

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОГО ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА ШЕРОХОВАТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 03.12.2013 г.

Аннотация. Решена двумерная задача нестационарной твердофазной диффузии к модельной шероховатой поверхности электрода в потенциостатических условиях анодного селективного растворения бинарного сплава. С применением метода конечных элементов рассчитаны концентрационное поле растворяющегося компонента и транзит диффузионного тока. Найдена потенциостатическая функция шероховатости и установлены границы ее нелинейного изменения во времени в зависимости от фактора шероховатости поверхности электрода, среднего размера неровностей и коэффициента диффузии.

Ключевые слова: шероховатость поверхности электрода, диффузия, хроноамперометрия, численное моделирование, метод конечных элементов.

Abstract. Two-dimensional problem of non-stationary solid-phase diffusion to the model rough surface of an electrode in the potentiostatic conditions of anodic dissolution of a binary alloy is solved. With the application of the finite elements method the dissolving component concentration field and transient diffusion current are calculated. The potentiostatic roughness function is found and boundaries of its nonlinear changes over time depending on the electrode surface roughness factor, roughness mean size and diffusion coefficient are established.

Key words: electrode surface roughness, diffusion, chronoamperometry, numerical simulation, finite element method.

Нестационарные электрохимические методы исследований широко применяются при изучении диффузионной кинетики электродных реакций с участием сплавных металлических систем [1,2]. Так, хроноамперометрическое определение параметров диффузионных зон, возникающих у границы раздела сплав/раствор, базируется на использовании хорошо известного уравнения Коттреля [3], справедливого лишь для идеально гладких, плоских электродов – жидких сплавов. На практике, однако, нестационарные электрохимические измерения чаще проводят на твердых плоских электродах, характеризующихся заметной шероховатостью поверхности. Очевидно, что получение теоретических хроноамперограмм в таком случае должно быть основано на предварительном установлении пространственно-временного концентрационного профиля диффузанта у шероховатой межфазной границы.

Эффект электродной шероховатости в кинетике диффузионно-контролируемых процессов изучался с применением аналитических методов решения соответствующих дифференциальных уравнений [4-7]. В рамках нефрактального подхода к описанию поверхности электрода получены модифицированные уравнения хроноамперограмм, позволяющие количественно учесть вклад шероховатости в общую скорость электрохимического процесса. Однако аналитическое решение нестационарных задач получено для малых факторов шероховатости $f_r \leq 3$, что существенно ограничивает применимость разработанных теоретических моделей к реальным электрохимическим системам. Использование численных методов решения дифференциальных уравнений, например, метода конечных элементов [8], позволяет избежать таких ограничений.

Цель работы: расчет концентрационного поля диффузанта вблизи поверхности бинарного сплава с модельной детерминированной (синусо-

идальной) шероховатостью, и получение теоретического выражения для потенциостатической кривой спада тока в условиях электрохимической обратимости стадии селективной ионизации электроотрицательного компонента.

ПОСТАНОВКА ДИФFUЗИОННОЙ ЗАДАЧИ

Предположим, что на сплавном электроде с синусоидально гофрированной шероховатой поверхностью (рис. 1) протекает анодный процесс по схеме:

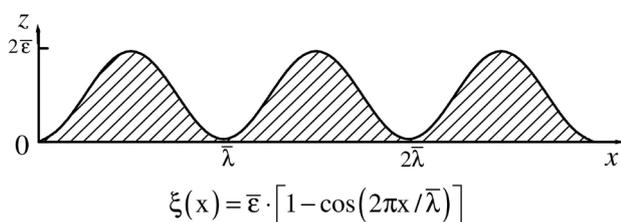
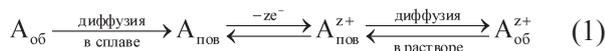


Рис. 1. Фрагмент модельной поверхности шероховатого электрода

Принимаем, что стадия переноса заряда кинетически обратима, а селективное растворение электроотрицательного компонента А лимитируется нестационарным диффузионным массопереносом в твердой фазе А,В-сплава¹. В таком случае пространственно-временной концентрационный профиль $\tilde{n}(x, z, t)$ атомов А в сплаве математически описывается двумерным дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial \tilde{n}(x, z, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \tilde{n}(x, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{n}(x, z, t)}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

