

УДК 544.43:544.63:544.65

*В.В. Міщенко^а, М.М. Ткачук^а, В.Д. Юзькова^б, А.Я. Велика^а, О.І. Панімarchuk^а,
Н.В. Панасенко^а, І.В. Дійчук^а*

ВПЛИВ НЕРІВНОВАЖНОСТІ ДИФУЗНОГО ШАРУ НА РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ МЕТОДОМ СТАЦІОНАРНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

^а Буковинський державний медичний університет, м. Чернівці, Україна

^б Інститут післядипломної педагогічної освіти, м. Чернівці, Україна

Описуються електрохімічні системи, в яких електродні процеси на робочому обертовому дисковому електроді відбуваються за низької іонної сили розчину, тобто в умовах впливу структури подвійного електричного шару на електрохімічну кінетику. За допомогою сформульованої математичної моделі аналізується вплив параметрів системи (потенціалу, товщини дифузного шару, іонної сили розчину, кінетичних параметрів електродної реакції, заряду електроактивної частинки), а також положення реакційної площини відносно зовнішньої площини Гельмгольца на відхилення від больцманівського розподілу концентрації електроактивних компонентів в дифузному шарі та на похибки у визначенні кінетичних параметрів електродної реакції методом стаціонарної вольтамперометрії, що виникають через нехтування нерівноважності дифузного шару. Для системи з електровідновленням аніонів/електроокисненням катіонів виявлено дві ділянки відхилень від рівноважного больцманівського розподілу електроактивної частинки по обидва боки від потенціалу нульового заряду, в той же час для систем з електровідновленням катіонів/електроокисненням аніонів – по одному. Обговорюється різний характер прояву нерівноважності дифузного шару в двох ділянках по обидва боки від потенціалу нульового заряду. Зокрема, для систем з електроокисненням аніонів на ділянці більш негативних потенціалів (відносно потенціалу нульового заряду) нерівноважність починає проявлятися не в цілому дифузному шарі, а в безпосередній близькості до поверхні електрода, в межах реакційного шару, на відміну від нерівноважності для більш позитивних потенціалів (відносно потенціалу нульового заряду), яка проявляється в усьому дифузійному шарі. Це приводить до різної чутливості розрахованих кінетичних параметрів від положення реакційної площини та врахування реакційного шару. Результати роботи можуть бути використані при аналізі стаціонарних і нестаціонарних методів електрохімічного аналізу, а також при моделюванні стаціонарної та нестаціонарної макрокінетики на обертовому дисковому електроді в розчинах поверхнево-неактивних електролітів з низькою іонною силою.

Ключові слова: нерівноважний дифузний шар, метод стаціонарної вольтамперометрії, математична модель, концентраційний профіль, обертовий дисковий електрод.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-82-92

Вступ

«Класична» модель впливу ПЕШ на макрокінетику електродних процесів за низької іонної сили розчину виходить з припущення про рівноважний больцманівський розподіл всіх іонів в дифузному шарі, що використовується в

рівняннях теорії розряду-іонізації Фрумкіна.

Нерівноважність дифузного шару, зумовлена протіканням електричного струму через систему та супроводжуваними гомогенними реакціями, приводить до відхилення від больцманівського концентраційного розподілу електро-

© В.В. Міщенко, М.М. Ткачук, В.Д. Юзькова, А.Я. Велика, О.І. Панімarchuk, Н.В. Панасенко, І.В. Дійчук, 2020

V.V. Mischenchuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuzkova, A.Ya. Velyka, O.I. Panimarchuk, N.V. Panasenko, I.V. Diichuk

активних компонентів [1,2].

Тому в даній роботі ставиться мета:

1. Створити макроскопічну математичну модель макрокінетики електродних процесів біля обертового дискового електрода (ОДЕ), що враховує нерівноважність дифузного шару.

2. На основі математичної моделі дослідити похибки, які можуть виникнути в отриманих методом стаціонарної вольтамперометрії кінетичних параметрах (константи швидкості, коефіцієнти перенесення), кінетичному струмі та максимальному дифузійному струмі за умови нехтування нерівноважністю дифузного шару.

3. Проаналізувати залежність цих похибок від різних параметрів системи (коефіцієнта швидкості, товщини дифузного шару, іонної сили розчину, потенціалу, заряду електроактивного компонента) на ділянці практично доцільних діапазонів їх зміни.

