

Simulation of the effect distance between electrodes on the deposition of electrochemical محاكاة تأثير المسافة بين الأقطاب على الترسيب الكهروكيميائي

م.م. فاضل حسين علي / المعهد التقني / كوفة

الخلاصة:-

في هذا البحث تم دراسة تأثير المسافة بين الأقطاب على مركبات التفاعلات الكيمياء والكهروكيميائية بالاعتماد على معادلات متوسط المجال الحركي ومعادلة "بوزون" المستعملة لنموذج شبكي مشحون وباستعمال نوعين من الخلايا باتجاه واحد لأغراض الجانب النظري وهما (نصف الخلية، والخلية الكاملة) ذات الحجم (100) تحت تأثير جهد مسلط مقداره $(2T/e)$ ، حيث أن الخلية تحتوي على قطبين متماثلين سمك كل واحد منهما (10). تم بناء برنامج حاسوبي بلغة فورتران لحساب التراكيز وهي (الذرات المعدنية، الأيونات الموجبة، الأيونات السالبة، المذيب، الفراغات، الالكترونات). أظهرت النتائج أن زيادة المسافة بين الأقطاب تؤدي إلى نقصان عملية الترسيب لغاية زمن $t=5 \times 10^4$ ، كذلك نقصان نمو التراكيز وتوزيع الشحنات على قطب الكاثود والجهد الكهربائي.

Abstract:-

In this research, the effect of distance between the electrodes was studied on chemical components and electrochemicals depending on mean of the field Kinetic equations and "Poisson equation" by using charged lattice samples with the using of two types of cells with one direction for theoretical purpose, which are (half cell, full cell) with the size of (100) under stressed effect of $(2T/e)$ when the cell contains two similar electrodes with thickness of (10) each.

Designing of computer program by using "Fortran Language" to calculate the concentration of (metal atoms, cations, anions, solvents, vacancies, electrons).

Results showed that the increasing in distance between electrodes resulted decreasing in the deposition at the time of $(t = 5 \times 10^4)$, and decreasing the growth of concentrations and distribution of charges on cathode electrode and electrical potential.

المقدمة:-

تعتبر الظاهرة الكهروكيميائية موجودة في كل مكان من الطبيعة بالإضافة إلى وجودها في المصانع، ومن الأمثلة التطبيقية على هذه الظاهرة هي (البطاريات، خلايا الوقود، العمليات بوجود عامل مساعد (Catalysis Processes)، إنتاج الألمنيوم أو المغنيسيوم الالكتروليتي، التآكل ومشاكله. [1]

أن الظاهرة الكهروكيميائية مهمة للنمو الشجري خلال عملية الترسيب منها (كثافة الفروع، سمك الفروع، أشكال الفروع). حيث أن هذه الظاهرة تحصل داخل الخلية من خلال عمليتي الأكسدة والاختزال على سطح الانود والكاثود. نموذج الشبكة الحيزية ومعادلات متوسط المجال الحركي تهدف لحساب التراكيز داخل الخلية من خلال محاكاة النمو والترسيب خلال الظاهرة الكهروكيميائية. [2]

أن النمو الكهروكيميائي يؤدي إلى تكوين تراكيب معقدة وكثيفة ذات ترتيب هندسي متشابه مثل تجمع بانتشار محدود (Diffusion Limited Aggregation)، أو الفروع الكثيفة معتمداً على شروط تجريبية [3] كما في الشكل رقم (1):



الباحثان "Bockris و Barton"، وضّحا نموذج الانتشار (Bockris, Barton) ليصف النمو في محلول الكتروليتي، وتطابق المعادلة المستخدمة من قبلهم لهذا النموذج للنظام "الالكترووليتيالبوليمري" إضافة إلى الانتشار الشجري يكون على شكل نصف كروي [4].

برهن الباحث (Diggle وآخرون) نموذج (Bockris و Barton) للانتشار [5]. أما الباحثان (Mullins و Sekerka) فقد طورا استقرارية التحليل الخطي في نظام حراري باتجاه واحد، لايجاد قوة الشد السطحي لترسيب المعدن الذائب، بينما (Aogaki و Makino) فقد طورا التحليل الخطي المستقر لترسيب باتجاهين للمنطقة الشجرية [6, 7].

الباحثان (Jorne, Chen) طورا نموذج للنمو المتكسر (المتعرج) لأغلب التطبيقات بينما (Chazalviel) وصف الميكانيكية المحدودة لهجرة النمو بالاعتماد على افتراض فولتية عالية للخلية (10Volt) وتطبيقها في الخلايا الكهروكيميائية [8، 9]. الباحث (Dobretsov وآخرون) درسوا التحليل المحوري الذي يحدث في السبائك وما يحدث من انفصال الأطوار، بينما الباحث (Chen) درس التحليل المحوري في النظام الثلاثي للسبائك وتأثيراته على النمو الشجري [10، 11].

الباحثان (Mathis, Jean) استخدموا معادلات (Chen-Hilliard) لانجاز محاكاة ببعدين للنمو الشجري المنتظم وبيّنا تأثير الحركة للسطح البيئي على النمو الشجري [12].

الباحثان (Mathis, Jean) طورا معادلات المجال الحركي لنموذج شبكي غازي في السبائك الثنائية مع نموذج (ABv) في مكان الانتشار الذي يحصل بطريقة ميكانيكية إحلال للفراغات، وبيّنوا من خلال هذه المحاكاة للمعادلات التراكم على شكل موجات محورية من خلال تأثيرها على الترسيب [13].

الباحث (Bernard وآخرون) قاموا ببناء معادلات المجال الحركي الكهروكيميائي ونمذجة الخلايا الكهروكيميائية لتراكم النمو خلال عملية الترسيب، وبيّنوا من خلال المحاكاة حركية الايون على سطح القطب خلال عملية النمو لقطب الكاثود والذوبان لقطب الأنود (الطبقة المزوجة، مكان التفريغ، انتقال الايونات) في خلية كهروكيميائية ببعدين وتمثيل عملية الترسيب [14].

