

УДК 544.654.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАЗВЕРТКЕ ПОТЕНЦИАЛА

© 2019 г. О. В. Гришенкова^{a, *}, Ю. П. Зайков^a, В. А. Исеев^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: o.grishenkova@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 09.02.2019 г.

После доработки 24.02.2019 г.

Принята к публикации 11.03.2019 г.

Представлены результаты численного моделирования множественного образования и диффузионно-контролируемого роста не взаимодействующих кластеров новой фазы в условиях циклической развертки потенциала. Проанализированы факторы, влияющие на форму нуклеационных петель. Обсуждена возможность использования математической модели для исследования процессов нуклеации/роста.

Ключевые слова: электрокристаллизация, циклическая вольтамперометрия, нуклеационная петля, диффузионно-контролируемый рост.

DOI: 10.1134/S0235010619050062

ВВЕДЕНИЕ

Циклическая вольтамперометрия — один из основных электрохимических методов, который может быть использован для анализа начальных стадий фазообразования. Как известно, при наличии процессов нуклеации/роста на циклической вольтамперограмме (ЦВА) регистрируются нуклеационная петля в катодной области и острый пик растворения осажденного вещества в анодной. Теоретическое обоснование такого вида зависимостей для роста не взаимодействующих трехмерных кластеров новой фазы было дано в работах [1–6].

Ранее мы предложили теорию метода циклической вольтамперометрии для образования и диффузионно-контролируемого роста одного металлического кластера [4] и проверили применимость этой теории путем сравнения с экспериментальными ЦВА для единичных нано- и микрокристаллов серебра [4, 5]. Зависимости тока роста и размеров кластеров от перенапряжения при прогрессирующей нуклеации были обсуждены нами в [6]. Цель этой работы — численное моделирование циклических вольтамперограмм при множественной (мгновенной и прогрессирующей) нуклеации, анализ влияния параметров (скорости развертки, потенциала и времени реверса) на результирующие токовые кривые.

ТЕОРИЯ

Баланс тока на электроде при электроосаждении в условиях переменного пересыщения (перенапряжения) можно записать в виде [5, 7–9]:

$$I = I_c + I_a + \Sigma I_g, \quad (1)$$

где I — ток, А; I_c и I_a — токи, идущие на процесс заряжения двойного электрического слоя и накопление одиночных адатомов, соответственно; ΣI_g — сумма токов роста всех N существующих в данный момент сверхкритических кластеров.

Временная зависимость перенапряжения $\eta(t)$ в циклической вольтамперометрии:

$$\eta = vt, \quad 0 \leq t \leq t_\lambda, \quad \eta = v(2t_\lambda - t), \quad t > t_\lambda, \quad (2)$$

где v – скорость развертки, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$; t_λ – время реверса, с, (катодное перенапряжение считаем положительным). С учетом (2) сумма емкостного и адсорбционного токов [5]:

$$\begin{aligned} I_c + I_a &= (C_d + zef\Gamma_0 \exp f\eta)sv, \quad 0 \leq t \leq t_\lambda, \\ I_c + I_a &= -(C_d + zef\Gamma_0 \exp f\eta)sv, \quad t > t_\lambda, \end{aligned} \quad (3)$$

где C_d – удельная емкость двойного электрического слоя, $\Phi \cdot \text{см}^{-2}$; z – валентность осаждаемых ионов; e – элементарный электрический заряд, Кл; $f = ze/kT$, В^{-1} ; k – постоянная Больцмана, $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot К $^{-1}$; T – температура, К; Γ_0 – равновесная (начальная) концентрация одиночных адатомов, см^{-2} ; s – площадь электрода, см^2 .

Для тока роста I_g и размера r единичного кластера, растущего в условиях диффузионных затруднений, возможно аналитическое решение [4–6], которое может быть использовано и для случая множественной нуклеации, если все N кластеров образовались одновременно (все активные центры на поверхности электрода оказались мгновенно заполнены). При прогрессирующей нуклеации требуется численное решение задачи с учетом скорости появления кластеров.