Теоретична частина

Апроксимація строгої крайової задачі масоперенесення біля обертового дискового електрода

Строга крайова задача масоперенесення біля обертового дискового електрода включає:

– рівняння матеріального балансу з урахуванням механізмів перенесення речовини завдяки дифузії, міграції і конвекції та гомогенної реакції з участю електроактивної речовини [3–5]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{J}_i + R_i,$$

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \varphi + \vec{V} c_i, \quad i=1, \dots, n; \quad (1)$$

– рівняння розподілу потенціалу біля зарядженої електродної поверхні:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{F}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \sum_{k=1}^n z_k c_k; \quad (2)$$

– розв'язок стаціонарних гідродинамічних рівнянь Нав'є-Стокса і неперервності для систем з робочим обертовим дисковим електродом [6]:

$$\vec{V} = V_\rho \vec{e}_\rho + V_\varphi \vec{e}_\varphi + V_x \vec{e}_x; \quad (3)$$

де \vec{e}_ρ , \vec{e}_φ , \vec{e}_x – нормовані базисні вектори в ортогональній циліндричній системі координат; $V_\rho(x, \rho) = \rho \omega F(\zeta)$; $V_x(x) = \sqrt{v \omega} H(\zeta)$;

$$V_\varphi(x, \rho) = \rho \omega G(\zeta); \quad a = -0,51023; \quad b = -0,61602;$$

$$F(\zeta) = a\zeta - \zeta^2/2 - 1/3 b \zeta^3 + \dots; \quad G(\zeta) = 1 + b\zeta + 1/3 a \zeta^3 + \dots;$$

$$H(\zeta) = -a\zeta^2 + 1/3 \zeta^3 + b/6 \zeta^4 + \dots$$

При інтерпретації експериментальних даних методом стаціонарної вольтамперометрії на ОДЕ задачу інтегрування строгої одновимірної крайової стаціонарної задачі (1)–(3) у всьому приелектродному просторі можна апроксимувати (з достатньою для практики точністю) простішою моделлю – шляхом розбиття приелектродного простору на три ділянки: дифузного, дифузійного шару та об'єму розчину, в кожному з яких переважають ті чи інші механізми перенесення речовини і можливі відповідні спрощення:

1. Дифузний приелектродний шар ($0 \leq x \leq a_d$) (визначення ефективної товщини дифузного шару a_d див. нижче) – тут визначальними є сили електростатичної взаємодії іонів із зарядженою поверхнею електрода (електроадсорбція). В межах дифузного шару ($x_i \leq x \leq a_d$), конвективним потоком нехтують. Тоді математичне описання дифузного шару включає одновимірні рівняння Пуассона (2) та матеріального балансу у вигляді:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_i}{\partial x} + R_i,$$

$$N_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad x_i \leq x \leq a_d, \quad i=1, \dots, n. \quad (4)$$

2. Дифузійний приелектродний шар ($a_d \leq x \leq \Delta$) – тут перенесення іонів відбувається шляхом міграції, дифузії та конвекції в електронейтральному розчині. В межах дифузійного шару, $a_d \leq x \leq \Delta$ ($\Delta \approx 5d$ де:

$$\begin{aligned} \delta &= \int_0^\infty \exp \left[\int_0^x (V_x/D) dx \right] dx = \\ &= 1,6117 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} \times \\ &\times \left\{ 1 + 0,2980 (D/v)^{1/3} + 0,14514 (D/v)^{2/3} \right\} \end{aligned}$$

– характеристична товщина дифузійного шару)
– маємо систему одновимірних рівнянь (1) і (3), а рівняння Пуассона-Больцмана (2) апроксимується умовою електронейтральності (5):

$$\sum_{k=1}^n z_k c_k = 0. \quad (5)$$

3. Об'єм розчину – тут переважає механізм вимушеної конвекції, що, в свою чергу, приводить до зникнення концентраційних градієнтів. Об'єм розчину – це ділянка, в якій концентраційні градієнти практично рівні нулю, а концентрації компонентів наближаються до початкових, що відображено граничними умовами:

$$\frac{\partial c_i(\infty, t)}{\partial x} = 0, \quad c_i(\infty, t) = c_{i,0}. \text{ Однак, концентраційний}$$

профіль асимптотично наближається до $c_{i,0}$ вже на відстанях порядку $\Delta \approx 5\delta$ [5], тобто для $x \geq 5\delta$:

$$c_i(x, t) \approx c_{i,0} \quad \text{та} \quad \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \approx 0.$$

На практиці (за умов нехтування нерівноважності дифузного шару) таку апроксимаційну модель реалізують наступним чином: здійснюється інтегрування рівнянь масоперенесення для електронейтрального дифузійного шару (при цьому нехтується міграція електроактивних компонентів). Потім значення концентрацій компонентів біля електроду виправляють на дифузний шар з допомогою рівноважного больцманівського розподілу, який автоматично включений в рівняння уповільненого розрядую іонізації Фрумкіна (УРІФ).