درس الباحث (Gouyet وآخرون) عدة طرق للحصول على معادلات المجال الحركي وناقشوا تطبيقاته الديناميكية للتحول المنتظم وغير المنتظم لترسيب المحوري والنمو الشجري الحراري أو النموذج الكيميائي [15].

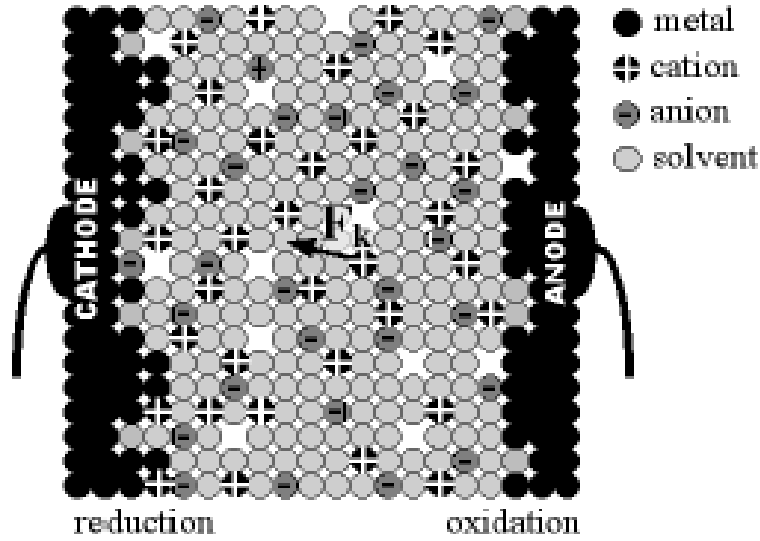
الباحثان (John, Charles) استخدموا طريقتين الأولى الطريقة الخطية للتحليل المستقر لنموذج (Mullins-) (Sekerka) والثانية لنموذج النمو الشجري (Barton-Bockris) الطريقتان وصفتا النمو الشجري الذي يحصل على قطب الكاثود وتأثير الشد السطحي على التراكيز المتكونة على سطح خشن نتيجة الترسيب بوجود جهد مسلط وعدم وجود جهد مسلط على السطح بين قطبي الكاثود والأنود [6, 14].

الجانب النظري :-

في هذا الجانب سيتم دراسة نموذج الشبكة الغازية وتحليل العمليات الكهروكيميائية لميكانيكية التفاعل الكهروكيميائي التي تمثل النمو الشجري والجسيمات المشحونة والتنبؤ لهذه العمليات من خلال حركية الانتشار للشحنات والأنواع المتعادلة غير المشحونة وظاهرة الأكسدة والاختزال التي تحدث على سطح القطب.

نفترض لدينا شبكة غازية مربعة ببعدين المسافة بينهما (a) كما في الشكل رقم (2)، حيث أن هذا النموذج مسلط عليه جهد ثابت عبر الخلية وأن المجال الكهربائي للمحلول الالكترووليتي (E_k) والقوة الكهربائية تساوي ($F_k = q E_k$) لموقع الشبكة الغازية (k) و (q) تمثل الشحنة الكهربائية للجسيم، هناك نوعان من التفاعلات القصيرة والطويلة المدى التي تحدث بين المذيب والأيونات، والمذيب مع المعدن مع المعدن. أما انتقال الإلكترون فيحدث على سطح القطب، الأيونات الموجبة (M^+) تعطي ذرات معدنية (M^0) بعد الاختزال بينما الأيونات (A^-) تكون غير نشطة كهربائياً، المذيب (S) يكون متعادلاً كهربائياً ويحدث بتفاعلات قصيرة المدى، التركيب المجهرى في الشكل رقم (2) ل (n) من المواقع يظهر إعداد لمواقع الإحلال، حيث أن (n_k^α) تمثل كل موقع من مواقع الإحلال وتساوي (1) إذا كان الموقع لهذه الأنواع يمثل (M^0, M^+, A^-, S)، ما عدا ذلك فإنها تساوي (صفر) [17].

$$\sum_{\alpha} n_k^{\alpha} + n_k^v = 1 \dots\dots\dots(1)$$



الشكل رقم(2) يمثل نموذج الشبكة الغازية المستخدم في الدراسة (Bernard,2002)[17].

- 1-التفاعلات القصيرة المدى: قوة الربط تكون ضعيفة والمتمثلة بقوى "فان ديرفال" وتأثيرات المذيب والتفاعلات الكيميائية.
- 2-التفاعلات الطويلة المدى: القوى تكون قوية والمتمثلة بتفاعلات "كولوم".

في التفاعلات القصيرة المدى الجسيمات (المعدن، الأيون، المذيب) يقفز إلى موقع فارغ قريب حيث ان معدل القفز من موقع (K) إلى موقع آخر (K+a) يتمثل بالمعادلة التالية [16]:

$$\tilde{w}_{k,k+a}^{\alpha}(\{n\}) = w^{\alpha} \exp\left(\frac{1}{KT} \sum_{\beta} \sum_{a'} \varepsilon^{\alpha\beta} n_{k+a'}^{\beta}\right) \times \exp\left(\frac{q^{\alpha}}{2KT} (V_k - V_{k+a})\right) \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن:

KT:الطاقة الحرارية.

w^{α} : تردد القفز للأنواع المختلفة.

q^{α} : شحنة كل نوع.