с начальными и граничными условиями

$$c(x, z, t)|_{t=0} = c_v, \quad (3)$$

$$c(x, z, t)|_{z \rightarrow \infty} = c_v. \quad (4)$$

Здесь D и c_v – коэффициент диффузии и исходная объемная концентрация диффузанта соответственно. В потенциостатических условиях анодной поляризации перенапряжение процесса (1) = const, и в соответствии с уравнением Нернста поверхностная концентрация диффузанта принимает постоянное значение:

$$c_s = c_v \cdot e^{-\frac{zF}{RT} \eta} = \text{const}. \quad (5)$$

¹Отметим, что основные выводы решения задачи справедливы и для случая контроля стадии нестационарной диффузии ионов в растворе электролита.

Транзиент парциального тока анодного растворения $I_A(t)$ может быть рассчитан интегрированием локального потока диффузии атомов А вдоль нормали \vec{n} к шероховатой границе раздела

$$J_{A, \text{дифф}}(x, t) = D \frac{\partial c(x, z, t)}{\partial n} \Big|_{z=\xi(x)} \quad (6)$$

по всей поверхности электрода площадью $S = \iint_S dS = S_g f_r$ (S_g – геометрическая площадь, f_r – фактор шероховатости) в соответствии с выражением:

$$I_A(t) = zF \iint_S J_{A, \text{дифф}}(x, t) \cdot dS \quad (7)$$

РЕШЕНИЕ ДИФFUЗИОННОЙ ЗАДАЧИ

Численное решение системы уравнений (2)-(5) проведено методом конечных элементов с применением математического пакета Elmer 7.0. В приложении к изучаемой диффузионной проблеме суть метода сводится к замене реального пространственно-временного концентрационного континуума его дискретной, геометрически ограниченной моделью и к аппроксимации дифференциального уравнения (2), описывающего нестационарный массоперенос, системой алгебраических уравнений. Общая схема расчета включала:

- построение рабочей двумерной области нестационарного диффузионного процесса и ее дискретизацию разбиением на 166260 малых, но конечных по размерам подобластей (конечных элементов), соединенных между собой 33909 узловыми точками (рис. 2);

- учет заданных начального и граничных условий (3)-(5);

- формирование матрицы численных значений концентрации $\tilde{n}(x, z, t)$ и нормального потока диффузанта $J_{A, \text{дифф}}(x, t)$ в узловых точках рабочей области в ходе итерационного решения программно сформированной системы линейных алгебраических уравнений.

Кратность дискретизации, размеры рабочей области $H \times L$ ($H = 200$ мкм; $L = 95$ мкм) и неровностей межфазной границы $\bar{\epsilon}, \bar{\lambda} \ll H, L$ выбирали, в том числе, исходя из условий оптимума машинного времени и повышенной плотности узловых точек вблизи шероховатой границы раздела для получения более точного решения.

Анодные хроноамперограммы диффузионно-контролируемого процесса (1) получили с использованием формулы (7), интегрируя локальный поток диффузии $J_{A, \text{дифф}}(x, t)$ по шероховатой

границе раздела; они представлены на рис. 3 в модифицированных критериальных коттрелевых координатах.

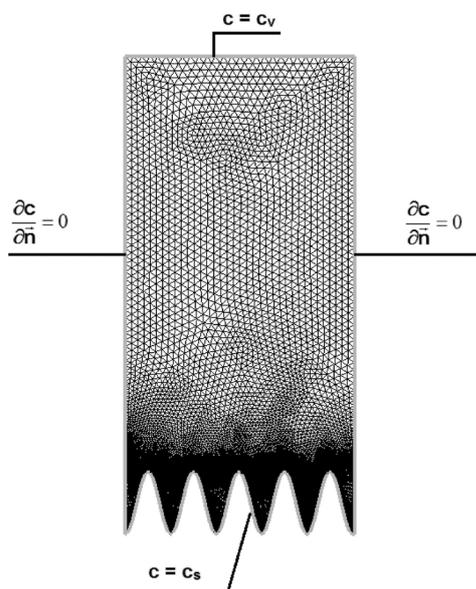


Рис. 2. Расчетная область диффузионного процесса: дискретная сетка конечных элементов и граничные условия