Ефективна товщина дифузного шару

Визначимо ефективну товщину дифузного шару a_d в електрохімічній системі з ОДЕ за умови наявності надлишку фонового електроліту. Як зазначалося вище, її знаходження пов'язане з виконанням двох умов:

1. За межами ефективного дифузного шару $x \geq a_d$ повинна виконуватися умова електронейтральності (з потрібною точністю);

2. В межах ефективного дифузного шару $x \leq a_d$ конвективним потоком можна знехтувати (з потрібною точністю).

Інтегруючи рівняння Пуассона-Больцмана знаходимо безрозмірну відстань $r = x/\lambda$ як функцію безрозмірного потенціалу $\psi = \frac{F}{RT} \phi$:

$$r(\psi) = - \int_{\psi_2}^{\psi} \frac{d\tau}{\bar{E}_s(\tau)},$$

$$\bar{E}_s = - \frac{d\psi}{dr} = \pm \left\{ 2 \sum_{i=1}^n n_{i,\infty} (\exp(-z_i \psi) - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

зокрема, для бінарного $z-z$ валентного електроліту:

$$r(\psi) = \ln \left(\operatorname{th} \left(\frac{z\psi_2}{4} \right) \right) - \ln \left(\operatorname{th} \left(\frac{z\psi}{4} \right) \right). \quad (7)$$

Безрозмірну ефективну товщину дифузного шару $a_i = a_d/\lambda$ розрахуємо як відстань, за межами якої умова електронейтральності виконується з заданою точністю (відносна похибка має порядок 10^{-4}), тобто:

$$r(\psi) = \ln \left(\operatorname{th} \left(\frac{z\psi_2}{4} \right) \right) - \ln \left(\operatorname{th} \left(\frac{z\psi}{4} \right) \right). \quad (8)$$

Дійсно, відносна похибка, що показує відмінність концентрації компонентів фонового електроліту на межі дифузного шару ($x = a_d$) від об'ємної становить:

$$\frac{\Delta_{ni}}{n_{i,\infty}} = \left| \frac{n_i - n_{i,\infty}}{n_{i,\infty}} \right| = |1 - \exp(-z\vartheta)| \approx z\vartheta, \text{ а сумарно}$$

для умови електронейтральності (бінарного електроліту): $2z^2\vartheta \leq 2 \cdot 10^{-4}$.

Оскільки потенціал змінюється монотонно, то дана похибка буде максимальною, тобто в будь-якій точці дифузійного шару $x > a_d$ $\sum_i z_i n_i < 2 \cdot 10^{-4}$. Зрозуміло, що і сумарна інтегральна похибка не перевищує максимальної:

$$\frac{\int_{a_d}^{\Delta} \left(\sum_i z_i n_i \right) dx}{\Delta - a_d} \leq 2 \cdot 10^{-4}.$$

Як видно з рис. 1, за ефективну товщину дифузного шару можна прийняти максимальне a_d' (не залежне від перенапруги) значення: $a_d \leq a_d'$ ($a_d' = 10 \cdot \lambda$ для 1-1 валентного та $a_d' = 9,2 \cdot \lambda$ для 2-2 валентного електроліту).

Розв'язок рівнянь Нернста-Планка для нерівноважного дифузного шару

Інтегрування рівнянь Нернста-Планка, тобто стаціонарних рівнянь масоперенесення, що враховують дифузію та міграцію електроактивних частинок в межах $x_i \leq x \leq a_d$ (конвективний потік в якому нехтовно малий):

$$-D_i \frac{dc_{i,s}(x)}{dx} - D_i \frac{z_i F}{RT} c_{i,s}(x) \frac{d\phi_s(x)}{dx} = N_{i,0},$$

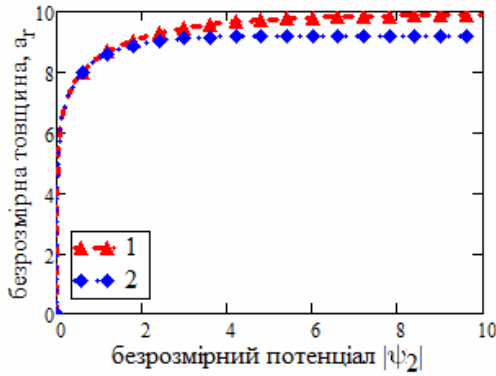


Рис. 1. Залежність безрозмірної ефективної товщини

$$\text{дифузного шару } a_d \text{ від } |\psi_2| = \frac{F}{RT} |\varphi_2|.$$

Крива 1 відповідає 1–1 валентному фоновому електроліту, крива 2 – 2–2 валентному

$$i=1,2, \quad x_i \leq x \leq a_d \quad (9)$$

дає наступний вираз для стаціонарного розподілу їх концентрацій:

$$c_{i,s}(x) = \left[c_{i,s}(a_d) + \frac{N_{i,0}}{D_i} \times \int_x^{a_d} \exp\left(\frac{z_i F}{RT} (\varphi(x) - \varphi(a_d))\right) dx \right] \times \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} (\varphi(x) - \varphi(a_d))\right),$$