معدل التركيز في غياب التفاعلات الكهروكيميائية على الأقطاب يتمثل بالمعادلة التالية [17]:

$$\frac{\partial P_k^{\alpha}}{\partial t} = -\sum_a \tilde{J}_{k,k+a}^{\alpha} \dots\dots\dots(3)$$

حيث أن (P_k^{α}) تمثل تركيز الأنواع (α) على الموقع (a,k) بين المواقع القريبة. ($J_{k,k+a}$) تمثل انتشار الأنواع (α) للمواقع القريبة (k+a,k). يتم حساب الانتشار ($\tilde{J}_{k,k+a}^{\alpha}$) من المعادلة التالية [17]:

$$\tilde{J}_{k,k+a}^{\alpha} = -\tilde{M}_{k,k+a}^{\alpha} D_a \tilde{\mu}_k^{\alpha} \dots\dots\dots(4)$$

يتبين من المعادلة أن الانتشار يحسب من حاصل ضرب قابلية الحركة (\tilde{M}_{ij}^{α}) في التدرج للجهد الكهروكيميائي ($\tilde{\mu}_i^{\alpha}$). لحساب الجهد الكهروكيميائي يتم من المعادلة التالية [16]:

$$\tilde{\mu}_k^{\alpha} = \mu_k^{\alpha} + q^{\alpha} V_k = -\sum_{\beta} \sum_{\alpha} \varepsilon^{\alpha\beta} p_{k+a}^{\beta} + KT \ln\left(\frac{p_k^{\alpha}}{p_k^v}\right) + q^{\alpha} V_k \dots\dots\dots(5)$$

ولحساب قابلية الحركة بين موقع (K) و(K+a) من خلال المعادلة التالية [16]:

$$\tilde{M}_{k,k+a}^{\alpha} = \frac{w^{\alpha}}{KT} p_k^v p_{k+a}^v \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_k^{\alpha} + \tilde{\mu}_{k+a}^{\alpha}}{2KT}\right) shc \frac{D_a \tilde{\mu}_k^{\alpha}}{2KT} \dots\dots\dots(6)$$

حيث أن (Da) تمثل عامل الاختلاف المؤثر على المواقع القطبية ويحسب من المعادلة التالية [15]:

$$D_a F_k = F_{k+a} - F_k \dots\dots\dots(7)$$

لحساب الجهد الالكتروستاتيكي لتوزيع الشحنات من خلال المعادلة التالية [13]:

$$\sum V_{k+a} - 4V_k = -\frac{a^{2-d}}{\epsilon} \sum_{\alpha=+,-,e} q^\alpha P_k^\alpha \dots\dots\dots(8)$$

معدل تركيز الالكترونات في غياب التفاعلات الكهروكيميائية يحسب من المعادلة التالية [17]:

$$\frac{\partial P_k^e}{\partial t} = -\sum_a \tilde{J}_{k,k+a}^e \dots\dots\dots(9)$$

حيث أن $(\tilde{J}_{k,k+a}^e)$ تمثل الانتشار الالكتروني، ويحسب الانتشار الالكتروني من المعادلة التالية [17]:

$$\tilde{J}_{k,k+a}^e = -\tilde{M}_{k,k+a}^e D_a \tilde{\mu}_k^e \dots\dots\dots(10)$$

$$\tilde{M}_{k,k+a}^e = \frac{w^e}{KT} f(P_k^o) f(P_{k+a}^o) \dots\dots\dots(11)$$

$$f(P) = \frac{\tanh[(P - P_c)/\xi] + \tanh[P_c/\xi]}{\tanh[(P - P_c)/\xi] + \tanh[P_c/\xi]} \dots\dots\dots(12)$$

$$\tilde{\mu}_k^e = E_f + q^e V_k + \frac{P_k^e}{D(E_f)} \dots\dots\dots(13)$$

حيث أن (E_f) تمثل مستوى فيرمي للمعدن.

$D(E_f)$ الكثافة الالكترونية لمستوى فيرمي.

ويحسب معدل التركيز الالكتروني بوجود التفاعلات الكهروكيميائية من خلال المعادلة التالية [14]:

$$\frac{\partial P_k^e}{\partial t} = -\sum_a \tilde{J}_{k,k+a}^e - w^e [1 - f_r(P_k^o)] P_k^e \dots\dots\dots(14)$$

حيث أن $f_r(P_k^o)$ دالة مهمة لغرض تراخي الالكترون في الحالة السائلة لكي لا يكون الشحنات الالكترونية تساوي صفر في الالكتروليت.

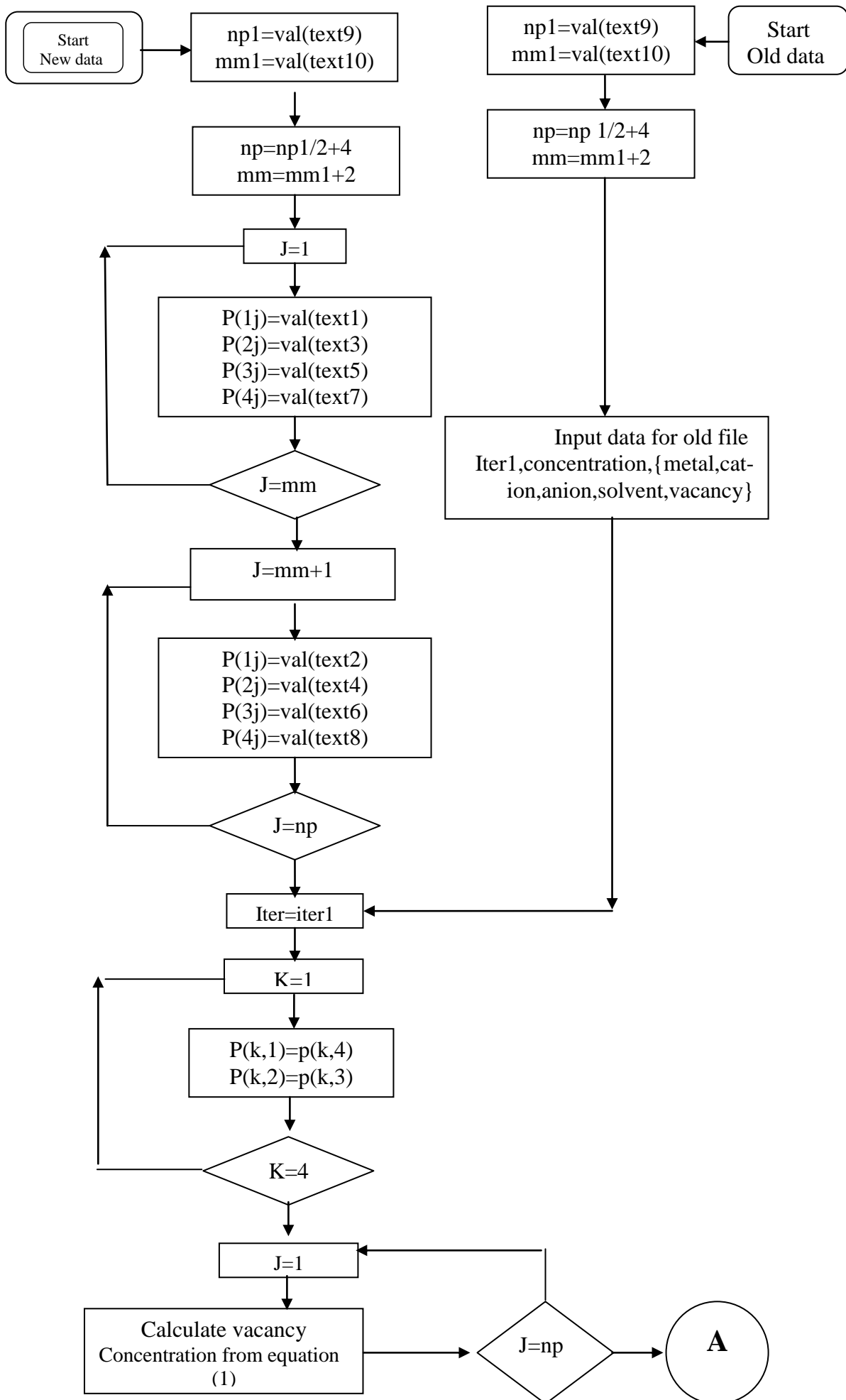
تحسب التغيرات في الانتشار الالكتروني بين المواقع (K+a) إلى (k) يؤدي إلى تقليل في الأيونات الموجبة للموقع (k) وعليه فإن معدل الانفعال يحسب كما في المعادلة التالية [3].