В общем случае, результирующая система уравнений будет, помимо (1)–(3), включать выражения для временных зависимостей тока, размеров кластеров и их количества:

$$I_g = 2\pi zec_0 r D [1 - \exp f(\eta_p - \eta)], \quad (4)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{c_0 v D}{r} [1 - \exp f(\eta_p - \eta)], \quad (5)$$

$$N(t) = sK_1 \int_0^t \exp(-K_2/\eta^2) d\tau, \quad (6)$$

где c_0 (см^{-3}) и D ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) – объемная концентрация и коэффициент диффузии осаждаемых ионов, соответственно; $\eta_p = 2\sigma v/zet$, В; σ – межфазное натяжение границы электролит/кластер, Дж \cdot см^{-2} ; v – объем одного атома новой фазы, см^3 ; K_1 – константа нуклеации, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; K_2 – константа нуклеации, В 2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Систему уравнений (1)–(6) решали численно аналогично [6, 8]. Исследовали два варианта протекания процесса, моделируя либо прогрессирующую нуклеацию (введение кластеров в систему выполнялось в соответствии с уравнением (6) при достижении целочисленного значения N), либо мгновенную (одновременно вводили N кластеров одинакового размера при выбранном значении перенапряжения η_0) с диффузионно-контролируемым ростом независимых кластеров. При расчетах временной интервал разбивался на малые отрезки Δt , значения перенапряжения, токов, числа и размеров кластеров рассчитывались на каждом шаге по времени. В уравнении (5) dr/dt заменяли на $(r_{n+1} - r_n)/\Delta t$ и каждое следующее значение радиуса (r_{n+1}) рассчитывали из предыдущего (r_n), начальный размер кластеров несколько превышал критический ($r_c = 2\sigma v/zet$) для данного перенапряжения: $r_0 = r_c(\eta) + \varepsilon$. Использовали следующие начальные условия $\Gamma(0) = \Gamma_0$, $\eta(0) = 0$, $N(0) = 0$, $r(0) = 0$ и значения параметров, соответствующие электроосаждению серебра на платине из нитратных расплавов [10]: $T = 523$ К, $C_d = 8 \cdot 10^{-5}$ $\Phi \cdot \text{см}^{-2}$, $\Gamma_0 = 1.2 \cdot 10^{13}$ см^{-2} , $v = 1.7 \cdot 10^{-23}$ см^3 , $\sigma = 10^{-5}$ Дж \cdot см^{-2} ,