$$x_i \leq x \leq a_d. \quad (10)$$

Рівняння (10) можна використовувати і для випадку, коли відстань найбільшого зближення гідратованої електроактивної частинки x_i менша за зовнішню площину Гельмгольца x_d , що утворена іонами фоновому електроліту. Тоді для $x \geq x_d$ згідно з теорією Гуї-Чепмена-Штерна-Грема (ГЧШГ) розподіл потенціалу $\varphi(x)$ в розчині з надлишком z -валентного фоновому електроліту розраховується за формулою

$$\varphi(x) = \frac{RT}{F} \cdot \frac{4}{|z|} \cdot \text{ath} \left(\frac{\exp\left[-\frac{(x-x_d)}{\lambda}\right] \times \text{th}\left(\frac{|z|\varphi_2}{4} \cdot \frac{F}{RT}\right)}{\dots} \right), \quad x \geq x_d, \quad (11)$$

$$\text{де } \varphi_2 = \varphi(x_d) = \frac{RT}{F} \cdot \frac{2}{|z|} \times \text{sinh} \left(\frac{q}{2 \cdot (2\varepsilon\varepsilon_0 RT)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{c}} \right) - \text{потенціал в зовнішньому шарі Гельмгольца, утвореного гідратованими іонами фоновому електроліту, } q - \text{густина заряду електродної поверхні Кл/м}^2.$$

Для $x_i \leq x \leq x_d$ розподіл потенціалу $\varphi(x)$ знаходиться згідно з виразом:

$$\varphi(x) = \varphi_0 - (\varphi_0 - \varphi_2) \cdot \frac{x}{x_d}, \quad x_i \leq x \leq x_d, \quad (12)$$

де $\varphi_0 = \varphi - \varphi_{z=0}$ – потенціал електрода, вимірюваний відносно п.н.з. $\varphi_{z=0}$, який пов'язаний зі стрибком потенціалу в дифузному шарі φ_2 через відношення інтегральних ємностей щільного K_{02} і дифузного K_2 шарів:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi_2} = 1 + \frac{K_2}{K_{02}}, \quad \frac{\varphi_{02}}{\varphi_2} = \frac{K_2}{K_{02}},$$

$$\frac{K_2(\varphi_2)}{K_{02}(\varphi_2)} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{K_{02}(\varphi_2) \cdot \lambda} \cdot \frac{\text{sh}\left(\frac{|z|F}{2RT} \varphi_2\right)}{\frac{|z|F}{2RT} \varphi_2}. \quad (13)$$

$$\text{Диференціальна } C_{02} = \frac{dq}{d(\varphi_0 - \varphi_2)} = \frac{dq}{d\varphi_2} \quad (\Phi/\text{м}^2)$$

та інтегральна ємності $K_{02} = \frac{q}{\varphi_0} \quad (\Phi/\text{м}^2)$ щільної частини подвійного електричного шару згідно з ГЧШГ залежать від природи металу, розчинника та густини заряду на поверхні електрода q (Кл/м²) і не залежать від концентрації та виду іонів поверхнево-неактивного електроліту. Ці залежності $C_{02}(q)$, $K_{02}(q)$ знаходяться емпірично для кожного металу та розчинника і є відомими для більшості металів у водному розчині поверхнево-неактивних електролітів. Використання теорії ГЧШГ є правомірним, оскільки нерівноважність дифузного шару, яка викликана проходженням електричного струму через систему, стосується тільки відхилень від больцманівського розподілу електроактивних компонентів, а для іонів фоновому електроліту, як видно із рівняння (10), $N_{i,0}=0$ і отримується больцманівський розподіл. Адекватність моделі ГЧШГ (11)–(13) обґрунтовується тим, що за надлишку електроліту фону впливом електроактивних компонентів на струк-

туру ПЕШ можна знехтувати (за відсутності специфічної адсорбції іонів).

Фарадеївський струм з врахуванням нерівноважності дифузного шару (динамічного псі-ефекту Левича)

Таким чином, згідно з рівнянням (10), больцманівський розподіл електроактивних компонентів має місце лише за відсутності електричного струму: $N_{i,0}=0$, для випадку $N_{i,0}>0$, тобто потік напрямлений від електрода. Це відхилення є позитивним, воно стосується продукту реакції і не повинно впливати на струм (у випадку незворотної реакції); для вихідних реагуючих частинок $N_{i,0}<0$ – збурення зменшує концентрацію електроактивних частинок, а отже і фарадеївський струм. Знайдемо аналітичний вираз, що враховує вплив нерівноважності концентраційного розподілу електроактивних компонентів в дифузному шарі викликаного протіканням електричного струму (динамічний псі-прим-ефект Левича) на стаціонарний фарадеївський струм.