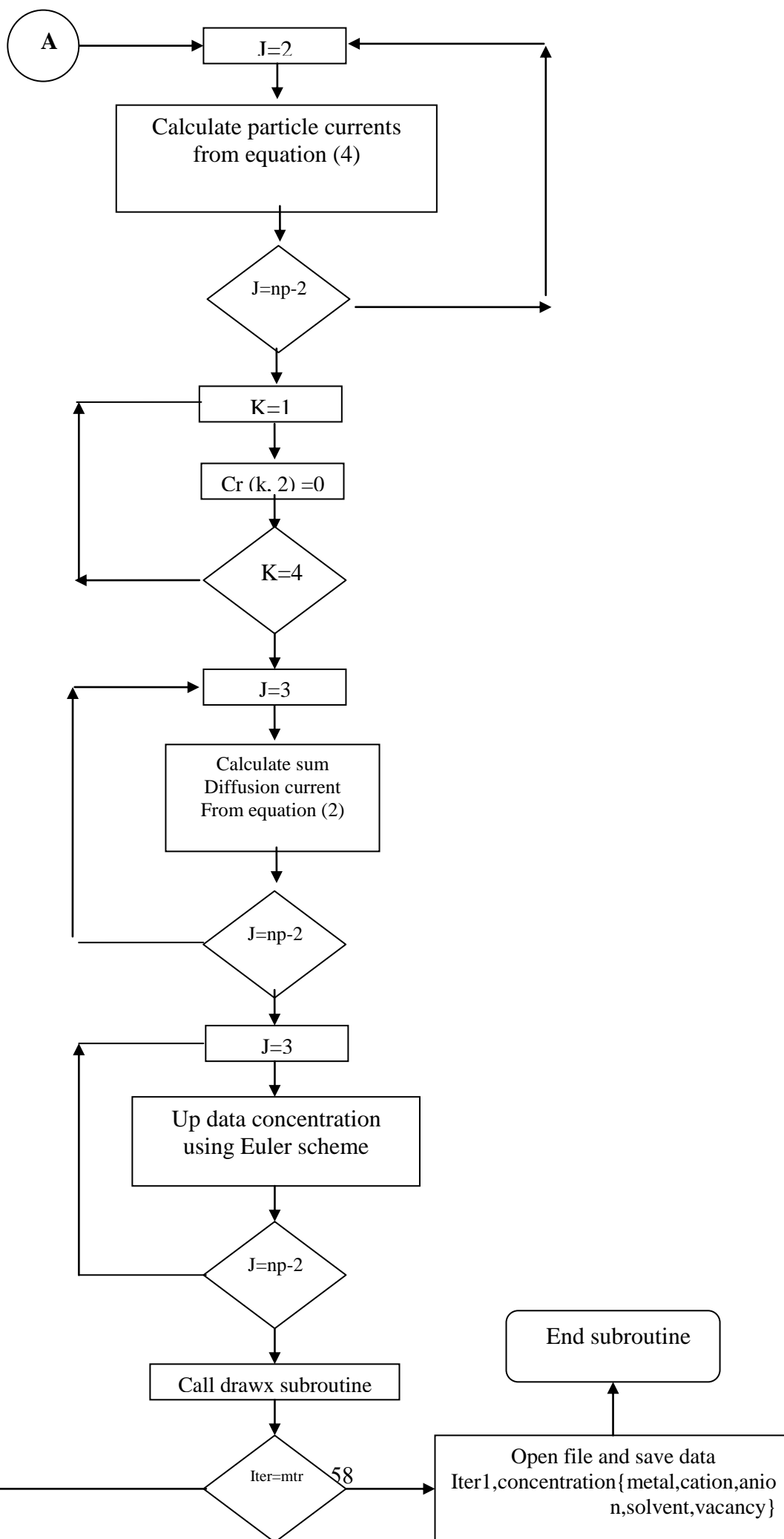
$$\sigma_{k,k+a} = \omega_{k,k+a}^* \left(\exp \frac{\tilde{\mu}_k^+ + \tilde{\mu}_{k+a}^e}{KT} - \exp \frac{\tilde{\mu}_k^o}{KT} \right) \dots\dots\dots(15)$$

