

OZNACZANIE TYPU WZROSTU KRYSZTAŁÓW I RODZAJU NUKLEACJI METODĄ CHRONOAMPEROMETRYCZNĄ

Warstwy metali można otrzymać na drodze elektrokryształizacji na powierzchni elektrody z innego metalu, czy też na powierzchni węgla szklanego, grafitu itp. Warstwy te otrzymuje się często w celach ochrony przed korozją, w celach dekoracyjnych i innych.

Mechanizm elektroosadzania (lub elektrokryształizacji) składa się z dwóch etapów. Pierwszym etapem jest tworzenie zarodków krystalicznych. W trakcie tego etapu kation metalu ulega redukcji na powierzchni elektrody pod wpływem przyłożonego napięcia z zewnętrznego źródła prądu. Tworzy się zaadsorbowana forma pozbawiona ładunku: tzw. Ad-jon lub ad-atom. Ad-atom dyfunduje po powierzchni elektrody do miejsca uprzywilejowanego. Uprzywilejowanymi miejscami dla kryształizacji są krawędzie ścian krystalograficznych polikrystalicznego podłoża, tzw. u skoki, tarasy, wakancje.

Łączenie się ad-atomów w grupy prowadzi do tworzenia zarodków krystalicznych nowej fazy. Rozróżniamy dwojaki mechanizm tworzenia zarodków czyli nukleacji:

- a) nukleację natychmiastową (*instantaneous*)
- b) nukleację progresywną (*progressive*)

Nukleacja (tworzenie zarodków) najczęściej to reakcja I-rzędowa:

$$N=N_0(1-\exp(-At)) \quad 1)$$

gdzie N_0 jest liczbą zarodków kryształizacyjnych, A – stała nukleacji.

Istnieją dwa skrajne przypadki dla równania 1) opisującego nukleację:

- gdy $N=N_0$, $At \gg 1$, zazwyczaj dla dużych nadpotencjałów (nukleacja natychmiastowa)
- gdy $N=AN_0t$, $At \ll 1$ (nukleacja progresywna).

W obu przypadkach zakłada się równocześnie rozkład energii na powierzchni elektrody

Po utworzeniu zarodek rośnie. Typ wzrostu kryształów i rodzaj zarodkowania decyduje o właściwościach tworzącej się nowej fazy.

Zarodki krystaliczne rozwijają się prostopadle lub/oraz równoległe do powierzchni elektrody.

Wzrost zarodków może odbywać się jednokierunkowo 1D, dwukierunkowo 2D, lub we wszystkich trzech kierunkach tzw. 3D. W przypadku, gdy prawdopodobieństwo wzrostu we wszystkich trzech kierunkach jest takie samo, rozwija się hemisfera o powierzchni $2\pi r^2$, gdzie r to promień hemisfery.

Wielkość natężenia prądu I procesu osadzania nowej fazy zależy od zmian wielkości powierzchni.

Dla wzrostu trójwymiarowego zarodka:

$I = nFk(2\pi r^2)$, uwzględniając kontrolę **kinetyczną** procesu i zależność promienia od czasu nukleacji mamy:

OZNACZANIE TYPU WZROSTU KRYSZTAŁÓW I RODZAJU NUKLEACJI METODĄ CHRONOAMPEROMETRYCZNĄ

$$I = \frac{2\pi nFM^2k^3}{\rho^2} t^2 \quad 2)$$

M = masa molowa osadzanej substancji, ρ - gęstość, k - stała szybkości

Dla wielu zarodków i nukleacji natychmiastowej:

$$I = \frac{2\pi nFM^2k^3N_o}{\rho^2} t^2 \quad 3)$$

i progresywnej:

$$I = \frac{2\pi nFM^2k^3AN_o}{\rho^3} t^3 \quad 4)$$

Jeśli proces **dyfuzji** decyduje o szybkości wzrostu trójwymiarowego zarodka wówczas dla małych wartości t natężenie prądu zależy od współczynnika dyfuzji substancji osadzanej:

$$I = \frac{\pi nF(2Dc_\infty)^{3/2} M^{1/2} N_o}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad 5)$$

dla nukleacji natychmiastowej,

oraz

$$I = \frac{4\pi nF(2Dc_\infty)^{3/2} M^{1/2} AN_o}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad 6)$$

dla nukleacji progresywnej.

Zależność prądu od czasu $I = f(t^n)$ dla 4 różnych przypadków wzrostu hemisferycznego zarodka zawiera Tabela 1.

