

КИНЕТИКА ТРЕХМЕРНОГО ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

© *О. В. Грищенко, О. Л. Семерикова, В. А. Исаев, 2013*
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, v.isaev@ihthe.uran.ru

Перспективным методом исследования кинетики зарождения и роста кластеров новой фазы, образующихся на индифферентном электроде в гальваностатических условиях, является метод компьютерного моделирования, основанный на решении системы уравнений, описывающих процессы, протекающие в ходе электрокристаллизации.

При построении теоретической модели исходили из того, что постоянный внешний ток расходуется на зарядку двойного электрического слоя, изменение концентрации одиночных адатомов (мономеров) и рост образовавшихся кластеров. Моделирование нуклеации проводили на основе уравнения Фольмера

$$N(t) = K_1 \int_0^t \exp\left[-\frac{K_2}{\eta^2(t)}\right] dt,$$

где K_1 и K_2 – константы зародышеобразования; t – время; η – перенапряжение. При расчете перенапряжения учитывали, что в ходе электроосаждения происходит изменение концентрации одиночных адатомов на электроде (Γ) и концентрации осаждаемых ионов вблизи его поверхности (c_s). Изменение радиуса r каждого из образующихся полусферических кластеров находили по плотности его тока роста i_g , полагая, что скорость роста контролируется диффузией осаждаемых ионов в объеме расплава к поверхности кластера. Система уравнений для $N(t)$, $\eta(t)$, $c_s(t)$, $\Gamma(t)$, $r(t)$, $i_g(t)$ решалась численно.

Результаты расчетов с использованием параметров, соответствующих электрокристаллизации Ag на Pt в расплаве $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$, приведены на рис. 1. Рост перенапряжения в системе (рис. 1, а), связанный с накоплением адатомов на электроде (рис. 1, д) и уменьшением концентрации осаждаемых ионов вблизи его поверхности (рис. 1, з), приводит к образованию сверхкритических кластеров. Потребление тока растущими кластерами вызывает уменьшение концентрации адатомов, разрядку двойного электрического слоя. Возникает превалирующий поток ионов от электрода в объем электролита: c_s начинает возрастать и в течение некоторого времени даже превышает c_0 . За счет этого, начиная с (η_{\max}, t_{\max}) , суммарный ток роста кластеров становится больше внешнего тока (рис. 1, е). С уменьшением перенапряжения скорость нуклеации $J(t)$ снижается (рис. 1, б), процесс зародышеобразования прекращается, после этого весь ток идет только на рост существующих кластеров.

Предложенный метод может быть использован на начальных стадиях фазообразования, когда взаимным влиянием кластеров можно пренебречь. В этом случае он позволяет получить полную информацию о ходе процесса,

рассчитать скорость зарождения $J(t)$ и скорость роста dr/dt кластеров новой фазы при различных условиях электрокристаллизации.