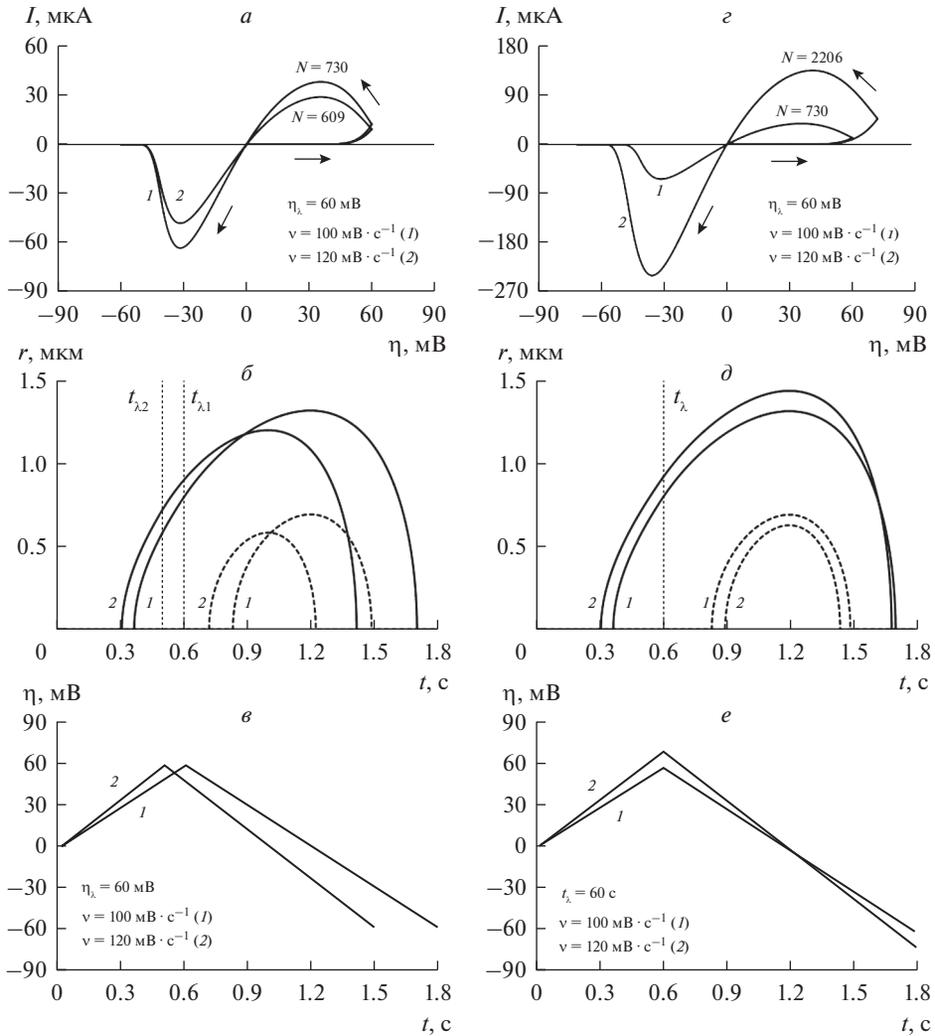


Рис. 1. Прогрессирующая нуклеация. Рассчитанные ЦВА (*a, z*), временные зависимости размеров первого (сплошная линия) и последнего (пунктир) кластеров (*б, д*) при заданной развертке потенциала (*е, е*) и постоянном потенциале реверса $\eta_{\lambda} = 60$ мВ (*a-е*) или времени реверса $t_{\lambda} = 0.6$ с (*е-е*). Катодные токи и перенапряжения в этой работе считали положительными. Для этого рисунка $I \approx \Sigma I_g$.

$D = 2 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, $c_0 = 6 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, $K_1 = 10^7$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, $K_2 = 10^{-2}$ В 2 . Принимали $s = 7.85 \cdot 10^{-3}$ см 2 , $\varepsilon = 10^{-9}$ см и $\Delta t = 10^{-5}$ с. Скорость развертки варьировали в пределах от 0.01 до 10 В \cdot с $^{-1}$. Исследовали влияние перенапряжения и времени реверса (η_{λ} и t_{λ}).

На рис. 1 представлены результаты расчета для прогрессирующей нуклеации. Циклические вольтамперограммы в этом случае имеют характерный вид: в катодной области – широкая нуклеационная петля с существенным возрастанием тока после реверса, в анодной – пик растворения новой фазы (рис. 1*a, z*). Такую форму петли можно объяснить тем, что при использовании уравнения (6) кластеры образуются как до, так и после η_{λ} , причем период нуклеации довольно симметричен относительно точки реверса.

