

В.В. Міщенко^а, М.М. Ткачук^а, В.Д. Юзькова^б, В.В. Нечипорук^в

МОДЕЛЮВАННЯ НЕСТАЦІОНАРНОЇ МАКРОКІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ МОНОТОННИХ І КОЛИВНИХ НЕСТІЙКОСТЕЙ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ N-NDR ТИПУ З ОБЕРТОВИМ ДИСКОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ

^а Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці

^б Інститут післядипломної педагогічної освіти, м. Чернівці

^в Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Розглянуто одномірні електрохімічні системи з обертовим дисковим електродом в якості робочого. Швидкість обертання електрода постійна, що призводить до встановлення стаціонарної конвекції. Побудовано математичну модель нестационарної електрохімічної кінетики електровідновлення аніонів на обертовому дисковому електроді. В моделі враховано масоперенесення, зумовлене міграцією, конвекцією, дифузією. Також було враховано вплив будови подвійного електричного шару на кінетику електродних реакцій. Одержана модель є системою диференціальних рівнянь в частинних похідних і розв'язувалася методом скінчених елементів з використанням методу зважених відхилів Галеркіна. Одержаний чисельний розв'язок є стійким (до збільшення кількості елементів), тобто сходиться до точного розв'язку. Модель апробовано на прикладі електровідновлення персульфат-аніонів на обертовому дисковому електроді з послідовно підключеним зовнішнім опором в умовах осциляцій «фрумкінського» типу. Кількісний розв'язок цієї задачі є важливим для розуміння виникнення часової самоорганізації в електрохімічних системах.

Ключові слова: математична модель, осциляції, дифузний шар, електровідновлення, обертовий дисковий електрод.

Вступ

Дослідження нестійкостей стаціонарних станів у процесах електровідновлення аніонів довгий час здійснювалося в основному експериментально. Перша напівкількісна модель осциляцій струму в N-NDR* системах була створена лише в 90-х роках [1]. В своїх попередніх роботах ми покращили згадану модель, а саме врахували міграцію іонів, баланс заряду, будову подвійного електричного шару (ПЕШ) та механізм електродного процесу [2]. Проте модель з роботи [2] все одно містила деякі допущення, зокрема про лінійний розподіл концентраційного профілю та відсутність конвективного потоку в дифузійному шарі.

В даній роботі ставиться завдання здійснити подальше удосконалення моделі виникнення нестійкостей стаціонарних станів в N-NDR системах. А саме, пріоритетом дослідження є суворе описання масоперенесення, спричиненого конвекцією, міграцією та дифузією [3–4]. Вплив електроадсорбції іонів на кінетичні про-

цеси враховується шляхом описання ПЕШ в рамках моделі Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема.

Слід зауважити, що серед задач, які стоять перед сучасною хімічною наукою, важливе місце займає ліквідація розриву між теорією і експериментом. Одним із шляхів такого зближення є моделювання результату експерименту в рамках різних теоретичних підходів з використанням в якості критерію справедливості узгодженості модельного розрахунку із експериментом. В роботі використовуються феноменологічні макроскопічні теорії: теорія масоперенесення, феноменологічна теорія уповільненого розряду-іонізації, різні макроскопічні теорії ПЕШ. В той же час квантово-механічні моделі ПЕШ та електрохімічної кінетики, які розвивалися починаючи з Маркуса, Левича, Догонадзе, Кузнецова та ін., при моделюванні відновлення персульфат-іона дають на даний час лише якісні узгодження [5], а тому не використовуються. Крім того, моделювання складних нестационарних процесів, що відбуваються при електровіднов-

* – N-shaped current-potential curve, negative-differential resistance; системи з негативним диференціальним опором, N-подібна вольтамперограма.

ленні персульфату (нестационарна дифузія і міграція в умовах стаціонарної конвекції, нестационарні електродні реакції, зміна заряду електродної поверхні та структури ПЕШ в умовах специфічної адсорбції) при використанні квантово-механічного теоретичного підходу призвело б до надто сильного математичного ускладнення і, очевидно, було б малоефективним (див. вище) для кількісного розв'язку поставлених задач.

