НУКЛЕАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

NUCLEATION NANOPARTICLES IN ELECTROCHEMISTRY

С.А. БАРАНОВ, ORCID:
Госуниверситет, Институт прикладной физики,
г. Кишинев, Молдов

УДК 538:539: 541.124/128:548.9

e-mail: sabaranov07@mail.ru

Показано, что ранее обнаруженные особенности состава и свойств получаемых индуцированным соосаждением электрохимических покрытий из сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), включающие нанокристалличность (рентгеноаморфность), макроскопические размерные эффекты микротвердости и коррозионной стойкости, влияние объемной плотности тока на свойства и состав являются следствием фрактальности используемых растворов комплексов (цитратных, глюконатных и др.) в сочетании с интенсивным межфазным обменом. Кинетика нанонуклеации в этом случае ограничивает размеры образующихся зародышей сплава, вследствие чего в образовании покрытий участвуют молекулы воды, приводящие к внедрению в состав твердой фазы оксид-гидрооксидных включений и наводораживанию.

Ключевые слова: *индуцированное соосаждение, сплавы с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), , металлы подгруппы железа, электроосаждение, фрактальность, фазовые переходы, кинетика нуклеации.*

It is shown that the earlier discovered features of the composition and properties of electrochemical coatings obtained by the induced codeposition from alloys of iron-group metals (W, Mo, Re)—such as nanocrystallinity (X-ray amorphism), macroscopic dimensional effects of microhardness and corrosion resistance, the effect of the volume current density on the properties and composition—are a consequence of the fractality of the solutions of complexes (citrate, gluconate, etc.) in combination with the intensive interfacial exchange. In this case, the kinetics of nano-nucleation limits the size of the resulting alloy nucleus, as a result of which water molecules participate in the formation of coatings, leading to the incorporation of oxidehydroxide inclusions into the solid phase and hydrogenation.

Keywords: *induced codeposition, alloys with refractory metals (W, Mo, Re), iron-group metals, electrodeposition, fractality, phase transitions, nucleation kinetics*

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов индуцированного соосаждения при электроосаждении кобальт-вольфрамовых и железо-вольфрамовых сплавов актуально. Получаемые сплавы могут обладать высокой твердостью, отличной сопротивляемостью к износу и низким коэффициентом трения, которые сопоставимы с аналогичными свойствами хромовых покрытий [1].

Настоящая работа посвящена, в первую очередь, объяснению создания структуры покрытий, получаемых индуцированным соосаждением. Управление, как составом, так и свойствами, определяется механизмом соосаждения, который до настоящего времени является предметом дискуссий [1].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Фрактальные кластеры в современных задачах математической физики часто рассматриваются для изучения явлений, связанных со стохастическим переносом (диффузии, фильтрации, перколяции) в так называемых фрактальных средах. Качественные рассуждения, приводимые ниже, часто будут основываться на идеологии цитированной работы [2]., посвященной данной тематике. Однако в предложенной работе мы будем использовать идеи, связанные с фрактальными кластерами в применении к задаче электрохимической нуклеации т.е. при электроосаждении. Необходимо подчеркнуть, что при этом имеет место фазовый переход – образование новой, в рассматриваемом случае твердой, фазы. из жидкой (раствора).

Результаты экспериментальных исследований и их интерпретация для индуцированного соосаждения, на наш взгляд могут представляться как взаимодействие с участием модели N - размерного фрактального кластера, существующего в растворе. Мы предполагаем, что данный N - размерный фрактальный кластер заключен в объеме реального трехмерного пространства (т.е. во всем объеме электрохимической ячейки или электролитической ванны). О физической обоснованности такого подхода применительно к индуцированному соосаждения говорилось выше. Из эксперимента известно, что получаемые на катоде наночастицы часто имеют вытянутую форму, т.е. могут моделироваться как цилиндры. В пользу этой гипотезы свидетельствует, в частности, форма частиц, получаемых при индуцированном соосаждении Co-W.