Проаналізуємо випадки, коли швидкість масоперенесення електроактивних іонів всередину дифузного шару буде одного порядку або навіть лімітуючою стосовно швидкості розряду-іонізації.

Згідно з теорією УРІФ фарадеївський катодний струм J_F одностадійного необоротного електродного процесу



описується рівнянням:

$$J_F = nFk_1c_1 \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right), \quad (15)$$

де n – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; z_1 , c_1 – зарядове число та концентрація електроактивного іона, відповідно; F – стала Фарадея; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; k_1 , α – константа швидкості та коефіцієнт перенесення; φ – потенціал робочого електрода; x_i – відстань від поверхні електрода до оптимізованої (усередненої) зони реакції, $\varphi(x_i)$ – псі-прим потенціал, тобто потенціал в зоні реакції.

Псі-прим потенціал подібно до (10) розраховується за рівнянням (11) якщо $x_i \geq x_d$ (коли реакція відбувається з зовнішнього шару Гельмгольца x_d , то $x_i = x_d$, $\varphi(x_i) = \varphi_2$) або за рівнянням (12), якщо $x_i < x_d$.

В рівнянні (15) концентрація електроактивного компонента в зоні реакції (максимального зближення x_i) розраховується за умови рівноважності дифузного шару, тобто больцманівського розподілу електроактивного компонента:

$$c_1(x_i) = c_1(a_d) \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}(\varphi(x_i) - \varphi(a_d))\right) = c_1(a_d) \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right), \quad (16)$$

де величина $\frac{F}{RT}\varphi(a_d) \leq 10^{-4}$ згідно з рівняннями (8) або (11), тобто нехтовно мала.

Для повільної швидкості масоперенесення електроактивних іонів всередину дифузного шару концентрація електроактивного компонента в зоні реакції повинна розраховуватись згідно з формулою (10), а вираз для фарадеївського струму набуде наступного вигляду:

$$J_F = nFk_1 \left(c_{1,s}(a_d) + \frac{N_{1,0}}{D_1} \int_{x_i}^{a_d} \exp\left(\frac{z_1F}{RT}\varphi(x)\right) dx \right) \times \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right) \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right). \quad (17)$$

Рівняння (17) описує фарадеївський струм неявним чином, оскільки містить потік $N_{1,0}$, що згідно з формулою (14) також залежить від струму:

$$N_{1,0} = -\frac{J_F}{nF}. \quad \text{Це означає, що, оскільки реакція}$$

відбувається в умовах близьких швидкостей входу в дифузний шар і розряду-іонізації, ці процеси взаємовпливають один на одного: сумарна швидкість процесу повинна знаходитися із спільного розв'язку моделі двох взаємодіючих процесів стаціонарного масоперенесення (10) та розряду-іонізації, що відображено неявним чином в рівнянні (17). Із рівняння (17) отримуємо явний вираз стаціонарного катодного фарадеївського струму з врахуванням динамічного псі-прим ефекту Левича:

$$J_{F,k}' = \frac{\left(nFk_1c_{1,s}(a_d) \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right) \right)}{\left(1 + \frac{k_1}{D_1} \int_{x_i}^{a_d} \exp\left(\frac{z_1F}{RT}\varphi(x)\right) dx \times \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right) \right)}. \quad (18)$$

Аналогічно:

$$J_{F,a}' = \frac{\left(nFk_2c_{2,s}(a_d) \exp\left(-\frac{z_2F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right) \right)}{\left(1 + \frac{k_2}{D_2} \int_{x_i}^{a_d} \exp\left(\frac{z_2F}{RT}\varphi(x)\right) dx \times \exp\left(-\frac{z_2F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right) \right)}. \quad (19)$$

Підстановкою (18) або (19) в (10) отримаємо явний вираз для нерівноважного концентраційного розподілу вихідного компонента $c_{i,s}(x)$ в дифузному шарі ($x_i \leq x \leq a_d$) на катоді:

$$c_{i,s}'(x) = c_{i,s}(a) \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x)\right) \times \left(1 - \frac{\left(\frac{k_1}{D_1} \int_x^{a_d} \exp\left(\frac{z_1F}{RT}\varphi(\tau)\right) d\tau \times \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right) \right)}{\left(1 + \frac{k_1}{D_1} \int_{x_i}^{a_d} \exp\left(\frac{z_1F}{RT}\varphi(\tau)\right) d\tau \times \exp\left(-\frac{z_1F}{RT}\varphi(x_i)\right) \times \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi(x_i))\right) \right)} \right). \quad (20)$$

Аналогічно з (10), (19), (20) легко отримати всі розподіли електроактивних компонентів $c_{i,s}(x)$ як для катодної так і для анодної перенапруги.