Описання масоперенесення в електрохімічних системах з обертним дисковим електродом

Згідно з теорією масоперенесення точне описання переміщення частинок в електрохімічних системах описуються рівняннями матеріального балансу з врахуванням умови електронейтральності та механізмів перенесення речовини, який зумовлений дифузією, конвекцією та міграцією [3,4].

Рівняння матеріального балансу для системи з n-ю кількістю видів іонів, надаються таким чином [2,3]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{J}_i, \quad \vec{J}_i = -D_i \nabla c_i - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi + \vec{V} c_i, \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^n z_k c_k = 0, \quad i=1, \dots, n.$$

Щоб зменшити кількість змінних, дані рівняння доцільно надати в еквівалентному вигляді.

Використання умови електронейтральності

$$z_n c_n = -\sum_{k=1}^{n-1} z_k c_k = 0 \quad \text{та введення густини струму}$$

му $\vec{J} = F \sum_{k=1}^n z_k \vec{J}_k$ дозволить виключити концентрацію іонів n – типу та градієнт потенціалу ϕ . Отримаємо:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i + \vec{V} c_i + \frac{t_i}{z_i F} (\vec{J} - \vec{J}_c), \quad (2)$$

$$\text{де } \vec{J}_c = -F \sum_{k=1}^n z_k D_k \nabla c_k = -F \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_N) \nabla c_k$$

– частина загальної густини фазового струму, спричиненої існуванням градієнтів концентрації

$$\text{(зрозуміло, що } \vec{J}_m = \vec{J} - \vec{J}_c = -\frac{F^2}{RT} \nabla \phi \sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_k$$

– частина від загальної густини фазового струму, яка зумовлена існуванням градієнта потенціала електричного поля (міграційна складова)).

У такий спосіб отримується рівнозначна до (1) система рівнянь матеріального балансу [2,3]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{V} \nabla c_i - \frac{j \nabla t_i}{z_i F} - \frac{1}{z_i} \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_N) \nabla (t_i \nabla c_k), \quad i=1, \dots, n-1. \quad (3)$$

Надамо рівняння (3) в зручнішому для інтегрування вигляді. З цією метою суму дифузійного і міграційного потоків позначимо через \vec{N}_i :

$$\vec{N}_i = -D_i \nabla c_i - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi = -D_i \nabla c_i + \frac{t_i}{z_i F} (\vec{J} - \vec{J}_c), \quad (2')$$

звідки маємо:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{N}_i - \vec{V} \nabla c_i, \quad i=1, \dots, n-1. \quad (3')$$

Що стосується гідродинамічних умов, то у роботі розглядається випадок стаціонарної конвекції для систем з ОДЕ за незмінної частоти обертання електрода. Вираз для швидкості в циліндричних координатах відповідно до гідродинамічних рівнянь Нав'є-Стокса та неперервності матиме вигляд [4]:

$$\vec{V} = V_\rho \vec{e}_\rho + V_\phi \vec{e}_\phi + V_x \vec{e}_x, \quad (4)$$

де $\vec{e}_\rho, \vec{e}_\phi, \vec{e}_x$ – ортонормований базис у циліндричній системі координат;

$$V_\rho(x, \rho) = \rho \omega F(\zeta); \quad V_x(x) = \sqrt{\nu \omega} H(\zeta);$$

$$V_\phi(x, \rho) = \rho \omega G(\zeta); \quad \zeta = x \sqrt{\frac{\omega}{\nu}};$$

$$F(\zeta) = \alpha \zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{1}{3} \beta \zeta^3 + \dots;$$

$$G(\zeta) = 1 + \beta \zeta + \frac{1}{3} \alpha \zeta^3 + \dots;$$

$$H(\zeta) = -\alpha \zeta^2 + \frac{1}{3} \zeta^3 + \frac{\beta}{6} \zeta^4 \dots;$$

$$\alpha=0,51023; \quad \beta=-0,61602.$$

Формулювання основних рівнянь моделі

В моделі припускається ізотермічність та одномірність системи, а також існування стаці-

онарної вимушеної конвекції поблизу обертового дискового електрода (в результаті якої перенесення іонів лімітувалось в дифузійному шарі постійної товщини $\delta=1,61D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}$, де $v=10^{-6}$ м²/с – кінематична в'язкість), а елек-троліт надався у вигляді об'єму розчину, дифузійного шару та ПЕШ [2].