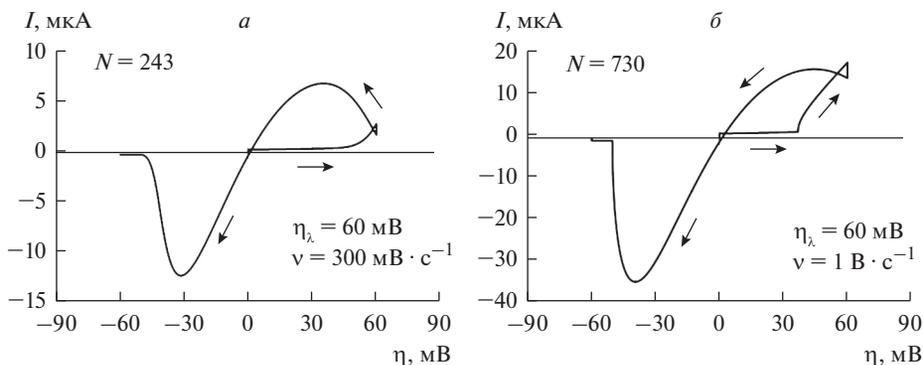


Рис. 2. Вид ЦВА с перекрещенными нуклеационными петлями при прогрессирующей нуклеации (а) или одновременном образовании кластеров (б).

С увеличением скорости развертки при $\eta_\lambda = \text{const}$ (рис. 1а–в), количество образовавшихся кластеров, их размеры и ток роста уменьшаются из-за сокращения периодов нуклеации и роста (рис. 1б). При этом интервал перенапряжений, в котором протекают процессы нуклеации/роста, примерно одинаков для широкого диапазона скоростей разверток, поэтому положения максимума и минимума тока роста ($\eta_{I_{g\max}}$ и $\eta_{I_{g\min}}$) мало изменяются. Для данных, представленных на рис. 1, основной вклад в ток дает именно суммарный ток роста кластеров, поэтому значения $\eta_{I_{\max}}$ и $\eta_{I_{\min}}$ результирующих ЦВА, рассчитанных при разных скоростях развертки, также практически одинаковы (см. рис. 1а). Расчеты показывают, что в этом случае $I_{g\max 1}/I_{g\max 2} = (v_2/v_1)^{3/2}$.

С увеличением скорости развертки при $t_\lambda = \text{const}$ (рис. 1з–е) процесс протекает при более высоких перенапряжениях, число кластеров, их размеры и ток роста увеличиваются вследствие заметного удлинения периодов нуклеации и роста (рис. 1д). Максимумы $I_g(\eta)$ и $I(\eta)$ при этом сдвигаются вправо, минимумы влево; то же самое наблюдается при увеличении η_λ без изменения скорости развертки.

Изменение соотношения $|\Sigma I_g|/|I_c + I_a|$ при увеличении (если $\eta_\lambda = \text{const}$) или уменьшении (если $t_\lambda = \text{const}$) скорости развертки будет приводить к постепенному изменению общего вида ЦВА. При сопоставимых значениях суммы емкостного и адсорбционного токов с суммой токов роста кластеров, $I(\eta)$ будет заметно отклоняться от нуля после начала развертки в катодном направлении, а при $t = t_\lambda$ будет наблюдаться резкий спад тока (т.к. $I_c + I_a$ меняет знак после реверса). В результате этого в катодной части сформируется петля с пересечением, подобная представленной на рис. 2а. При $|\Sigma I_g| \ll |I_c + I_a|$ ЦВА примет вид, описываемый уравнением (3), нуклеационная петля и анодный пик исчезнут. Для использованных в работе значений параметров это наблюдается при $v \geq 0.8 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ($\eta_\lambda = \text{const}$) и $v \leq 0.06 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ($t_\lambda = \text{const}$).

При одновременном образовании всех кластеров на циклической вольтамперограмме также имеются нуклеационная петля и анодный пик, если $|N I_g| \gg |I_c + I_a|$ (рис. 3). Однако, в этом случае увеличение тока после реверса невелико, максимум $I(\eta)$ близок к точке реверса. Отметим, что форма петель, представленных на рис. 3а и 3з, характерна для образования кластеров при значительном катодном перенапряжении (η_0). Экспериментально подобные петли были зарегистрированы в [11, 12]. Если η_0 мало, то [5, 6] формируется более узкая петля с менее выраженным максимумом.