Максимальний дифузійний струм з урахуванням нерівноважності дифузного шару

Слід зауважити, що в рівняннях (16)–(20) концентрації електроактивних компонентів $c_{i,s}(a_d)$, $i=1, 2$ на межі дифузного та дифузійного шарів повинні знаходитися із розв'язку рівнянь масоперенесення електронейтрального дифузійного шару (1), (3) і (5). Зокрема, для надлишку електроліту фону розв'язок рівнянь стаціонарної конвективної дифузії (міграційним вкладом електроактивних компонентів можна знехтувати) матиме наступний вигляд:

$$c_{i,s}(x) = c_{i,0} + \frac{N_{i,0}}{D_i} \left(\delta_i - \int_0^x \exp\left(\int_0^x \left(\frac{V_x}{D_i}\right) dx\right) dx \right) = c_{i,0} + \frac{N_{i,0}}{D_i} \left(\int_x^\infty \exp\left(\int_0^x \left(\frac{V_x}{D_i}\right) dx\right) dx \right), \quad a_d \leq x \leq \Delta \quad (21)$$

Враховуючи те, що вирази (21) і (10), що описують концентраційний розподіл електроактивного компонента в дифузійному та дифузному шарах в спільній точці $x=a_d$, повинні дати однакові результати, а також те, що максимальний дифузійний струм відповідає повному виснаженню концентрації в (10) ($c_{i,s}(0)=0$), отримуємо:

$$N_{1,max}' = -\frac{D_1 \cdot c_{1,0}}{\delta_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\delta_1} \int_{x_i}^{a_d} \exp\left(\frac{z_1F}{RT}\varphi(x)\right) dx} = -\frac{D_1 \cdot c_{1,0}}{\delta_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\lambda}{\delta_1} \int_{x_i}^{a_d} e^{z_1\psi(r)} dr}. \quad (22)$$

Таким чином, врахування нерівноважності концентраційного розподілу електроактивних компонентів в дифузному шарі призводить до залежності максимального дифузійного струму від структури ПЕШ, перенапруги. Іншими словами, вираз для максимального дифузійного струму $N_{1,max}'$ з врахуванням нерівноважності дифузного шару відрізняється від класичного виразу $N_{1,max}$ множителем:

$$\frac{N_{1,\max}}{N_{1,\max}'} = \frac{1}{1 + \frac{\lambda}{\delta_1} \cdot \int_{r_1}^{a_r} e^{z_1 \psi(r)} dr}, \quad (23)$$

який залежить від структури ПЕШ, перенапруги, відношення характеристичних товщин дифузного та дифузійного шарів, знаку заряду електроактивного іона.

Результати та обговорення

Аналіз впливу параметрів системи на нерівноважність (ділянки та величину відхилень) дифузного шару

З формул (15), (18)–(20) випливає, що вплив нерівноважності дифузного шару на фарадеївський струм та концентраційний розподіл електроактивних компонентів в дифузному шарі обумовлений широким колом параметрів системи: перенапругою, потенціалом нульового заряду, зарядом електроактивної частинки, іонною силою розчину, характеристичною товщиною дифузного шару Дебая λ , кінетичними константами k , α електродної реакції i , нарешті, розміщенням зони реакції x_i відносно зовнішньої площини Гельмгольца:

$$\frac{J_{F,k}'}{J_{F,k}} = \frac{1}{1 + \frac{k_1 \lambda}{D_1} \int_{r_1}^{a_r} \left(\frac{e^{z_1 \psi(r)} dr \times e^{-z_1 \psi(r_1)} \times}{x e^{-\alpha n(\psi - \psi(r_1))}} \right)}; \quad (24)$$

$$\frac{\int_{x_i}^{a_d} |c_{1,s}'(x) - c_{1,s}(x)| dx}{\int_{x_i}^{a_d} c_{1,s}(x) dx} = \frac{\int_{r_1}^{a_r} \left\{ \frac{e^{-z_1 \psi(r)} \cdot \int_r^{a_r} e^{z_1 \psi(\tau)} d\tau}{\int_{r_1}^{a_r} e^{-z_1 \psi(\tau)} d\tau} \cdot \frac{k_1 \lambda}{D_1} \cdot e^{-z_1 \psi(r_1)} \cdot e^{-\alpha n(\psi - \psi(r_1))} \right\} dr}{1 + \frac{k_1 \lambda}{D_1} \int_{r_1}^{a_r} e^{z_1 \psi(\tau)} d\tau \cdot e^{-z_1 \psi(r_1)} \cdot e^{-\alpha n(\psi - \psi(r_1))}}. \quad (25)$$

В даному пункті, шляхом чисельного розв'язку системи рівнянь математичної моделі (11)–(13), (24) (рис. 2, 3, 5) та (11)–(13), (21) (рис. 4) засобами Mathcad (для інтегрування використовувалися як метод Сімпсона, так і стійкий до немонотонності підінтегральних функцій метод Ромберга, які дали однакові результати) проаналізовано вплив перенапруги, заряду електроактивної частинки, іонної сили розчину, кінетичних параметрів електродного процесу та положення зони реакції відносно зовнішньої площини Гельмгольца, причому вважається, що ефективний заряд електроактивної частинки рівний істинному (утворенням іонних пар нехтуємо).