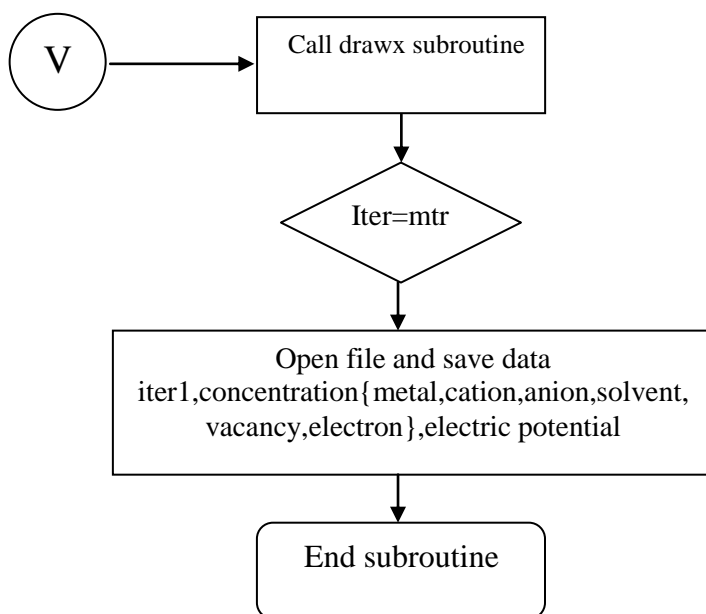
حيث أن $(\omega_{k,k+a}^*)$ يسمى معامل معدل التفاعل، ويتم حسابه من المعادلة التالية [16, 17]:

$$\omega_{k,k+a}^* = \omega^* [1 - f(P_k^o)] f(P_{k+a}^o) \dots\dots\dots(16)$$

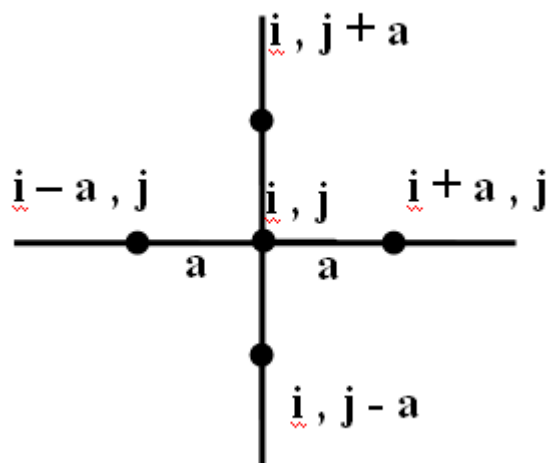
حيث أن (ω^*) ثابت يمثل معامل التردد للانتقال حول السطح البيني بين المعدن والالكتروليت وأن $F(P)$ تمثل حركية الإلكترون. بعد استكمال توضيح المعادلات تم بناء برنامج بلغة "فورتران" والشكل رقم (3) يمثل المخطط الانسيابي للبرنامج والذي يهدف لحساب الترسيب على قطب الكاثود والذوبان على قطب الأنود عند تغيير المسافة بين الأقطاب، وقد استعملت وحدتين الأولى نصف خلية (Half Cell)، والثانية كاملة (Full Cell) وقسمت هذه الخلية إلى أجزاء متساوية بمحورين (X,Y) المسافة بين هذه النقاط متساوية وتساوي (a) بالاتجاهين واستخدمت طريقة (Eulr) لحساب النقاط ما بعد وقبل النقطة المركزية. وكما في الشكل رقم (4):





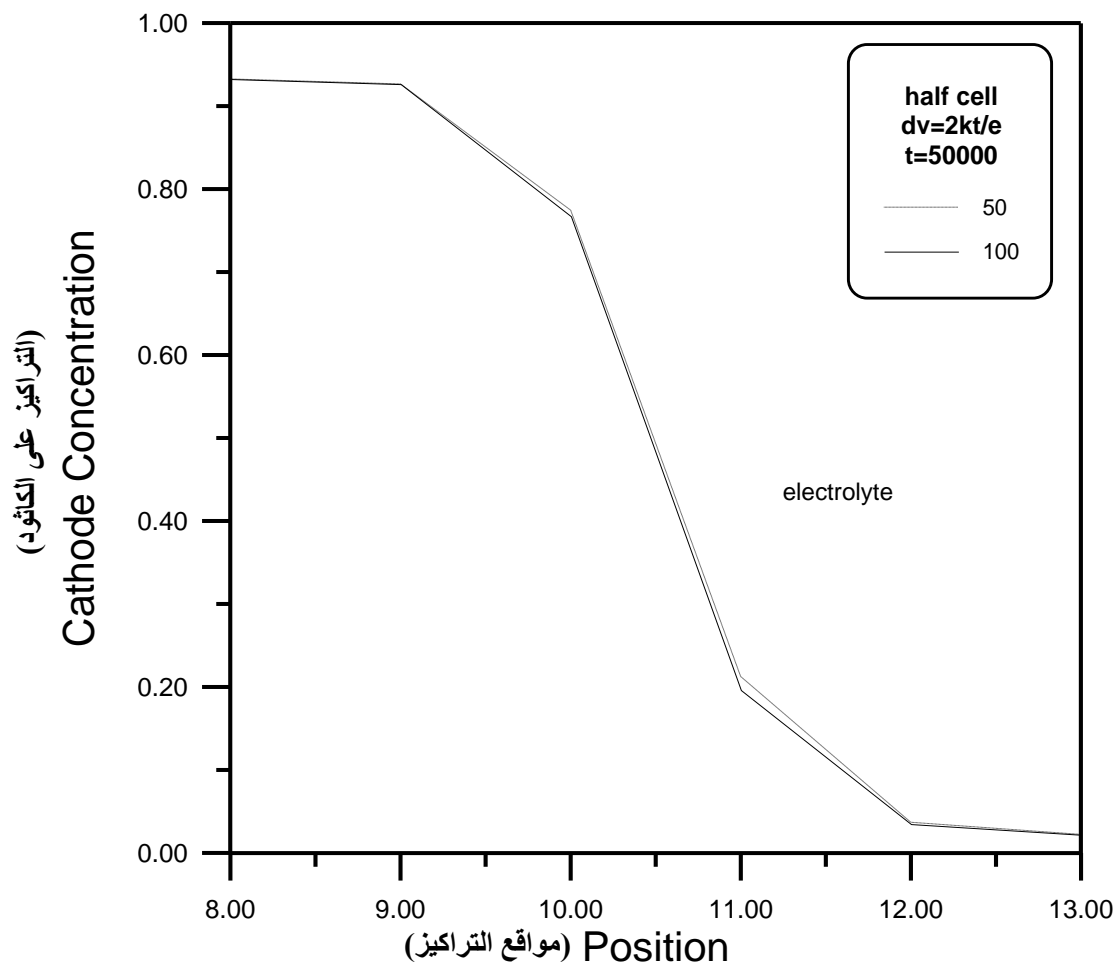


الشكل رقم (3) يمثل المخطط الانسيابي للبرنامج المستخدم في البحث



الشكل رقم (4) يمثل طريقة (Eulr) لحساب الأنواع المختلفة (المعدن , الايون الموجب , الايون السالب , الفراغات) في الشبكة المركزية .