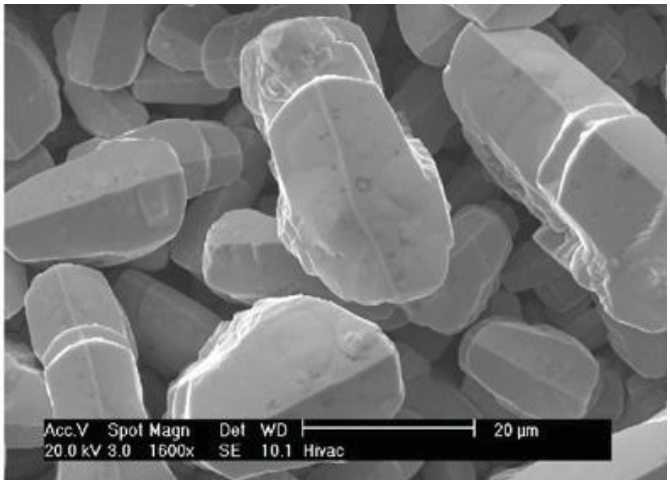


Рис. 1. Морфология частиц, получаемых при электроосаждении Co W .

Отметим также, что ниже задача математически будет формализована так, что реальный химический состав кластера не играет роли для рассматриваемой здесь математической модели. Более того, решение поставленной задачи применимо и в условиях иных фазовых переходов, например, пар-жидкость.

Насколько нам известно, в физической литературе обычно представляют интерес малоразмерные кластеры (по сравнению с размерностью реального пространства), также заключенные в рамки, например, реального трехмерного пространства. В этом случае обоснованно предположить, что если кластер имеет предельно малоразмерную структуру, то в условиях фазового перехода при электроосаждении будут преобладать диффузионные процессы (и существенны дальнодействующие силы, регулирующие эти процессы, что действительно может иметь место и при индуцированном соосаждении)

Если размерность кластера в растворе увеличивается и приближается к геометрическим реальным трехмерным размерностям системы, то диффузионные уравнения могут даже трансформироваться в волновые уравнения. В этом случае процесс нуклеации будет происходить с конечной скоростью распространения фронта кристаллизации.

Главный интерес для нашей задачи электрохимической кинетики, судя по результатам эксперимента, представляет еще более далекий предел роста размерности кластера в растворе электролита. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае речь идет об электрохимической кинетике нуклеации, а не электрохимической реакции (переноса заряда и т.д.) В этом смысле стадию нуклеации следует рассматривать, как стадию, следующую после стадии образования ад-частицы на поверхности.

В рассматриваемом приближении размерность фрактального кластера раствора электролита модельно представляется кластером размерности намного большей, чем размерность реального пространства между электродами. В этом случае в образовании наночастиц (при электрохимическом выделении на катоде) большую роль начинают играть процессы, связанные с потенциальной химической энергией, которую можно считать энергией ближнего поля для фрагментов, образующих цилиндрическую наночастицу. Обозначим радиус действия данной силы –D.

Данное утверждение в настоящее время можно доказать только качественно. Из простых соображений определения лимитирующей стадии кинетического процесса, можно считать, что основные кинетические явления не будут определяться дальнодействующими взаимодействиями (электростатической энергией и т. д.) из-за сильной коммуникации между составляющими элементами кластера. Поэтому можно моделировать кинетику процессами, связанными с «ближними полями». Отметим, что эти «ближние поля» существенны в макроскопической модели образованию энергии поверхностного натяжения. Однако, как ранее отмечалось эту энергию поверхностного натяжения для нанообъектов вводить некорректно (нет

понятия поверхности наночастицы), а изучать нанонукдеацию необходимо, исходя из теории Кана-Хилларда-Хилерта [1]. Кинетика нуклеации с учетом фрактальности раствора представлена ниже.

Теория образования наночастиц из фрактального раствора

Представленная ниже теория позволяет обойти трудности классической теории нуклеации (КТН), оперирующей понятиями поверхностной энергии, которой обладает геометрическая поверхность (т.е. поверхность без толщины). КТН даже с учетом того, что поверхностная энергия может иметь размерный фактор, как будет показано ниже, не позволяет правильно найти решение поставленной задачи, но позволяет указать на процесс моделирования в поставленной задаче.

Рассмотрим задачу подробнее. Данная задача анализировалась и было получено уравнение для обобщенной координаты, описывающей состояние частицы из общих принципов вариационной техники Лагранжа-Эйлера, которое позволяет описывать энергетические процессы нанонуклеации. Приведем полученное там уравнение в общем виде в форме [1].:

$$\theta''(\rho)+\left((L-1)/\rho\right)\theta'(\rho)-F\left[(\rho/\delta)\right]=0\,, \qquad (1)$$

где L - размерность выделяемой наночастицы.