Математичне описання системи включає наступні рівняння:

Об'єм розчину

Концентрації всіх компонентів постійні і задовольняють умові електронейтральності:

$$c_i(t, x) = c_{i,0} = \text{const}, \delta \leq x \leq \delta + L, \quad (5)$$

$$k=1, \dots, n;$$

$$\sum_{k=1}^n z_k c_{k,0} = 0. \quad (6)$$

Густина струму підлягає закону Ома:

$$j(t) = \kappa_0 \frac{\Delta\phi_{om}(t)}{L}, \quad (7)$$

де $\kappa_0 = \frac{F^2}{RT} \sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_{k,0}$ – питома провідність розчину електроліту між робочим і допоміжним електродами, які розміщені на віддалі L.

У випадку суто потенціостатичного контролю з використанням капіляра Луггіна омічним стрибком потенціалу між робочим електродом і електродом порівняння можна знехтувати.

Дифузійний шар

Описання включає одномірні рівняння матеріального балансу для n компонентів:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_i}{\partial x} - V_x \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad i=1, \dots, n-1, \quad x' \leq x \leq \delta, \quad (8)$$

$$\text{де } N_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{t_i}{z_i F} (j - j_c),$$

$$x' \leq x \leq (x' + \delta), \quad i=1, \dots, n-1;$$

$$V_x(x) = \sqrt{v\omega} \left(-a\zeta^2 + \frac{1}{3}\zeta^3 + \frac{b}{6}\zeta^4 + \dots \right),$$

які доповнені умовою електронейтральності:

$$\sum_{k=1}^n z_k c_k = 0, \quad x' \leq x \leq \delta, \quad (9)$$

та граничними умовами:

$$c_i(t, \delta) = c_{i,0}, \quad i=1, \dots, n; \quad (10)$$

$$N_i(t, x') \cong N_i(t, x'') = \sum_{k=1}^m \frac{v_{i,k} j_{F,k}(t)}{n_k F}, \quad i=1, \dots, n, \quad (11)$$

де $j_{F,k}$ – фарадеївський струм k-ї електрохімічної реакції, $v_{i,k}$ – стехіометричний коефіцієнт i-го компонента в k-му процесі, який взятий зі знаком «+» для продуктів реакції і «-» для вихідних речовин; n_k – кількість електронів, які беруть участь в k-му процесі.

Дифузний та гельмгольцівська частина ПЕШ.

Процеси на поверхні електрода

Швидкі релаксаційні процеси в зарядженому (дифузному) шарі призводять до встановлення розподілу Больцмана для концентрацій іонів:

$$c_i''(t) = c_i'(t) \exp(-z_i f \phi_2(t)), \quad i=1, \dots, n, \quad (12)$$

де $f=F/(RjT)$.

Розв'язок одномірного рівняння Пуассона дає рівняння для визначення скачка потенціалу в дифузному шарі $\phi_2(t)$ (теорія дифузного шару Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема):

$$\sigma(t)^2 = 2RT\epsilon\epsilon_0 \times \sum_{i=1}^n c_i'(t) \left(\exp(-z_i f \phi_2(t)) - 1 \right), \quad (13)$$

які доповнені:

– рівнянням для визначення стрибка потенціалу в щільному шарі (модель плоского конденсатора див. нижче)

$$\sigma(t) = K_{02} \phi_{02}(t); \quad (14)$$

– рівнянням балансу заряду (15)

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = j(t) - j_F(t), \quad j_F(t) = \sum_{k=1}^m j_{F,k}(t), \quad (15)$$