Результати розрахунків представлені для відношення $J_{F,k}'/J_{F,k}$ як функції від $\Psi_0 = (\varphi - \varphi_{z=0})F/(RT)$ для різних значень об'єднаного параметра $k_1 \lambda / D_1$ та заряду електроактивної частинки на рис. 2 (реакція протікає з зовнішньої площини Гельмгольца: $x_i = x_d$, $\varphi(x_i) = \varphi_2$), а також для різних положень зони реакції на рис. 3.

Для системи з електровідновленням аніонів (криві 1–6 на рис. 2) по обидва боки від потенціалу нульового заряду виявлено дві ділянки відхилень від рівноважності в дифузному шарі (динамічний псі-прим ефект Левича), тоді як для системи з електровідновленням катіонів – лише одна (криві (7)–(12) на рис. 2). В даних ділянках спостерігатиметься методична систематична похибка під час визначення кінетичних параметрів методом стаціонарної вольтамперометрії на ОДЕ. Загалом із збільшенням об'єднаного параметра $k_1 \lambda / D_1$ (константи швидкості, товщини дифузного шару/зменшенні іонної сили розчину) та заряду (модуля) електроактивної частинки z_i область виконання фрумкінської кінетики з рівноважним больцманівським розподілом електроактивних компонентів звужується.

Вказані ділянки нерівноважності для реакції електровідновлення аніонів (праворуч і ліворуч від потенціалу нульового заряду) по-різному залежать від положення реакційного шару відносно зовнішньої площини Гельмгольца, що продемонстровано на рис. 3 на прикладі електровідновлення персульфат-іонів на бісмутовому ОДЕ.

Для подальших розрахунків (рис. 3–5) були використані кінетичні параметри (k , α), що одержані із літературних стаціонарних вольт-амперних кривих (ВАК) [8] електровідновлення персульфат-іонів з поверхнево-неактивного розчину NaF на вісмутовому ОДЕ (рис. 3–4) та на Cd; Sn, Pb, Bi ОДЕ (рис. 5). Вказані параметри розраховані шляхом приведення літературних даних [8] до виправленої тафелевської залеж-