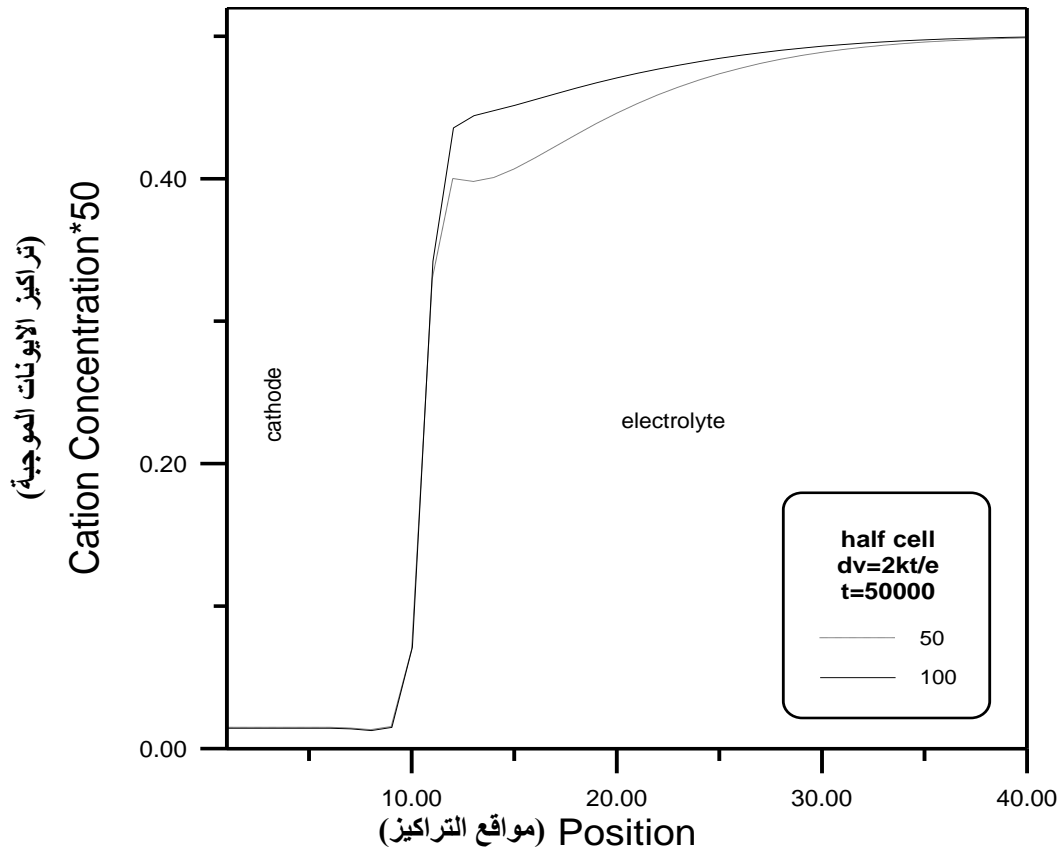
الشكل (5) يبين أن الترسيب على قطب الكاثود ينخفض عند زيادة المسافة بين الأقطاب ناتج عن هبوط الجهد الكهربائي عبر مواقع الخلية الذي يؤدي إلى انخفاض التفاعلات الكهروكيميائية بمعنى انخفاض عمليات الأكسدة والاختزال , حيث ان الأنواع الأيونية تبدأ بالهجرة وظهور الطبقة الثنائية على السطح البيني , وعمليات الاختزال تحدث على قطب الكاثود , وعمليات الأكسدة تحدث على قطب الانود , وهذه العمليات تتعجل بسبب المجال الكهربائي الذي يحدث لحركيات الايونات , كما ان التدرج بالتراكيز يكون بين قطبي الانود والكاثود .