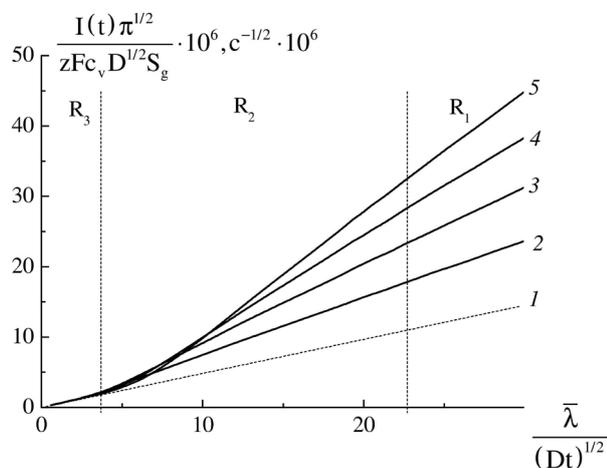


Рис. 3. Анодные хроноамперограммы селективного растворения А,В-сплава, рассчитанные методом конечных элементов при разных значениях фактора шероховатости $f_r = 1.0$ (1); 1.5 (2); 2.0 (3); 2.5 (4); 3.0 (5) синусоидально гофрированной поверхности для $z = 1$; $T = 298$ К; $\eta = 0.2$ В; $c_v = 80$ моль/дм³ (атомная доля $N_A^v = 0.80$; молярный объем сплава $V_M = 0.01$ дм³/моль).

Оказалось, что $I_A t^{1/2}$ -кривая спада тока может быть условно разделена на три области. В области R_1 относительно малых времен, когда

$\frac{\bar{\lambda}}{(Dt)^{1/2}} \gg 1$, кривая полностью совпадает с хроноамперограммой идеально гладкого электрода, площадь поверхности которого равна истинной $S = S_g f_r$.

Напротив, в области R_3 , т.е. при условии $\frac{\bar{\lambda}}{(Dt)^{1/2}} \leq 1$ кривая спада тока определяется только макрогеометрической площадью электрода S_g независимо от степени ее гладкости или шероховатости.

Визуализация концентрационного поля электроотрицательного компонента в приповерхностном пространстве в разные моменты времени, отвечающие зонам R_1 , R_2 и R_3 , (рис. 4) позволяет интерпретировать формирование диффузионно-контролируемого токового транзientа А,В-сплава, нелинейного в коттрелевых координатах, с точки зрения соотношения между толщиной диффузионного слоя и средним размером неровности поверхности.

В области R_1 диффузионный фронт полностью повторяет профиль шероховатой поверхности электрода (рис. 4а), а потому сила анодного тока определяется истинной площадью межфазной границы и зависит от f_r .

В области R_3 толщина диффузионной зоны заметно превосходит расстояние между неровностями (рис. 4в), при этом фронт оказывается нечувствительным к неровностям и становится плоским. Соответственно сила тока диффузионно-контролируемого процесса анодного селективного растворения теперь зависит от геометрической площади шероховатого электрода.

Промежуточная область R_2 отвечает ситуации, когда амплитуда искривления профиля фронта диффузии постепенно снижается во времени (рис. 4б), а потому сила тока нелинейно зависит от площади межфазной поверхности.