де j_F – густина фарадеївського струму, зумовленого електрохімічними процесами на робочому ОДЕ;

– кінетичними рівняннями гетерогенних процесів на поверхні (описуються відповідними рівняннями теорії уповільненого розряду):

$$j_{F,k}(t) = f_k \left(c_1'(t), \dots, c_n'(t), \theta_1(t), \dots, \theta_m(t), \phi_2(t), \phi_{02}(t) \right),$$

$$k=1, \dots, m, \quad (16)$$

де $j_{F,k}$ – парціальна фарадеївська густина струму, зумовлена протіканням k -го електрохімічного процесу на поверхні електрода; θ_m – ступінь заповнення поверхні електрода m -ю проміжною речовиною, зміна з часом якої визначається кінетикою конкретного механізму:

$$\frac{d\theta_l(t)}{dt} = \Phi_l \left(c_1'(t), \dots, c_n'(t), \theta_1(t), \dots, \theta_m(t), \varphi_2(t), \phi_{02}(t) \right), \quad (17)$$

$l=1, \dots, m;$

– рівнянням, що відображає режим контролю електрохімічної комірки. Тут аналізуються три розповсюджених випадки:

А) суто потенціостатичний режим:

$$\varphi_0(t) + E_{\sigma=0} = E_0 = \text{const}, \quad (18)$$

де E_0 – фіксоване значення потенціалу робочого електрода (наприклад, у триелектродній комірці за допомогою потенціостата), яке зручно надати у вигляді двох складових $E_{\sigma=0}$ – потенціалу нульового заряду і $\varphi_0(t) = \varphi_{02}(t) + \varphi_2(t)$ – потенціалу електрода вимірюваного відносно нульової точки, тобто відносно потенціалу нульового заряду.

За незмінного складу системи із рівнянь (7) і (8) випливає, що при цьому:

$$\sigma(t) = \sigma_0 = \text{const}, \quad (19)$$

а тому рівняння (15) набуває вигляду:

$$j(t) = j_F(t); \quad (15a)$$

Б) режим постійної різниці потенціалів між робочим і допоміжним електродами:

В обох випадках маємо:

$$R_{\Omega} S j(t) + \varphi_0(t) + E_{\sigma=0} - E_c + k(E) = U_0 = \text{const}, \quad (20)$$

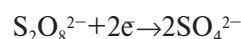
де U_0 – фіксоване значення ЕРС між робочим електродом і електродом порівняння (випадок А) і робочим і допоміжним електродами (випадок Б); $R_{\Omega} = R_{ex} + R_e$ – сумарний омичний опір електроліту R_{el} і матеріалу електрода та зовнішнього опору R_{ex} , E_c – потенціал електрода порівняння (випадок А) або допоміжного електрода (випадок Б), які вважаються постійними. Видно, що в першому випадку омичне падіння напруги відбувається на підключеному опорі (омичне падіння в розчині нівелюється капілярним Луггіна), а в другому – в електроліті розмі-

щеному між робочим і допоміжним електродами, $k(E)$ – враховує зміщення потенціалу нульового заряду при специфічній адсорбції іонів.

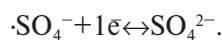
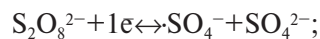
Порівняння результатів моделі з експериментом

Моделювання апробовано при моделюванні електрохімічного відновлення персульфат-іонів на обертовому мідному електроді в нестационарних умовах, де спостерігалися осциляції струму [1,6]. Електроліт, являв собою розчин Na_2SO_4 з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ з концентрацією $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Щодо механізму електровідновлення персульфат-іонів, яке надається сумарною реакцією:



то в роботах [6–9] вказувалося, що процес електровідновлення персульфат-іонів є двохстадійним:



Тоді ступінь заповнення поверхні інтермедіатом повинен змінюватися за законом:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_m} \cdot (w_1 - w_{-1} - w_2 + w_{-2}). \quad (17')$$

Всі характеристики системи наведені нижче. До них можна віднести:

Параметри системи (величини, значення яких можна змінювати, проте в ході експерименту підтримувати постійними) [1]:

– кутова швидкість обертового дискового мідного електрода та його площа:

$$\omega = 10 \cdot 2\pi \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}; S = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2;$$

– значення послідовно підключеного зовнішнього опору: $R_{\Omega} = 450 \text{ Ом};$

– концентрації електроактивних іонів та іонів фонового електроліту в ммоль $\cdot \text{м}^{-3}$:

$$c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = c_{1,0} = 2; c(\text{SO}_4^{2-}) = c_{2,0} = 1; c(\text{Na}^+) = c_{3,0} = 6;$$

– температура ізотермічної електрохімічної системи: $T = 298,15 \text{ К};$

Константи моделі, що для зручності згруповано таким чином:

1) Універсальні постійні:

$$F = 9,9485 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль};$$

$$R = 8,314472 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м};$$

2) Специфічні константи моделі, до яких слід віднести:

– діелектричну проникність розчину ϵ_s та

дифузійного шару ε_d :

взято $\varepsilon_d \approx \varepsilon_s \approx 77,97$ (для розведених розчинів при $T=298,15$ K [8]).

– динамічна в'язкість води: $\eta=8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с (при $T=298,15$ K);

– густина води: $\rho=997,07$ кг/м³ (при $T=298,15$ K);

– коефіцієнти дифузії іонів в м²/с:

$$D(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})=D_1=1,15 \cdot 10^{-9};$$

$$D(\text{SO}_4^{2-})=D_2=1,07 \cdot 10^{-9};$$

$$D(\text{Na}^+)=D_3=1,338 \cdot 10^{-9},$$

коефіцієнти дифузії відповідають гранично розведеним розчинам і перераховані за даними відповідних граничних еквівалентних електропровідностей;

– ємність ПЕШ:

залежність ємності щільного шару від потенціалу (для мідного обертового дискового електроду і даного електроліту) слід визначити експериментально. Нами було взято:

$$K_{02}=0,265 \text{ Ф/м}^2;$$

– кінетичні константи: коефіцієнт перенесення та експериментальні гетерогенні константи

швидкості процесу.

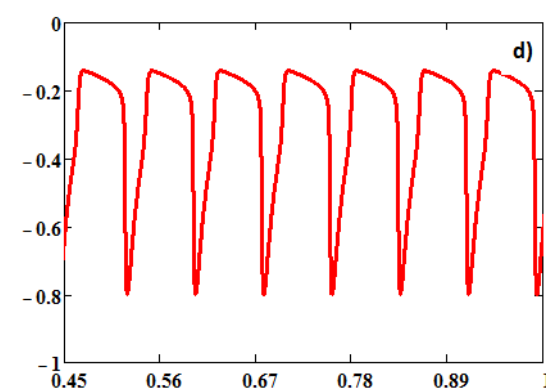
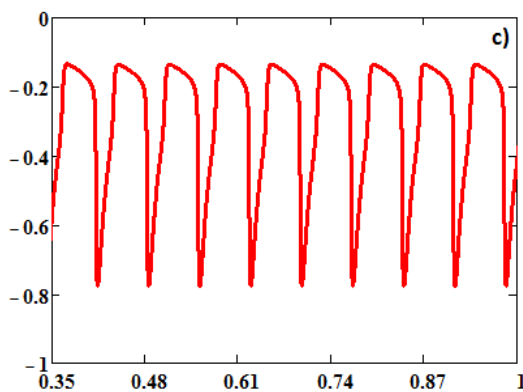
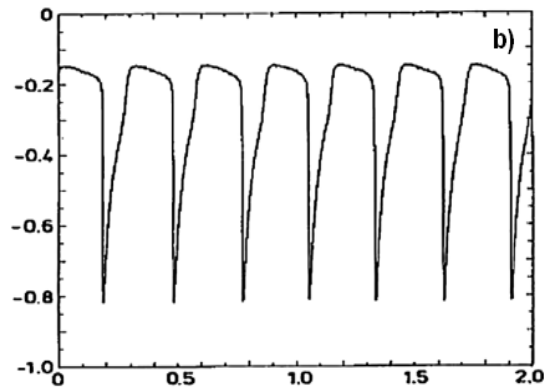
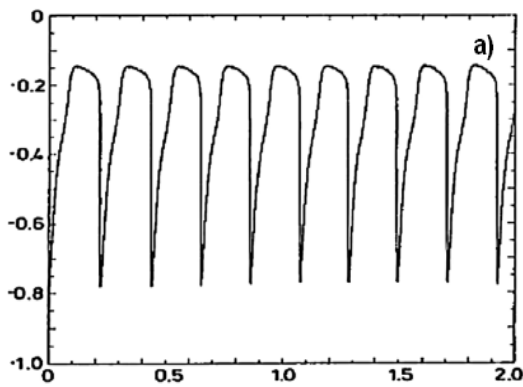
Для мідного полікристалічного електроду в розчині $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ було взято $k_{s,1}=10^{-4}$ м/с; $\alpha_1=0,35$; $k_{s,2}=10^{-4}$ моль/(м²·с); $\alpha_2=0,4$.