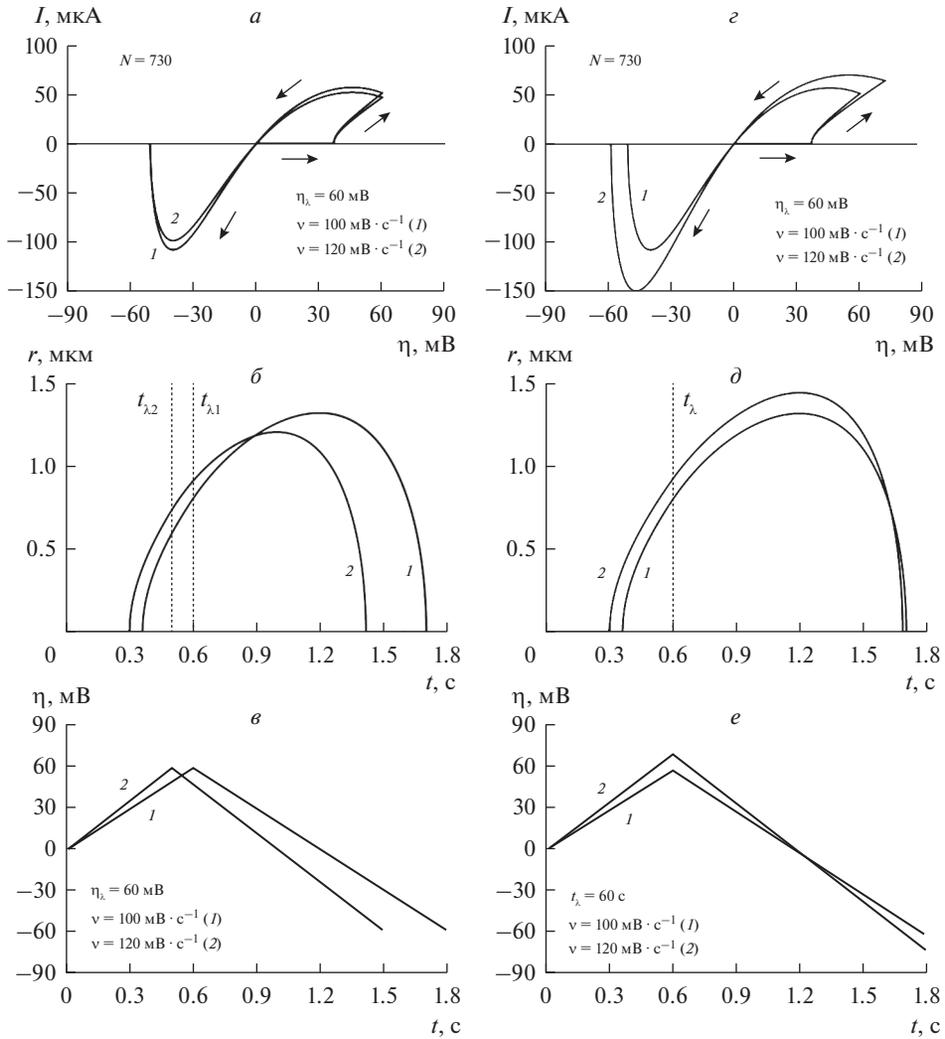


Рис. 3. Одновременное образование 730 кластеров при $\eta_0 = 36.8$ мВ. Рассчитанные ЦВА (а, з), временные зависимости размеров кластеров (б, д) при заданной развертке потенциала (в, е) и постоянном потенциале реверса $\eta_\lambda = 60$ мВ (а–в) или времени реверса $t_\lambda = 0.6$ с (з–е). Для этого рисунка $I \approx \Sigma I_g$.