Если наночастица – цилиндрическая, то L=2, а именно этот случай рассматривается ниже. F [ρ/δ] – функционал, отвечающий за взаимодействие с ближним полем, ρ – обобщенная координата метрического пространства (которую ниже будем рассматривать как цилиндрическую координату r наночастицы), θ – обобщенная функция, описывающая свойства (или координаты размеров) выделяемых наночастиц (согласно теории Ландау, θ –это параметр порядка, который для кривых поверхностей может быть углом), параметр δ –в нашем случае длина Толмена. Длину Толмена в электрохимии можно рассматривать, как размер, пропорциональный размеру двойного электрического слоя. Дальнейший вычислительный прогресс задачи определяется реальным моделированием функции –F [ρ/δ].

При переходе к фрактальному аналогу (1) будем считать, как это делается в статистической физике, что уравнение (1) справедливо и после усреднения в некоторой области. При этом изменятся значения функции – F [ρ/δ] и параметр длины Толмена.

Линейная теория

Рассмотрим вначале линейную теорию, которая поможет подсказать выбор функции –F [ρ/δ] для фрактальной задачи [2, 3]. Примем в качестве θ – функцию, пропорциональную объемной плотности фрагментов частиц n (x), из которых строится цилиндрическая наночастица. Тогда в линейном приближении для F [ρ/δ]

из (1) можно получить простое уравнение, которое, что важно, аналитически решается:

$$n'' + \frac{n'}{r} - \frac{1}{\delta^2}(n-1) = 0, \tag{2}$$

где r – координата радиуса, выделяемого на катоде наноцилиндра. В нашем выборе уравнения заранее нормирована величина объемной плотности частиц n (*0*) в центре на единицу, что не принципиально, но очень удобно в дальнейшем.

Функция n(x) (введем безразмерную переменную: $x = r/\delta$), вообще говоря, пропорциональна реальной объемной плотности компонент наночастицы, которую обозначим – N(x) (см. ниже)**.**

Используется частное физическое решение (2), которое имеет вид [36]:

$$\mathrm{n(x)} = \mathrm{c}K_0(\mathrm{x}), \tag{3}$$

где K_0(x)– модифицированная функция Бесселя.

Найдем реальную физическую величину, называемую нормированной функцией объемной плотности частиц $N(r/\delta)$.

Для нее граничные условия можно написать:

$$N(r/\delta) \to n(0) \equiv n(R) = 1,$$
$$N(+\infty) \to n(+\infty) = 0. \tag{4}$$

Используя решение (3) и условия (4) получим:

$$N(r/\delta) = \begin{cases} 1, & r \le R, \\ \dfrac{K_0(r/\delta)}{K_0(R/\delta)}, & r > R, \end{cases} \tag{5}$$

что графически представлено на рис. 5.

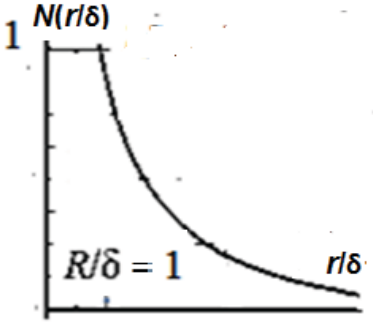


Рис. 2. Качественный вид плотности объемной функции $N(r/\delta)$.

Как следует из графика, можно считать, что возникающий на катоде наноцилиндр достигает термодинамически равновесных размеров R~δ (с относительной объемной плотностью составляющих ее фрагментов, равной единице). Этот равновесный размер ~ δ . Вокруг равновесного размера R ~ δ, существует «атмосфера» из объемной плотности компонент наночастицы (или разряженных фрагментов наночастицы) – $N(r/\delta)$, которая асимптотически приближается к нулю только в пределе $\boldsymbol{r/\delta \to \infty}$, т.к. в данном случае силы не короткодействующие.

Этот модельный результат, физически означает то, что равновесный наноцилиндр (твердая фаза) окружен бесконечной «атмосферой» ее фрагментов. Следовательно, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами в представленном здесь приближении не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН).