TABELA 1

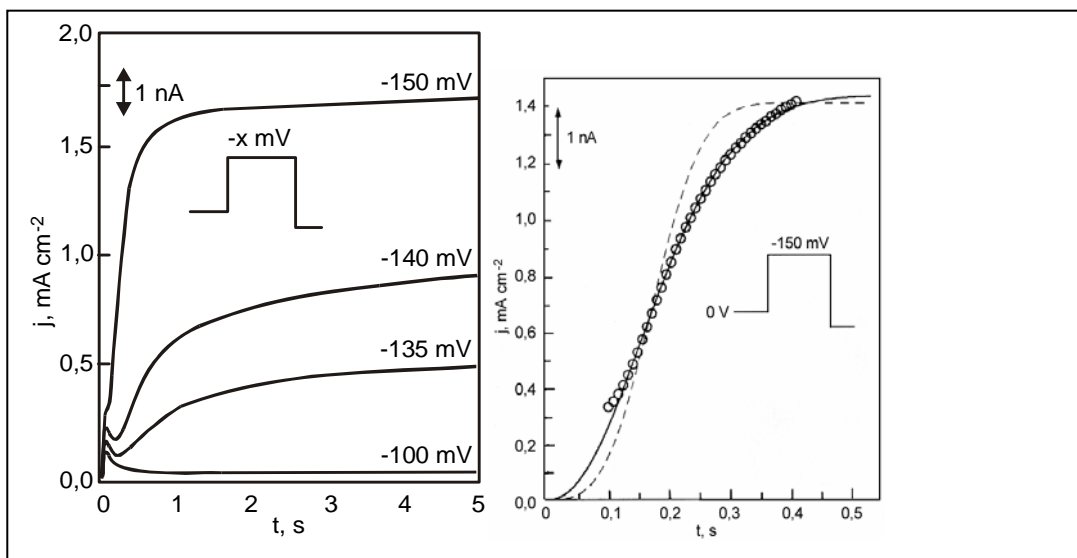
	Nukleacja	
	Natychmiastowa	Progresywna
Kontrola dyfuzyjna	$n=1/2$	$n=3/2$
Kontrola kinetyczna	$n=2$	$n=3$

Inne przypadki zawiera tabela 2.

Badaniami i pomiarem zmian zależności natężenia prądu w czasie przy stałym potencjale elektrody badanej zajmuje się *Chronoamperometria*. Krzywe chronoamperometryczne są źródłem informacji o procesie tworzenia nowej fazy.

OZNACZANIE TYPU WZROSTU KRYSZTAŁÓW I RODZAJU NUKLEACJI METODĄ CHRONOAMPEROMETRYCZNĄ

Typowe krzywe chronoamperometryczne osadzania metalu na podłożu z innego materiału przedstawia Rys. 1. (Osiągnięcie stałego prądu tzw. plateau – świadczy o kontroli kinetycznej, spadek prądu po osiągnięciu maksimum – proces kontrolowany dyfuzją)



Rys.1. Typowe krzywe chronoamperometryczne otrzymane dla procesu elektrokryształizacji metalu na elektrodzie stałej. Wykresy dotyczą osadzania litu na elektrodzie Pt z rozpuszczalnika aprotycznego. Potencjał mierzony względem Li/Li^+ . Rys z prawej przedstawia krzywą eksperymentalną i funkcję dopasaną uzyskaną dla nukleacji natychmiastowej krystalitów 3-D, których wzrost kontrolowany jest dyfuzją. (Linia przerywana pokazuje przebieg krzywej dla nukleacji progresywnej)

Pomiaru krzywej chronoamperometrycznej dokonuje się przy stałym potencjale, przekraczającym nadpotencjał kryształizacji η_k . Przy odpowiednio dobranym nadpotencjale można zaobserwować wzrastający prąd katodowy. Analiza krzywych $i=f(t^n)$, pozwala wyznaczyć czas nukleacji - t_{nukl} , przy danym potencjale. Badanie zależności dotyczy czasu początkowego, odpowiadającego sytuacji, gdy nowe zarodki kryształizacyjne jeszcze się nie nałożyły na siebie (*before overlap*) i stanowią izolowane centra wzrostu. Tabela 2 zawiera wyrażenia opisujące zmianę natężenia prądu w funkcji czasu dla różnych przypadków nukleacji i wzrostu kryształów. Wyznaczenie wykładnika potęgowego n , pozwala określić typ wzrostu kryształów (1-D, 2-D, 3-D) i rodzaj tworzenia zarodków (natychmiastowe, progresywne).

OZNACZANIE TYPU WZROSTU KRYSZTAŁÓW I RODZAJU NUKLEACJI METODĄ CHRONOAMPEROMETRYCZNĄ

Tabela 2.

Typ wzrostu kryształów i rodzaj nukleacji, chronoamperometryczne krzywe $i=f(t^n)$