Увеличение скорости развертки при $\eta_\lambda = \text{const}$ (рис. 3а–в) вызывает снижение размера кластеров и тока роста вследствие сокращения периода роста (рис. 3б). Поскольку процесс протекает в одинаковом интервале перенапряжений, то форма $I(\eta)$, $\eta_{I_{\text{max}}}$ и $\eta_{I_{\text{min}}}$ не изменяются пока $|NI_g| \gg |I_c + I_a|$. В случае нуклеационной петли максимальное значение тока роста всегда достигается после реверса, поэтому при одинаковых η_0 , η_λ и $\eta_{I_{g \text{ max } 1}} = \eta_{I_{g \text{ max } 2}}$ из (2) имеем

$$t_{I_{g \text{ max } 1}} / t_{I_{g \text{ max } 2}} = v_2 / v_1. \tag{7}$$

Подставляя в уравнение (4) выражение для размера кластера после реверса [4]

$$r = (2c_0 v D / f v)^{1/2} (2A_\lambda - A_0 - A)^{1/2}, \quad t > t_\lambda, \quad (8)$$

где $A_x = f \eta_x + \exp(-f \eta_x)$, также можно записать

$$I_{g \max 1} / I_{g \max 2} = r_{I_{g \max 1}} / r_{I_{g \max 2}} = (v_2 / v_1)^{1/2}. \quad (9)$$

Формулы, подобные (7)–(9), при мгновенной нуклеации справедливы и для минимума тока роста. Соотношение (7) приближенно выполняется также для рассчитанного суммарного тока роста при прогрессирующей нуклеации, если $\eta_\lambda = \text{const}$.

С увеличением скорости развертки при $t_\lambda = \text{const}$ (рис. 3з–е) интервал перенапряжений, при котором растут кластеры, расширяется, размеры кластеров и ток роста увеличиваются, максимум $I(\eta)$ отодвигается от точки реверса.

В случае мгновенной нуклеации при изменении отношения $|NI_g| / |I_c + I_a|$ с изменением скорости развертки форма нуклеационной петли также будет трансформироваться. Если $N = \text{const}$ и $\eta_0 = \text{const}$, то формированию перекрещенных петель будут способствовать высокие значения v (рис. 2б). При $t_\lambda = \text{const}$ подобные петли могут наблюдаться и при малых скоростях развертки, если N мало.

Разумеется, допущения об одновременном образовании всех кластеров или их появлении с некоторой заданной скоростью не выполняются на практике (как минимум, активные центры электродной поверхности энергетически неравноценны, с ростом перенапряжения может происходить активация новых центров и т.д.). Однако, в некотором приближении, рассмотренные случаи могут имитировать реальный процесс. Например, если все кластеры образовались задолго до η_λ в некотором узком временном интервале, достаточно малом по сравнению с временной шкалой эксперимента, на фиксированном числе активных центров (дефектов), тогда, с некоторой оговоркой, можно считать процесс нуклеации мгновенным и ожидать, что после реверса рост тока будет незначителен. Напротив, если кластеры появлялись постепенно, в широком временном интервале, то речь идет о прогрессирующей нуклеации. На основании выполненных расчетов можно заключить, что при появлении кластеров как до, так и после точки реверса будет формироваться широкая петля со значительным увеличением тока после η_λ . Подобные закономерности наблюдались и в случае образования единичных кластеров новой фазы [5]. Поэтому форма нуклеационной петли может служить критерием для определения типа нуклеации.

Отметим, что в статьях, посвященных экспериментальному исследованию начальных стадий фазообразования, нередко можно встретить узкие нуклеационные петли, характерной чертой которых является очень резкий, почти линейный спад тока сразу после η_λ . С другой стороны, в экспериментах по росту единичных кристаллов на тщательно подготовленных торцевых нано- или микроэлектродах [5, 11, 12] нуклеационные петли имеют хорошо выраженный максимум после реверса, связанный, как предсказывает теория, с возрастающей в катодной области площадью осадка. Резкое снижение тока после реверса, может указывать на взаимное влияние кластеров или протекание побочных процессов, искажающих ток роста. При последовательном увеличении потенциала реверса из-за увеличения количества и размеров кластеров будет происходить постепенное вырождение нуклеационной петли вплоть до формирования пика, связанного с обеднением приэлектродного слоя по осаждаемым ионам.

