных условиях максимум тока при потенциостатической нуклеации наблюдается при сравнимых временах, и поэтому предположение о чисто диффузионном контроле процесса является неверным. Необходимо рассматривать смешанный контроль процесса. Экспериментальные данные [5] подтверждают этот вывод.

РАСЧЕТ ДЛЯ СЛУЧАЯ СМЕШАННОЙ КИНЕТИКИ

Довольно удобным для анализа является как раз период времени роста $t^* < t < 10t^*$. В это время, как это можно получить из (1), имеет место практически линейная зависимость тока от времени: $I(t) = 4i_{kin} DCV_{at}(t - t^*/4)$, что в пересчете на N кластеров и в пренебрежении малой величиной $t^*/4$ переходит в

$$I_1(t) = 4i_{kin} DNCV_{at}. \quad (5)$$

Данное уравнение содержит как диффузионные, так и кинетические параметры, и, следовательно, описывает смешанный режим роста.

Если одновременно с разрастанием N кластеров в соответствии с уравнением (5) начинается перекрытие диффузионных зон и образование плоского диффузионного фронта, то процесс в целом следует рассматривать как состоящий из двух последовательных стадий (линейных по концентрации C), причем

$$I^{-1} = I_1^{-1} + I_2^{-1}, \quad (6)$$

где I – фактическая величина тока, I_1 определяется уравнением (5), а I_2 – уравнением Коттрелла для плоской диффузии

$$I_2(t) = nFC(D/\pi t)^{1/2}. \quad (7)$$

Остается найти экстремум (минимум) функции I^{-1} (что соответствует максимуму тока I). Приравняв нулю производную dI/dt , получаем после подстановки соответствующих выражений

$$(4i_{kin} DNCV_{at} t_{max}^2) = 2\pi^{-1/2} nFC D^{1/2} t_{max}^{1/2},$$

откуда следует, что

$$t_{max} \approx 0.430(nF/i_{kin} NV_{at})^{2/3} D^{-1/3}. \quad (8)$$

Подстановка этой величины в уравнение (6) дает для максимального тока

$$I_{max} \approx 0.573C(nFD)^{2/3} (i_{kin} NV_{at})^{1/3}. \quad (9)$$

Произведение $I_{max}^2 t_{max}$, таким образом, равно

$$I_{max}^2 t_{max} \approx 0.141D(CnF)^2, \quad (10)$$

что близко к величине, найденной в [2] для диффузионного роста после мгновенной нуклеации, а именно $0.163D(CnF)^2$. Поэтому найденная по этой формуле величина коэффициента диффузии лишь незначительно занижена. Однако выражения для количества растущих кластеров N (исходя из I_{max} и t_{max}) оказываются уже существенно иными, а именно, для расчета N по времени достижения максимума тока

$$N \approx 0.282nF / \left[i_{kin} V_{at} t_{max} (Dt_{max})^{1/2} \right], \quad (11)$$

а по величине максимального тока

$$N \approx 5.32I_{\max}^3 / [(DnFC)^2 i_{\text{kin}} CV_{\text{at}}]. \quad (12)$$

Принципиальное отличие этих формул от всех ранее известных заключается в том, что они, наряду с коэффициентом диффузии, содержат также величину плотности тока, соответствующую выделению компактного металла при том же потенциале, а именно i_{kin} .

Представляет интерес найти по этим формулам величины N и сопоставить их с реально наблюдаемыми величинами. Очевидно, что формула (11) предпочтительна, поскольку в формуле (12) имеются сильные кубические зависимости от I_{\max} и концентрации, а (11) даже не содержит концентрации.

Для расчетов воспользуемся данными Данилова [5]. В случае осаждения меди из 10^{-5} М раствора на поверхность поликристаллического серебра им были получены следующие данные для перенапряжения 40 мВ: $i_{\text{kin}} = 0.0007$ А/см², $t_{\max} = 5.5$ с, $D = 4.5 \times 10^{-6}$ см²/с, $N = 2 \times 10^8$, при этом для меди $V_{\text{at}} = 7.14$ см³/моль. Формула (11) дает $N \approx 0.282 \times 2 \times 96500 / [0.0007 \times 7.14 \times 5.5] (4.5 \times 10^{-6} \times 5.5)^{1/2} = 1.95 \times 10^8$, что почти точно совпадает с найденной на опыте величиной. По формуле (12) получается примерно 3×10^8 .

Таким образом, можно сделать вывод, что полученная здесь формула (11) позволяет вычислить количество растущих кластеров, если известно

время достижения максимума тока и величина кинетического тока выделения металла при заданном потенциале. Причиной расхождения экспериментальных данных с величинами, вычисляемыми по традиционным формулам, является неверное предположение о чисто диффузионной природе тока. В действительности максимуму тока соответствует смешанная кинетика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург, Ю.Д. Зависимость тока от времени при потенциостатическом росте кластеров в диффузионном режиме электроосаждения. *Электрохимия*. в печати [Gamburg, Yu.D., *Russ. J. Electrochem.*, in press].
2. Scharifker, B.R. and Mostany, J., Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth, *Journal of Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 177, p. 13.
3. Mirkin, M.V. and Nilov, A.P., 3D nucleation and growth under controlled potential, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 283, p. 35.
4. Гамбург, Ю.Д. Перекрывание диффузионных зон при росте кристаллических зародышей в процессе электрохимического осаждения. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 352. [Gamburg, Yu.D., Overlapping of Diffusion Zones during the Growth of Electrodeposited Crystal Nuclei, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 318.]
5. Данилов, А.И. Природа активных центров, кинетика и механизм начальных стадий электрокристаллизации меди. Дисс. д. х. н., Москва, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, 2002.