Анализ расчетных результатов, найденных для разных значений f_r и D , показывает, что токи на электродах с шероховатой ($I_A^{f_r > 1}$) и идеально гладкой ($I_A^{f_r = 1}$) поверхностью связаны мультипликативным соотношением:

$$I_A^{f_r > 1}(t) = I_A^{f_r = 1}(t) \cdot \varphi(t). \quad (8)$$

Здесь параметр

$$I_A^{f_r = 1}(t) = \frac{zFc_v D^{1/2} S_g \left(1 - e^{-\frac{zF}{RT} \eta}\right)}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (9)$$

определяется уравнением Коттреля, а функция отвечает $\varphi(t)$ за эффект шероховатости электрода. На рис. 5 представлены результаты расчета

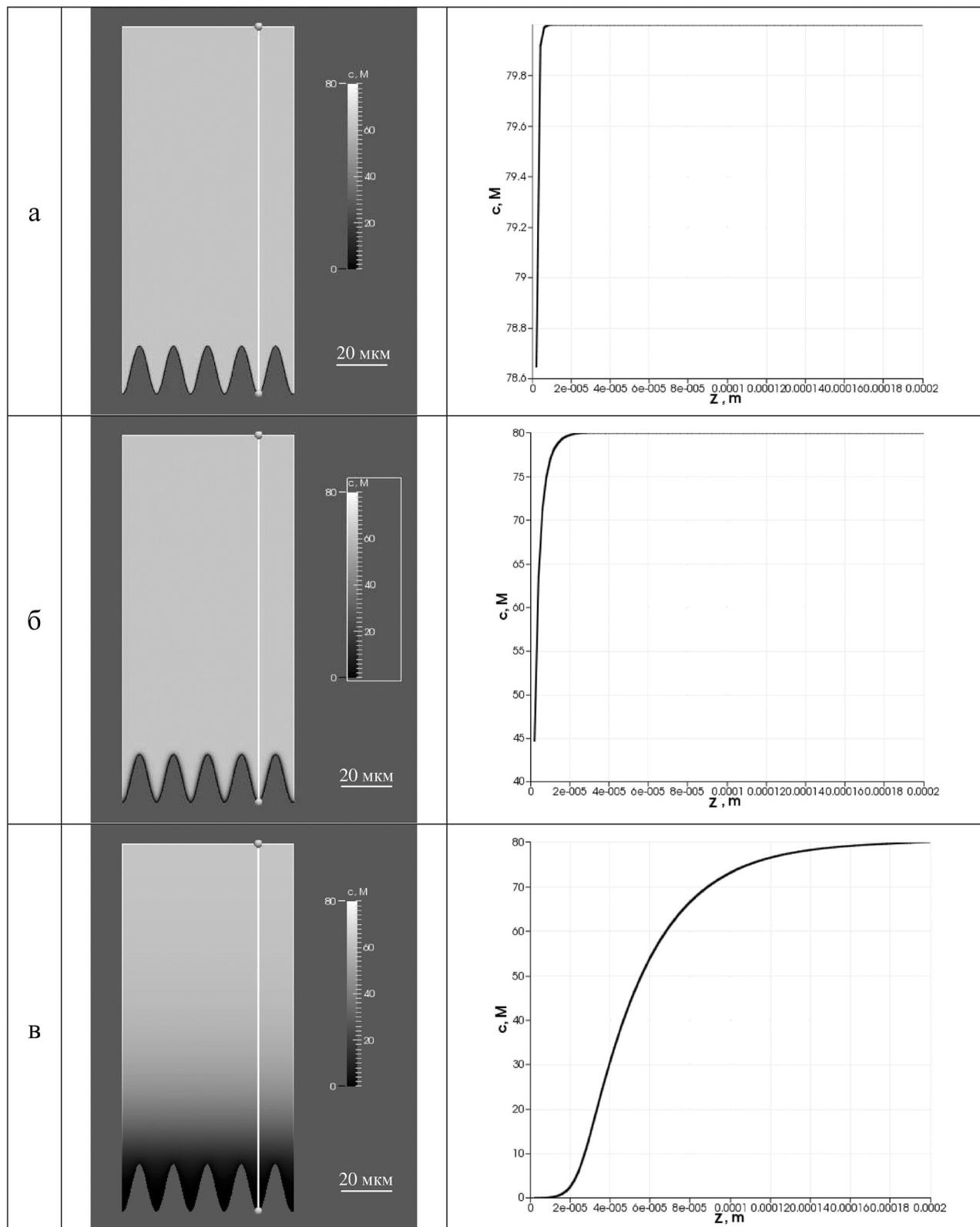


Рис. 4. Концентрационные поля и линейные профили электроотрицательного компонента А,В-сплава, отвечающие разным моментам времени (а – 10^{10} ; б – 10^{11} ; в – 10^{14} с) потенциостатического селективного растворения. Численный расчет выполнен методом конечных элементов на синусоидально 2D-гофрированной поверхности при $fr=3.0$, $D = 10^{-22}$ см²/с; $z = 1$; $T = 298$ К; $h = 0.2$ В; $c = 80$ моль/дм³ (атомная доля $N_A^v = 0.80$; молярный объем сплава $VM = 0.01$ дм³/моль); $\bar{\lambda} = 18.85$ мкм. Визуализация осуществлена в пакете ParaView 4.0.

Таблица 1.

Параметр M' , найденный на базе численного и аналитического [7] решения диффузионной задачи для разных f_r

Расчет	Фактор шероховатости			
	1.5	2.0	3.0	5.0
Аналитический	20	32	84	296
Численный	20	19	19	19

Таблица 2.

Относительные временные границы изменения $\varphi(t)$

f_r	Параметр	Аналитическое решение	Численное решение
1.5	$t_1 D / \bar{\lambda}^2$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D / \bar{\lambda}^2$	0.20	0.20
2	$t_1 D / \bar{\lambda}^2$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D / \bar{\lambda}^2$	0.14	0.24
3	$t_1 D / \bar{\lambda}^2$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-4}$
	$t_2 D / \bar{\lambda}^2$	0.06	0.28
5	$t_1 D / \bar{\lambda}^2$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$
	$t_2 D / \bar{\lambda}^2$	0.02	0.32