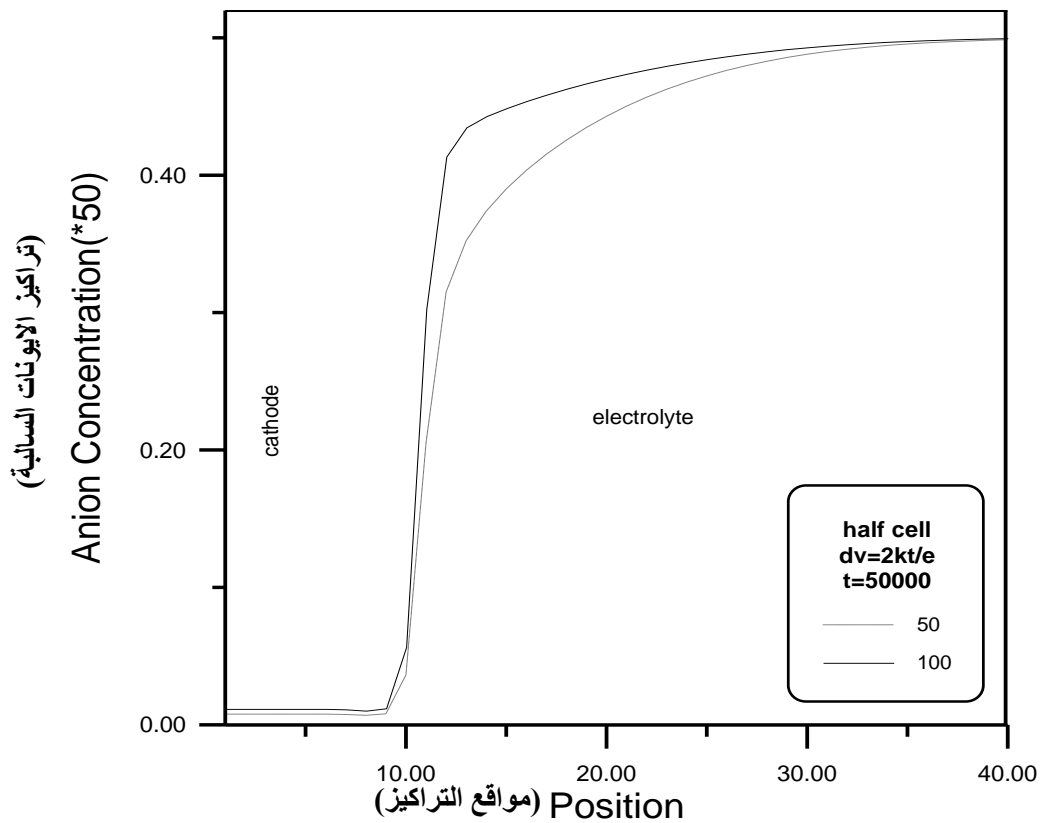
الشكل رقم (5) يمثل التراكيز على الكاثود عبر نصف الخلية والخلية الكاملة.

الشكلين (7,6) تبين على التوالي نمو التراكيز، توزيع الشحنات على قطب الكاثود والجهد الكهربائي عبر المواقع (50، 100) لنصف الخلية والخلية الكاملة عند زمن $(t = 5 \times 10^4)$ حيث تبين الأشكال الانخفاض في الترسيب عند زيادة المسافة بين الأقطاب وهو يتطابق مع ما توصلت إليه الباحثة سندس عباس جاسم (18).

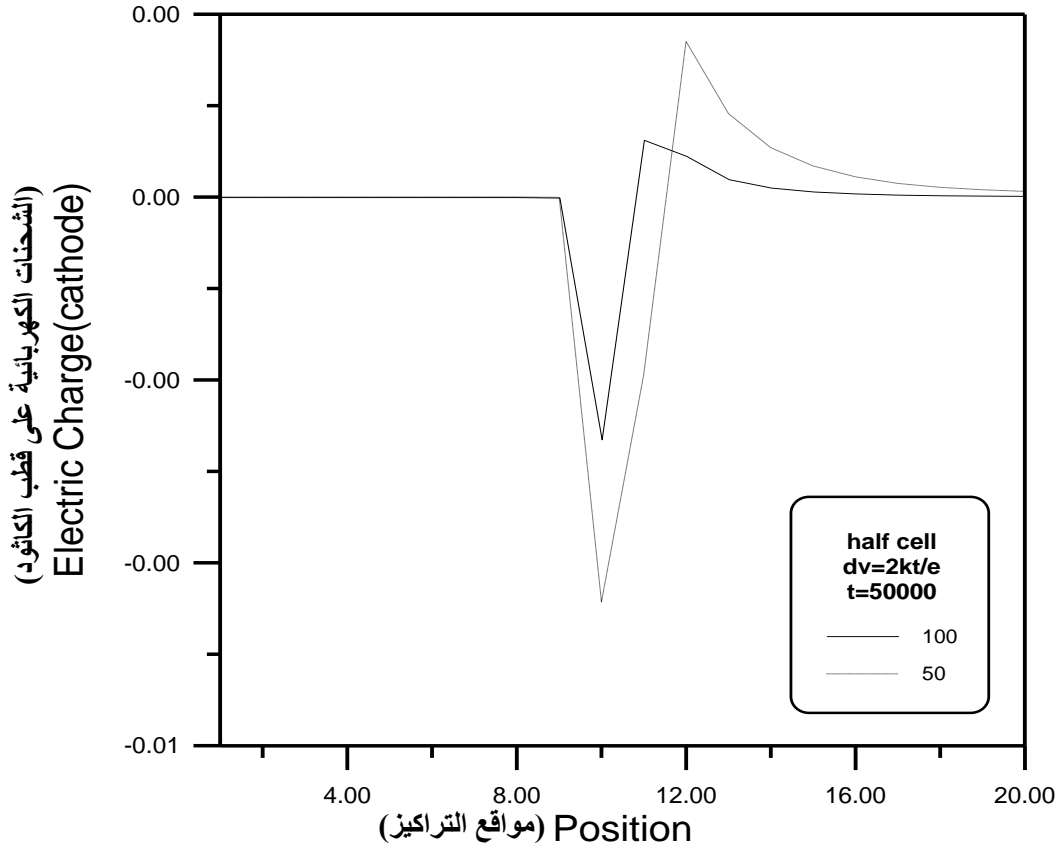
الشكلين (9,8) يبينان ان الترسيب ينخفض مع زيادة المسافة بين الأقطاب بوجود الجهد المسلط عبر الخلية بسبب انخفاض الجهد الكهربائي للمواقع التي يحصل فيها عملية الانتشار وقفز الأنواع المختلفة للمواقع القريبة ولعدم التعجيل للتفاعلات الكهروكيميائية لحصول عمليات الأكسدة والاختزال عبر الأقطاب .