Вищенаведені параметри щодо частоти обертання ОДЕ, його площі, температури, значення підключеного опору, концентрації електролітів повністю відповідають експериментальним даним [1].

Математична модель такої макрокінетики була нами розв'язана і відповідні результати інтегрування показані на рисунку. Видно якісне узгодження рівнянь моделі з експериментом [1], особливо, щодо форми і амплітуди коливаний «фрумкінського типу». Осциляціями «фрумкінського» типу називаються такі осциляції, які зумовлені впливом будови подвійного електричного шару на електрохімічну кінетику.

Однак, не зважаючи на чисельний розв'язок гідродинамічних рівнянь та рівнянь масоперенесення (методом скінченних елементів з використанням методу зважених відхилів Галеркіна, який сходиться до точного розв'язку), кількісного узгодження з експериментом не отримано.

Причиною цього є нехтування впливом специфічної адсорбції на будову ПЕШ та на кіне-



Експериментальні (рис. а, б) та розраховані (рис. с, d) дані осциляції струму на мідному ОДЕ, $f=\omega/2\pi=10$ Гц, $R_{\Omega}=450$ Ом; с ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)=2 ммоль/дм³; с (Na_2SO_4)=1 ммоль/дм³; площа електроду $S=0,28$ см². Величини фіксованого потенціалу (відносно насиченого каломельного електроду) становлять: $-0,9009$ В (рис. а, с); $-0,9053$ В (рис. б, d)

тику процесів. Крім того, описання щільної частини ПЕШ є складнішою задачею, ніж описання дифузного шару Гуї-Чепмена, оскільки потребує врахування ефекту діелектричного насичення (залежності діелектричної проникності від напруженості), електрострикції (стисненням шару молекул води при збільшенні напруженості) та сил відображення, що відповідають фізичній адсорбції розчинника.

Тим не менше, вивчення коливання таких систем є хорошим полігоном для перевірки макроскопічних теорій ПЕШ та впливу будови ПЕШ на кінетику електродних реакцій. В подальшому планується врахування вказаних явищ для подальшого удосконалення кількісного моделювання макроскопічної кінетики при електровідновленні аніонів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate* / W. Wolf, J. Ye, M. Purgand та ін. // *Ber Bunsenges Phys Chem.* – 1992. – № 96. – С.1797-1804.
2. *Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions* / V.V. Mishchenchuk, V.V. Nechyporuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuz'kova // *Electrochim. Acta.* – 2013. – № 108. – P.153-166.
3. Newman J., Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical Systems.* – Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. – 672 p.
4. Pleskov Y.C., Filinovsky C.Y. *Rotating disk electrode.* – Moscow: Nauka, 1972. – 344 p.
5. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A. Exploring the molecular features of cationic catalysis phenomenon: Peroxodisulfate reduction at a mercury electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – № 582. – P.118-129.
6. *Mechanism of the oscillatory reduction of peroxodisulfate on gold(110) at electrode potentials positive to the point of zero charge* / L. Treindl, K. Doblhofer, K. Krischer, Z. Samec // *Electrochim. Acta.* – 1999. – № 44. – P.3963-3967.
7. Thomberg T. Electroreduction of peroxodisulfate anion at a Cd (0001) single-crystal plane electrode / Thomberg. // *J Electroanal Chem.* – 2001. – №501. – P. 1–21.
8. *The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes* / T. Thomberg, J. Nerut, R. Jäger та ін. // *J Electroanal Chem.* – 2005. – № 582. – P.130–143.
9. *The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate anion on electrochemically polished Cd(0 0 0 1) plane* / T. Thomberg, J. Nerut, K. Lust, E. Lust. // *Electrochimica Acta.* – 2003. – № 49. – С.1271-1279.