ВЫВОДЫ

Представлены результаты численного моделирования образования и диффузионно-контролируемого роста не взаимодействующих кластеров новой фазы при цикличе-

ской развертке потенциала. Рассчитаны циклические вольтамперограммы и временные зависимости размеров кластеров для прогрессирующей и мгновенной нуклеации.

Показано, что если результирующий ток определяется, в основном, током роста новой фазы, то форма нуклеационной петли дает возможность определить тип нуклеации. В случае прогрессирующей нуклеации увеличение скорости развертки при постоянном потенциале реверса будет приводить к сокращению периодов нуклеации и роста, вследствие чего уменьшатся размеры кластеров, их количество и ток. При постоянном времени реверса будет наблюдаться обратный эффект. Аналогичным образом меняется продолжительность роста и размер кластеров в случае их одновременно-го образования. Приведены соотношения для максимумов тока роста и времени его достижения при изменении скорости развертки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // *J. Electroanal. Chem.* 1983. **159**. P. 267–285.
2. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // *J. Electroanal. Chem.* 1990. **283**. P. 35–51.
3. Guntsov A.V. Diffusive problem of Stephan and its solution for processes of electrodis-solution of semispherical nuclei of the deposit // *J. Solid State Electrochem.* 2012. **16**. P. 2309–2314.
4. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu. P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster // *J. Solid State Electrochem.* 2017. **21**. P. 787–791.
5. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu. P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts. *Russ. Met. (Metally)*. 2017. **2017**. № 2. P. 146–151.
6. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu. P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 2775–2778.
7. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Kinetics of electrochemical nucleation and growth // *Electrochem. Comm.* 2001. **3**. P. 500–504.
8. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control // *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**. P. 1505–1508.
9. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic phase formation // *J. Solid State Electrochem.* 2014. **18**. P. 2383–2386.
10. Барабошкин А. Н. Электрoкристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
11. Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes // *Chem. Sci.* 2012. **3**. P. 3307–3314.
12. Velmurugan J., Noël J.-M., Mirkin M.V. Nucleation and growth of mercury on Pt nanoelectrodes at different overpotentials // *Chem. Sci.* 2014. **5**. P. 189–194.

Simulation of Initial Electrocrystallization Stages at Cyclic Voltammetry

O. V. Grishenkova¹, Yu. P. Zaykov¹, V. A. Isaev¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

The results of numerical simulation of multiple formation and diffusion-controlled growth of non-interacting new-phase clusters under conditions of cyclic potential sweep are presented. The factors influencing the shape of nucleation loops are analyzed. The possibility of using model to study nucleation/growth processes is discussed.

Keywords: electrocrystallization, cyclic voltammetry, nucleation loop, diffusion controlled growth

REFERENCES

1. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *J. Electroanal. Chem.* 1983. **159**. P. 267–285.
2. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential. *J. Electroanal. Chem.* 1990. **283**. P. 35–51.
3. Guntsov A.V. Diffusive problem of Stephan and its solution for processes of electrodisolution of semispherical nuclei of the deposit. *J. Solid State Electrochem.* 2012. **16**. P. 2309–2314.
4. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster. *J. Solid State Electrochem.* 2017. **21**. P. 787–791.
5. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts. *Russ. Met. (Metally)*. 2017. **2017**. № 2. P. 146–151.
6. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth. *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 2775–2778.
7. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Kinetics of electrochemical nucleation and growth. *Electrochem. Comm.* 2001. **3**. P. 500–504.
8. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control. *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**. P. 1505–1508.
9. Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic phase formation. *J. Solid State Electrochem.* 2014. **18**. P. 2383–2386.
10. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts [Electrocrystallization of metals from molten salts]. Nauka, Moscow, 1976.
11. Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes. *Chem. Sci.* 2012. **3**. P. 3307–3314.
12. Velmurugan J., Noël J.-M., Mirkin M.V. Nucleation and growth of mercury on Pt nanoelectrodes at different overpotentials. *Chem. Sci.* 2014. **5**. P. 189–194.