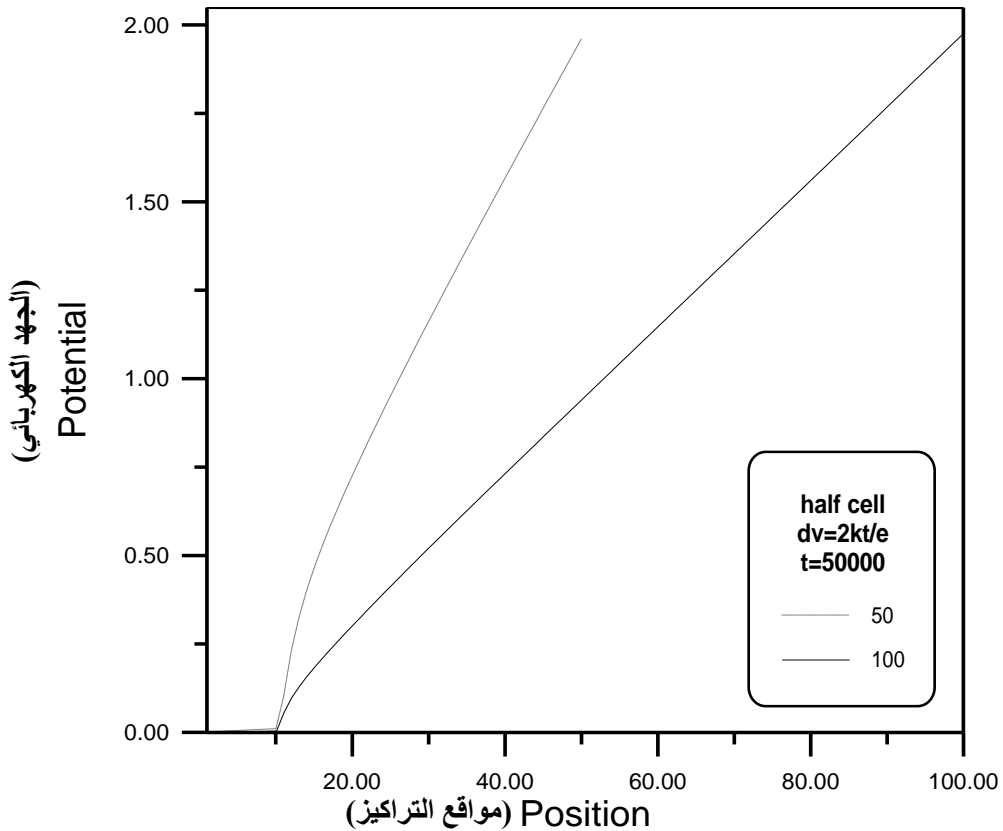
الشكل رقم (6) يمثل تراكيز الايونات الموجبة عبر نصف الخلية والخلية الكاملة .



الشكل رقم (7) يمثل تراكيز الايونات السالبة عبر نصف الخلية والخلية الكاملة .



الشكل رقم (8) يمثل توزيع الشحنات الكهربائية على قطب الكاثود عبر نصف الخلية والخلية الكاملة.



الشكل رقم (9) يمثل الشكل الجانبي للجهد الكهربائي خلال موقع الخلية ونصف الخلية.

الاستنتاجات:-

- 1- نمو التراكيز الأيونية ينخفض عند زيادة المسافة بين الأقطاب .
- 2- انخفاض انتشار الأنواع المختلفة (المعدن , الايون الموجب , الايون السالب , الفراغات) بسبب قلة التفاعلات الكهروكيميائية .
- 3- معادلات المجال الحركي تحدد سلوك التفاعلات الكهروكيميائية عبر سطح الأقطاب .

المصادر

- [1]-Vincent C.A. and Scrosati B.,1997,"Modern Batteries", Publishers, London.
- [2]-Bernard M.-O., Plapp M. and Gouyet J.-F., 2001, "A Lattice Gas Model of Electrochemical Cells",.
- [3]- Schmickler W. and Henderson D. 1995, "New Models for the Electrochemical Inter face, Progress in Surface Science", Vol-22, No.4, PP (323-420).
- [4]-Barton J.L- and Bockris J-O'M., 1962, "Structural Changes Dendrite Deposits During GalvonostaticElectroylysis: A Calculation", Proc.R.Soc. London, ser.A.268,485.
- [5]-Diggle J.W., Despic A.R. and Bokris J.O'M.,1969, "Experimental Evidence for Homoclinic Chaos in a Electrochemical Growth Process ",J. Electrochem. Sec.,116,503 (1969).
- [6]-Mullins W.W. and Sekerka R-F., 1963, "Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat flow ",J.Appl.Phys-34,323.
- [7]-Aogaki R. and Makino T.,1981, "Early Stages of Ramified Growth in Quasi-Two-Dimensional Electrochemical Deposition ", Electrochim. Acta,26,1509.
- [8]-Chen C. and Jorne J.,1990, "Morphological Instability During Electrodeposition". J. Electrochem. Soc.,137,2047.
- [9]-Chazalviel J..N.,1990, "Coulomb. Screening by Mobile Charges". Phys. Rev. A42,7355.
- [10]-Dobretsov V.Y., Vaks V.G. and Martin G.,1996, "Coupled Relaxation of Concentration and Order Fields in the linear Regime", Phys. Rev. B,54.3227.
- [11]-Chen L.Q.,1994, "Phase-Field Models For Microstructure Evolution". ActaMetall, Mater., 47,3503.
- [12]-Jean-FrancoisGouyet and Mathis Plapp,1996. "Interface Dynamics in Mean Field lattice Gas Model" Northeastern University Press,1996.
- [13]-Mathis Plapp and Jean-FrancoisGouyet, 1999, "Spinodal Decomposition of an ABv Model alloy: Patterns at Unstable Surfaces": Eur.Phys-J.B9,267.
- [14]- Charles Monroe, and John Newman,2004, "The Effect of Interfacial Deformation on Electrode position Kinetics", J.Electrochem Soc., A880-A886.
- [15]-Gouyet J.-F.,Plapp M., Dieterich W. and Maass P.,2003, "Description of Far From-Equilibrium processes by Mean-Field Lattice Gas Models", Adv.Phys.,Vol.52, No.6, pp (523-638).
- [16]-Marc-Olivier Bernard, Mathis Plapp and Jean-Francois Gouyet,2003, "Mean-Field Kinetic lattice Gas Model of Electrochemical Cells". Phys.Rev.E68,011604.
- [17]-Bernard M,O., Plapp M- and Gouyet.J.-F.2002, "Alattice Gas Model of Electrochemical Cells: Mean-Field Kinetic Approach", Fractal.
- [18]- سندهس عباس جاسم: "إنتاج مسحوق معدن بالطريقة الكهروكيميائية"، رسالة ماجستير عام2006، جامعة بابل، العراق.