Надійшла до редакції 21.02.2017

SIMULATION OF UNSTEADY MACROKINETICS AND THE MECHANISM OF OCCURRENCE OF MONOTONIC AND OSCILLATORY INSTABILITY OF STATIONARY STATES IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS OF N-NDR TYPE WITH A ROTATING DISK ELECTRODE
V.V. Mishchenchuk ^a, M.M. Tkachuk ^a, V.D. Yuzkova ^b, V.V. Nechyporuk ^c

^a Bukovinian State Medical University, Chernivtsi, Ukraine

^b Institute of Postgraduate Education Chernivtsi region, Chernivtsi, Ukraine

^c Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

One-dimensional electrochemical systems have been considered. The rotating disk electrode (RDE) is used as a working electrode in these systems. The rotation speed of the electrode is considered to be constant which results in establishing the stationary convection. Mathematical model of non-stationary electrochemical kinetics for the electroreduction of anions on RDE has been elaborated. This model is the first that takes into account the complex influence of the relaxation processes in the diffuse part of the electrical double layer and the mass transfer due to migration, convection and diffusion on the kinetics of electrode reactions. The proposed model is a system of differential equations in partial derivatives. It was solved by the finite element techniques using the Galerkin's method of weighted residuals. The resulting numerical solution is stable, i.e. converges to the exact solution. The model was tested on the example of the electroreduction of persulfate anions on RDE in terms of «Frumkin's type» oscillations. Good agreement of our theoretical results with experiment is observed, especially for amplitude and form of the oscillations. Results of the model testing proved that the processes which we considered are the cause of the emergence of «Frumkin's type» oscillations in electrochemical systems.

Keywords: mathematical model; oscillations; diffuse layer; electroreduction; electrochemical kinetics; rotating disk electrode.

REFERENCES

1. Wolf W., Ye J., Purgand M., Eiswirth M., Doblhofer K. Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 1992, vol. 96, pp. 1797-1804.
2. Mishchenchuk V.V., Nechyporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 108, pp. 153-166.
3. Newman J., Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical Systems*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, 2004. 672 p.
4. Pleskov Y.C., Filinovsky C.Y., *Rotating disk electrode*. Nauka, Moscow, 1972. 344 p. (*in Russian*).
5. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A. Exploring the molecular features of cationic catalysis phenomenon: Peroxodisulfate reduction at a mercury electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 582, pp. 118-129.
6. Treindl L., Doblhofer K., Krischer K., Samec Z. Mechanism of the oscillatory reduction of peroxodisulfate on gold(110) at electrode potentials positive to the point of zero charge. *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 44, pp. 3963-3967.
7. Thomberg T. Electroreduction of peroxodisulfate anion at a Cd (0001) single-crystal plane electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 501, pp. 1-21.
8. Thomberg T., Nerut J., Jäger R., Müller P., Lust K., Lust E. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 582, pp. 130-143.
9. Thomberg T., Nerut J., Lust K., Lust E. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate anion on electrochemically polished Cd(0 0 0 1) plane. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 49, pp. 1271-1279.