транзиента функции шероховатости по (8) и (9) для разных значений f_r . Как и следовало ожидать, фактор шероховатости сильно влияет на значение $\varphi(t)$: при относительно малых временах функция шероховатости просто совпадает с f_r ; когда же $(Dt)^{1/2}$ становится больше $\bar{\lambda}$, функция $\varphi(t) = 1$.

Обращает на себя внимание удовлетворительное соответствие результатов аналитического и численного вариантов решения диффузионной задачи. Так, транзистент функции шероховатости, найденный численно, может быть представлен в форме уравнения

$$\varphi(t) = 1 + (f_r - 1)e^{-M' \frac{Dt}{\bar{\lambda}^2}}, \quad (10)$$

найденного ранее в [7] сугубо аналитически. Действительно, нелинейная аппроксимация результатов конечно-элементного расчета транзиента среднего нормального потока электроотрицательного компонента к шероховатой границе раздела сплав/раствор позволила найти значения коэффициента M' (табл. 1) с коэффициентом корреляции не менее 0.9991.

Кроме того, как и в случае аналитического решения, функция шероховатости может быть представлена асимптотическим соотношением

$$\varphi(t) = \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2; \end{cases} \quad (11)$$

в котором времена t_1 и t_2 определяют границы переходной нелинейной области R_2 . Соответствующие им относительные временные параметры, отвечающие 1%-му отклонению $\varphi(t)$ от предельных значений, можно оценить по формулам

$$t_1 \frac{D}{\bar{\lambda}^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.99f_r - 1}{f_r - 1}, \quad (12)$$

$$t_2 \frac{D}{\bar{\lambda}^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.01}{f_r - 1}, \quad (13)$$

также полученным ранее в ходе аналитического решения задачи.

В то же время сравнительный анализ показывает, что коэффициент M' , найденный численно, практически не зависит от фактора шероховатости (табл. 1), в то время как в случае аналитического решения он биномиально меняется с ростом f_r . Кроме того, значения M' , найденные разными методами при условии $f_r = \text{const}$, совпадают лишь для $f_r \leq 1.5$. При увеличении фактора шероховатости различие существенно возрастает, достигая более чем десятикратной величины при $f_r = 5$ (табл. 1). Как следствие, сдвигаются границы зоны нелинейного изменения функции шероховатости во времени (рис. 5 и табл. 2).