Отметим также, что для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена δ используется дифференциальное уравнение, которое в литературе называется уравнением Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff), или ГТКБ. Очевидно, что представленная здесь линейная теория, основанная. на линейной зависимости плотности от координаты (уравнение (3)) находится в соответствии с теорией ГТКБ [36] и, соответственно, с классической теорией нуклеации.

Нелинейная теория

Переход к фрактальному аналогу дифференциального уравнения (1) делается (как обычно в статистической физике) методом усреднения в некоторой области (порядка или больше радиуса взаимодействия D).

Так как нам не известна аналитика функции – F [ρ/δ], мы вправе предложить простейшую модель ее, такую, чтобы она в пределе совпадала с функцией, применяемой в линейной теории, так как есть соответствие между линейной теорией и КТН обоснована.

Тогда, основываясь на предыдущем уравнении (2), моделировать нелинейное уравнение можно следующим образом:

$$n_1'' + \frac{1}{r} n_1' + \frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\} = 0 , \qquad (6)$$

где $n_1(r)$ – функция, аналогичная функции n (r), но уже для нелинейной задачи.

Выбор функции в виде, $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, несомненно, содержит некоторый произвол для моделирования неизвестного функционала F [ρ/δ], Однако, если разложить экспоненту $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, то можно получить уравнение (2). Как уже отмечалось выше решение линейного уравнения (2) соответствует теории ГТКБ.

С другой стороны, на наш взгляд, функция – $\frac{1}{\delta_1^{\,2}}\exp\{-n_1\}$ моделирует короткодействующую силу взаимодействия фрагментов, которая возникает в модели N - размерного фрактального кластера, существующего в растворе.

Отметим, что возможны и другие нелинейные модели, рассмотренные, например, в [3, 4]

Физическое решение (с учетом нормировки) представляется в виде

$$n_1 = 2\ln[1 - X_1^{\,2}], \tag{7}$$

где (см. ниже)

$$X_1 = r/(2\sqrt{2}\delta_1).$$

Отметим, что мы выбрали решение, удовлетворяющее условиям:

$$n_1(0) = n_1'(0) = 0 \tag{7a}$$

Кроме граничных условий здесь введено соответствие между радиусом – D и параметром Толмена – δ_1 через интеграл нормировки:

$$\int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{1+\left(r^2\right)/\left(8\delta_1^{\,2}\right)} = 8\pi\delta_1^{\,2} = \pi D^2 \quad , \tag{7b}$$

откуда и получено (см. (7)), что

$$D = 2\sqrt{2}\delta_1. \tag{7c}$$

Это означает, что радиус короткодействующей силы взаимодействия фрагментов – D, в данной модели взаимодействия, и длина Толмена связаны представленным здесь соотношением (7c). Коэффициент связи этих величин, естественно, имеет модельный характер, но мы можем утверждать, что по порядку величины $D \sim \delta_1$

Функцию объемной плотности частиц N (аналогичную, введенной ранее в (5) для линейной теории) можно теперь представить в виде:

$$N = 1 + 2\ln[1 - X_1^{\,2}]. \tag{8}$$

Отметим, что никакого аналитического соответствия между решениями (5) и (8) не отмечается. Для убедительности, приведем график решения (8), который представлен на рис. 3.

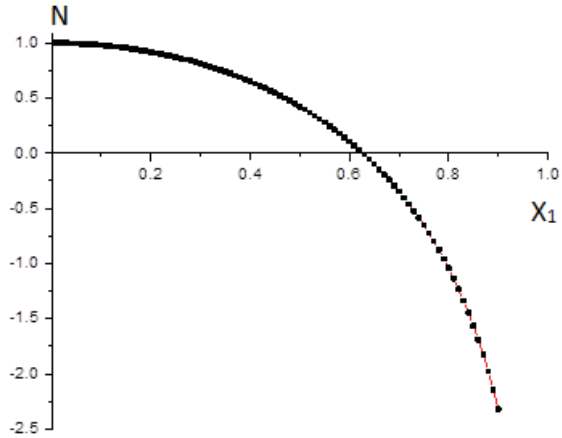


Рис. 3. График функции (8)**,** полученной из решения(6). Физический смысл имеет только решение для *N*, когда эта функция больше или равна нулю.

Различие решений линейной и нелинейной задачи принципиально. В первом случае, как уже отмечалось, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами (R ~ δ) не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации (КТН). В случае нелинейной (уравнение (6)) рост размеров зародыша принципиально ограничен, что будет обсуждено ниже.