	t	$t^{1/2}$	$t^{3/2}$	t^0
(1) $i = \frac{2zF\pi M}{\rho} N_0 h k^3 t$	(4) $i = \frac{zF\rho}{M} N_0 \pi \theta^3 D^{3/2} t^{1/2}$	(5) $i = \frac{zF\rho}{M} (\pi \theta^3 DA^{3/2}) \frac{2}{3} t^{3/2}$	(6) $i = \frac{zF\rho}{M} \pi \theta^2 D$	
a) instantaneous	instantaneous	progressive	instantaneous	
b) 2 D	3 D	3 D	2 D	
c) periphery	periphery	periphery	periphery	
d) fast	slow	slow	slow	
(2) $i = zFAL^2 kt$				
a) progressive				
b) 1 D needle				
c) end (cross section L^2)				
(3) $i = \frac{zFh\rho}{M} \pi \theta^2 DA t$				
a) progressive				
b) 2 D				
c) periphery				
d) slow				
(7) $i = \frac{2zF\pi M^3}{3\rho^2} Ak^3 t^3$	(8) $i = \frac{2zF\pi M^2}{3\rho^2} N_0 k^3 t^2$	(10) $i = zFk \frac{4LM}{\rho} [\exp(\frac{4kM}{L\rho}(t-t_0) + \ln t_0)]$		
a) progressive	instantaneous	instantaneous		
b) 3 D	3 D	1 D (needle cross section L^3)		
c) periphery	periphery	round long axis (r_0 ht. At t_0)		
d) fast	fast	fast		
	(9) $i = \frac{zF\pi M}{\rho} hAk^2 t^2$	(11) $i = \frac{zFkM}{\rho} 2\pi x_0 [\exp(\frac{kM}{\rho} x_0 (t-t_0) + \ln r_0)]$		
a)	progressive	instantaneous		
b)	2 D	3 D		
c)	periphery	base periphery into section x_0 high		
d)	fast	(r_0 is radius of hemisphere at t_0 , $r_0 > x_0$)		
		fast		
(a) nucleation type				
(b) growth type				
(c) site of slow step				
(d) diffusion				

θ, θ' see Eq. (79), (92)

OZNACZANIE TYPU WZROSTU KRYSZTAŁÓW I RODZAJU NUKLEACJI METODĄ CHRONOAMPEROMETRYCZNĄ

Zestaw do pomiarów

Potencjostat-Galwanostat AutoLab PGStat10

Elektrody płaskie dyskowe Pt, Węgiel szklisty

Proszek Al_2O_3 do czyszczenia elektrod ($0,05 \mu\text{m}$)

Elektrolit $\text{AgNO}_3 \sim 0,005 \text{ M}$ w $0,2 \text{ M HClO}_4$

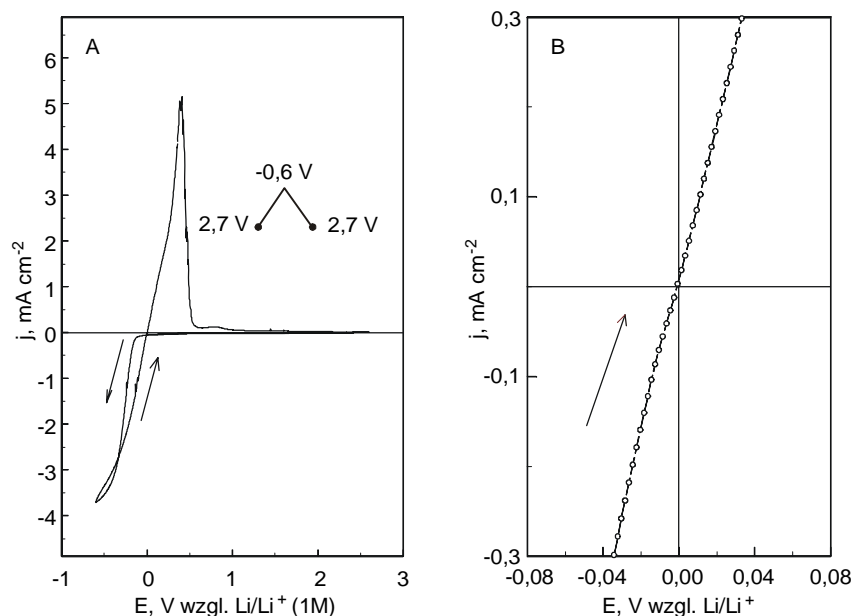
Naczynie trójelektrodowe

Elektroda odniesienia drut Ag

Elektroda pomocnicza blacha Pt

Wykonanie ćwiczenia

- 1) Elektrody umieścić w naczyniu 3-elektrodowym. Elektrolit odtlenić płucząc strumieniem Ar 30 min.
- 2) Wykonać pomiar chronowoltamperometryczny w celu wyznaczenia nadpotencjału nukleacji srebra na podłożu elektrody badanej, patrz wykres przedstawiony na Rys.2.



Rys.2. Krzywe osadzania litu na elektrodzie Ni otrzymane metodą chronowoltamperometryczną, $v=0.02 \text{ V/s}$. Rysunek z prawej jest powiększeniem części krzywej powrotnej.

- 3) Wykonać pomiary chronoamperometryczne przy potencjale katodowym przekraczającym nadpotencjał nukleacji (20, 30, 50, 60, 70 mV). Przeprowadzić analizę krzywej $i=f(t^n)$, wyznaczyć współczynnik n oraz czas nukleacji. Dopasowanie przeprowadzić za pomocą programu np.: Mathcad. Porównać uzyskany wynik z danymi zawartymi w Tabeli 2 (równanie 1-11 punkt (a) i (b)), zgodnie z obliczonym parametrem n , określić rodzaj nukleacji (punkt (a)) oraz rodzaj wzrostu kryształów (punkt (b)).