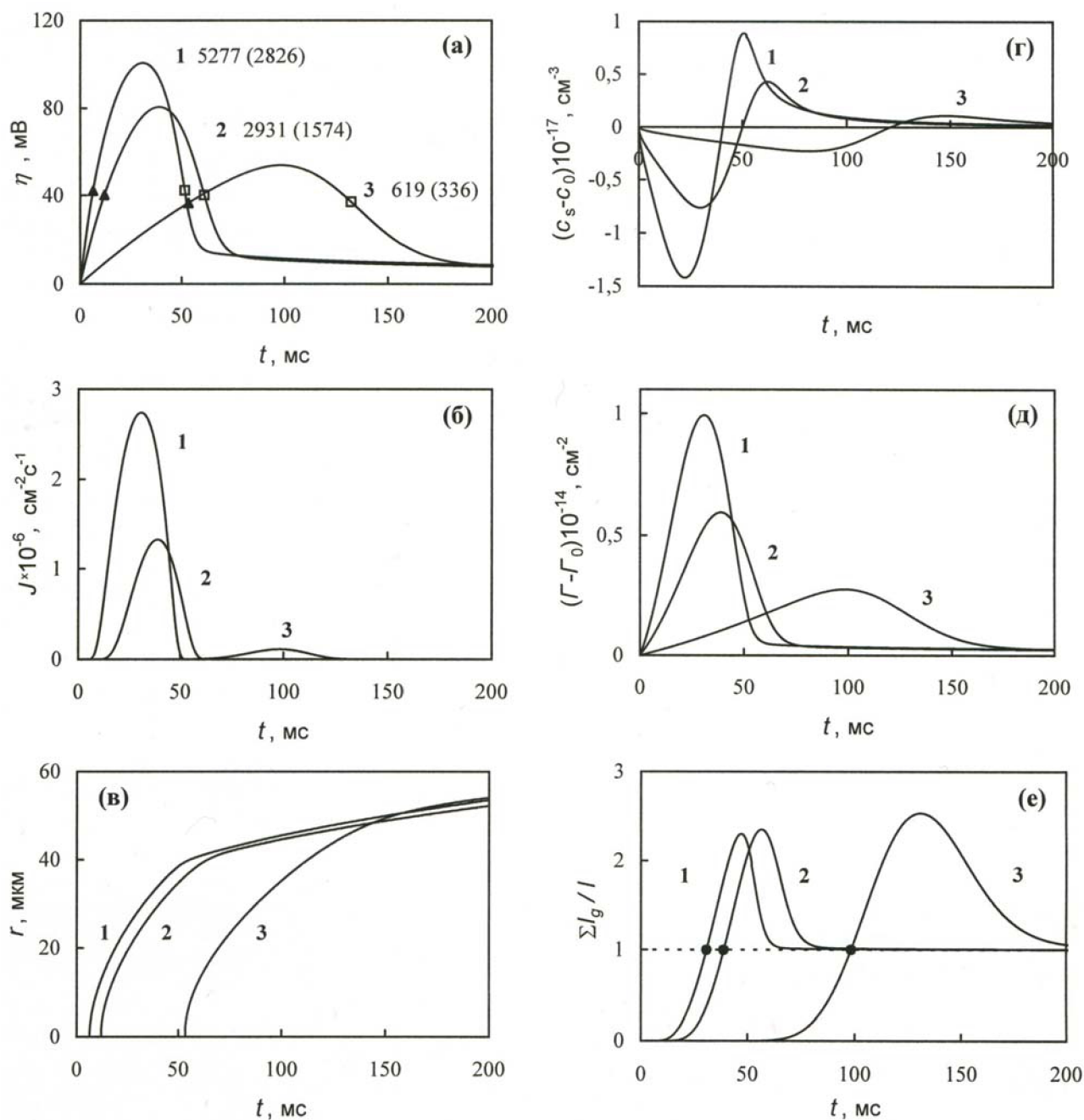


Рис. 1. Временная зависимость перенапряжения (а), скорости зарождения (б), радиуса первого кластера (в), концентрации осаждаемых ионов вблизи электродной поверхности (г), концентрации адатомов на электроде (д), отношения суммарного тока роста кластеров к внешнему току (е) при i , А см⁻²: 1 – 10⁻³; 2 – 5 × 10⁻⁴; 3 – 10⁻⁴. $T = 523$ К, $C_d = 8 \times 10^{-5}$ Ф см⁻², $\Gamma_0 = 1,2 \times 10^{13}$ см⁻², $\nu = 1,7 \times 10^{-23}$ см³, $\sigma = 10^{-5}$ Дж см⁻², $D = 2 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹, $c_0 = 6 \times 10^{19}$ см⁻³, $K_1 = 10^7$ см⁻² с⁻¹, $K_2 = 10^{-2}$ В², $s = 0,05$ см².

Общее число образовавшихся кластеров и их количество до η_{\max} указаны на рис. 1а; \blacktriangle и \square – начало и конец зародышеобразования, соответственно; \bullet – значение $\Sigma I_g / I$ при (η_{\max}, t_{\max}) .