Обсуждение результатов.

В случае классической теории нуклеации (КТН), когда справедлива линейная зависимость плотности от координаты, и в применении к фрактальным системам рост образующейся наночастицы следует классической схеме, в соответствии с которой размеры роста не ограничены. Перевалив хаотически через потенциальный барьер, образующаяся частица новой фазы принципиально не имеет пределов увеличения размера. Дальнейший ее рост не ограничивается в рамках КТН. Физически это обосновано тем, что образовавшийся зародыш окружен фрагментами вещества той же природы, что и зародыш. (рис.2) Аналогом применительно к фазообразованию в системе пар-жидкость будет наличие пересыщенного пара над каплей жидкости. Описывать рост частицы можно кинетическим уравнением.

Две принципиально важных особенности поведения системы нуклеации следует из нелинейной модели ее описания (рис. 3). Первая состоит в принципиальном ограничении размеров зародыша, что очевидно, и является причиной получения нанокристаллических покрытий (рис. 1). Речь идет о так называемом свободном росте зародышей, без влияния соседних растущих кластеров. Это подчеркивает совершенно иную природу найденного ограничения размера в данном нелинейном случае.

Вторая особенность состоит в том, что вследствие ограничения его размеров могут иметь место побочные реакции, включение которых, обусловлено не чисто электрохимическими причинами, например, медленностью какой-либо из стадий, а

физическими, определяющими рост вновь образующейся фазы. Физически это равносильно тому, что в состав “пересыщенного пара” над зародышем входят не только его фрагменты, а иные частицы, из которых наиболее вероятными являются частицы молекул растворителя (воды).

Важно также подчеркнуть, что основной причиной нелинейности и, в частности, экспоненциальной зависимости плотности от координаты (уравнение (6)) должна быть высокая скорость распространения фронта кристаллизации, т.е. скорость электрохимической реакции (плотность тока), а учитывая описанные выше особенности фрактальной системы – объемная плотность тока (ОПТ). Иными словами, мелкокристалличность (нанокристалличность) формируемых покрытий новой фазы, образование при этом наряду с бинарным сплавом Me-W (а также Me-Mo, Me-Re и т.д.), поверхностных композитов, содержащих оксид-гидроксидные включения и абсорбированный водород при высокой плотности тока (высокой ОПТ) оказываются тесно взаимосвязанными, и имеющими одну и ту же природу – высокую скорость распространения фронта кристаллизации. (в пределе – экспоненциальную (уравнение (6)).

На примерах свойств покрытий сплавами Fe-W и Co-W, получаемых из различных электролитов, можно показать, что свойства их определяются, в конечном счете, высокой скоростью распространения фронта кристаллизации. Так, например, в соответствии с результатами работы [26] переход от кристаллических покрытий к нанокристаллическим сплавами Fe-W (Fe-W-H) из цитратного электролита имеет место при увеличении плотности тока электроосаждения (при фиксированной ОПТ) (рис.7). Параллельно при росте плотности тока имеет место увеличение концентрации абсорбированного водорода в 30 раз (табл.) И этот факт не может быть связан с включением побочной электрохимической реакции катодного восстановления водорода, поскольку выход по току электроосаждения сплава в этом пределе изменения плотностей тока практически не изменялся.

Литература:

1. BARANOV, S. A. On the possibility of using the Cahn - Hilliard model to describe electrodeposition of nanostructures. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017**. vol 53 (2).** p**.** 124 - 136.Доступно: DOI: 10.3103 / S1068375517020028
2. ZEL’DOVVICH, Ya. B., SOKOLOV, D. D. Fractals, similarity, intermediate asymptotics. Sov. Phys. Usp. 1985, vol. **28**, p. 608–616 Доступно: DOI: 10.1070 / PU1985v 028n 07ABEH003873 .
3. BARANOV, S. A. Modeling of micro- and nanocylinder. *J. Anal. Tech. Res.* 2021, vol. **3 (2)**, p. 28 - 38. Доступно: DOI: 10.26502/jatri.020
4. BARANOV, S. A. . On the size dependence of the surface tension for micro- and nanocylinder. *J. Anal. Tech. Res.* 2021, vol. **3 (2)**, p. 39 – 46 Доступно: DOI: 10.26502 / jatri.021