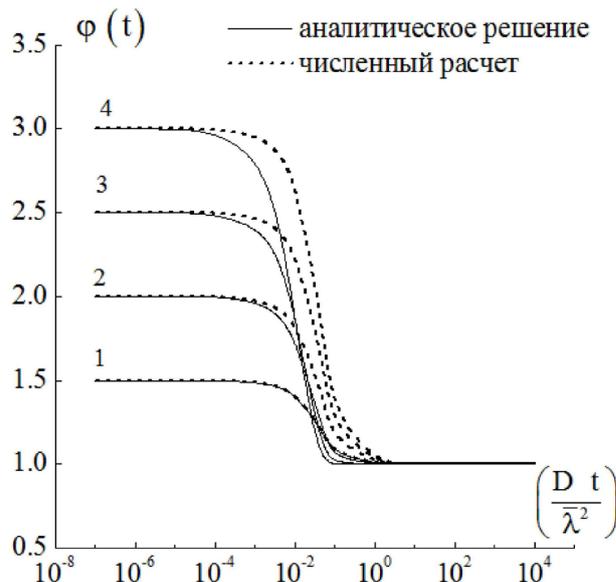


Рис. 5. Роль фактора шероховатости поверхности в изменении функции шероховатости $\varphi(t)$ во времени для электрода с 2D-гофрированной синусоидальной поверхностью: $f_r=1.5$ (1); 2.0 (3); 2.5 (3); 3.0 (4). Результаты аналитического решения приведены по [7].

Расхождение аналитического и численного решений можно объяснить ограничениями используемых в [7] методов возмущений и разделения переменных малыми колебаниями поверхностного профиля, а также пренебрежением многочисленными слагаемыми бесконечных рядов, анали-

тически описывающих концентрационное поле в сплаве. Численное решение лишено таких ограничений и является, видимо, более корректным в интервале относительно высоких значений f_r .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод конечных элементов позволяет корректно рассчитать дискретное пространственно-временное концентрационное поле электроотрицательного компонента бинарного сплава, анодное селективное потенциостатическое растворение которого контролируется нестационарным твердофазным массопереносом атомов к шероховатой поверхности электрода. Численный хроноамперометрический эксперимент на электроде с модельной синусоидальной поверхностью выявил корреляцию между формой коттрелевой хроноамперограммы и отношением толщины диффузионной зоны к размеру неровности. Если массоперенос сосредоточен в относительно тонком приповерхностном слое сплава, то диффузионный поток прямо пропорционален фактору шероховатости. При распространении диффузии вглубь фазы сплава диффузионный фронт сглаживается, при этом вклад эффекта шероховатости в скорость процесса постепенно снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and Oxide Films. / Edited by A.J. Bard,

M. Stratmann, G.S. Frankel. - Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. — Weinheim, 2007. — 755 p.

2. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков [и др.] — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. — 208 с.

3. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. — М. : Мир, 1974. — 552 с.

4. Nolen T.R. The transient diffusion-limited current to a sinusoidal wall. Extension of the Cottrell equation / T.R. Nolen, P.S. Fedkiw // J. Electroanal. Chem. — 1989. — V. 258, № 2. — P. 265-280.

5. Louch D.S. Transport to rough electrode surface. Part 1. Perturbation solution for two-dimensional steady state diffusion-limited transport to a surface with arbitrary small amplitude features / D.S. Louch, M.D. Pritzker // J. Electroanal. Chem. — 1991. — V. 319, № 1-2. — P. 33-53.

6. Kant R. Can current transients be affected by the morphology of the nonfractal electrode? / R. Kant // Phys. Rev. Lett. — 1993. — V. 70, № 26. — P. 4094-4097.

7. Kozaderov O.A. Chronoammetry and chronopotentiometry on electrodes with a microrough surface: theoretical consideration / O.A. Kozaderov, A.V. Vvedenskii // Protection of Metals. — 2005. — V. 41, № 3. — P. 211-220.

8. Бате К.-Ю. Методы конечных элементов = Finite element procedures / К.-Ю. Бате. — М. : Физматлит, 2010. — 1022 с.

Козадеров Олег Александрович – доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, кандидат химических наук; тел. (473) 2208538; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. – candidate of chemical sciences, docent, physical chemistry department, Voronezh State University; tel. (473) 2208538; e-mail: ok@chem.vsu.ru