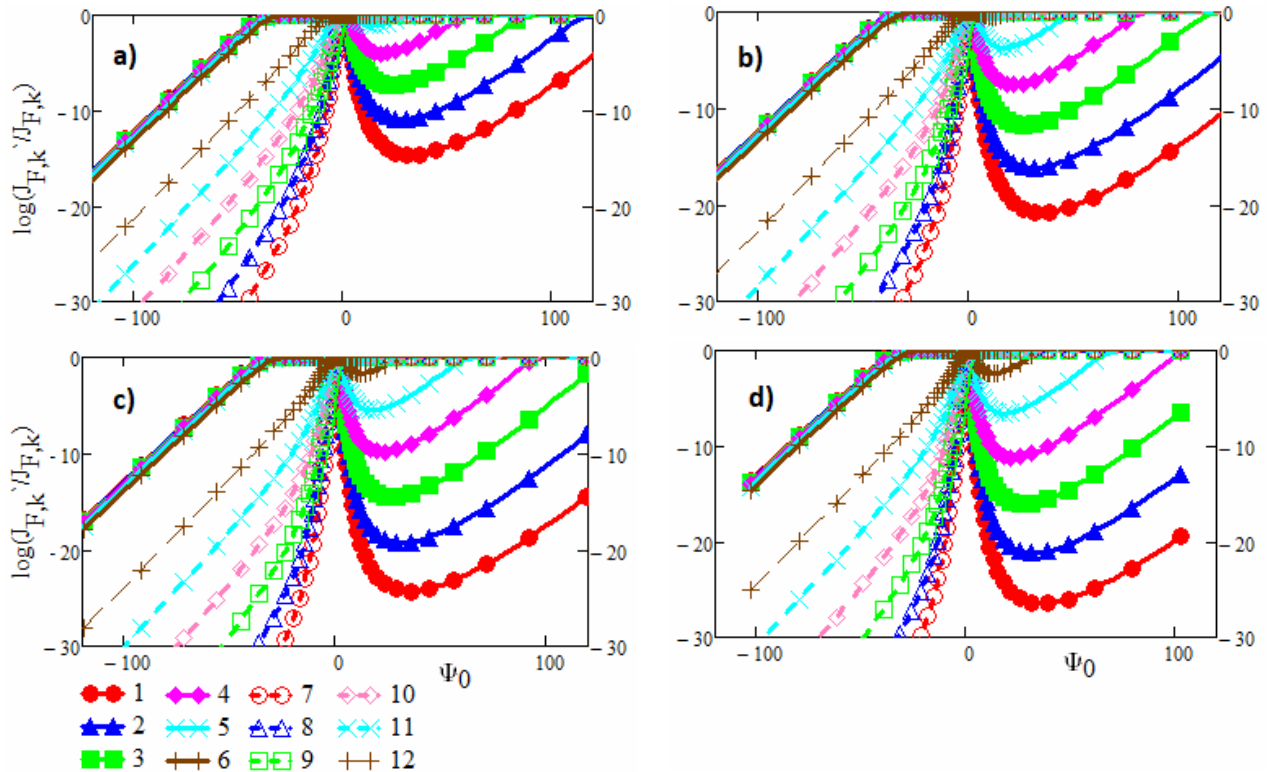


Рис. 2. Похибка внаслідок нерівноважності дифузного шару (ефект Левича) в координатах $\lg(J_{F,k}'/J_{F,k})$ від Ψ_0 для різних значень об'єднаного параметра $\lg(k_i\lambda/D_i)$: а) -3.9 ; б) -2.9 ; в) -1.9 ; д) -1.4 . Криві (1)–(6): $z_{ox}=-6; -5; -4; -3; -2; -1$; криві (7)–(12): $z_{ox}=6; 5; 4; 3; 2; 1$. Інші параметри: $(\epsilon \cdot \epsilon_0)/K_0=3,5 \cdot 10^{-9}$, $\alpha=0,5$

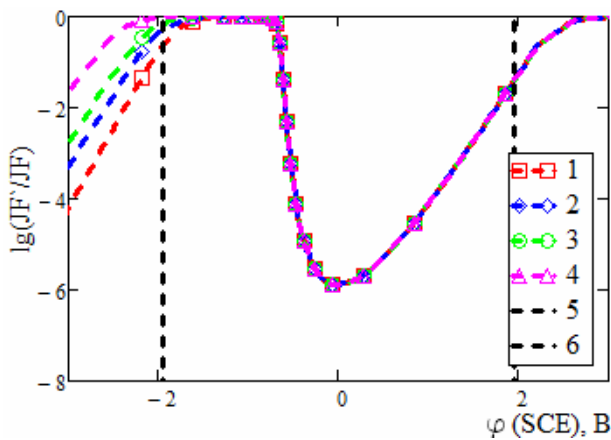


Рис. 3. Похибка внаслідок нерівноважності дифузного шару (ефект Левича) в координатах $\lg(J_{F,k}'/J_{F,k})$ від потенціалу (розрахованого відносно стандартного каломельного електрода) реакції електровідновлення персульфат-іонів з розчину NaF (9 ммоль/л) на бісмутівому ОДЕ для різного положення реакційної площини відносно зовнішньої площини Гельмгольца $(x_i-x_d)/\lambda$: 0 (крива 1); 0,005 (крива 2); 0,01 (крива 3); 0,03 (крива 4). Значення кінетичних параметрів: $\alpha=0,235$, $\lg(k_i\lambda/D_i)=-1,01$, $K_0 \approx 0,3 \text{ Ф/м}^2$, $\lambda=-2,96 \cdot 10^{-9} \text{ м}$

ності з використанням теорії ГЧШГ [9]. Зна-

чення товщини Дебая (рис. 3–5) відповідає 9 мм розчину NaF і розраховано згідно з вира-

$$\text{зом: } \lambda = \left\{ \frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{F^2 \sum z_i^2 c_{i,\infty}} \right\}^{1/2}, \text{ де } \epsilon=78 \text{ (для } 25^\circ\text{C)}.$$

Як видно з рис. 3, ділянка праворуч від потенціалу нульового заряду є дуже чутливою до розташування реакційної площини, на відміну від ділянки ліворуч. Це пояснюється тим, що нерівноважність (тобто, відхилення від больцманівського розподілу) на ділянці праворуч починає проявлятися не в цілому дифузному шарі, а безпосередньо біля електродної поверхні (крива 1 на рис. 4).

На рис. 4 показано, як змінюється відношення нерівноважної до рівноважної концентрацій електроактивного компонента в дифузному шарі для двох ділянок (всі параметри такі ж, як на рис. 3, відповідні потенціали $-1,95 \text{ В}$ та $1,95 \text{ В}$ позначені штрих-пунктиром рис. 3): відношення концентрацій в області негативних потенціалів (рис. 4, крива 1) в усьому дифузному шарі залишається близькою одиниці і лишень в дуже маленькому інтервалі біля поверхні електрода (наприклад, для параметрів рис. 3 це близь-

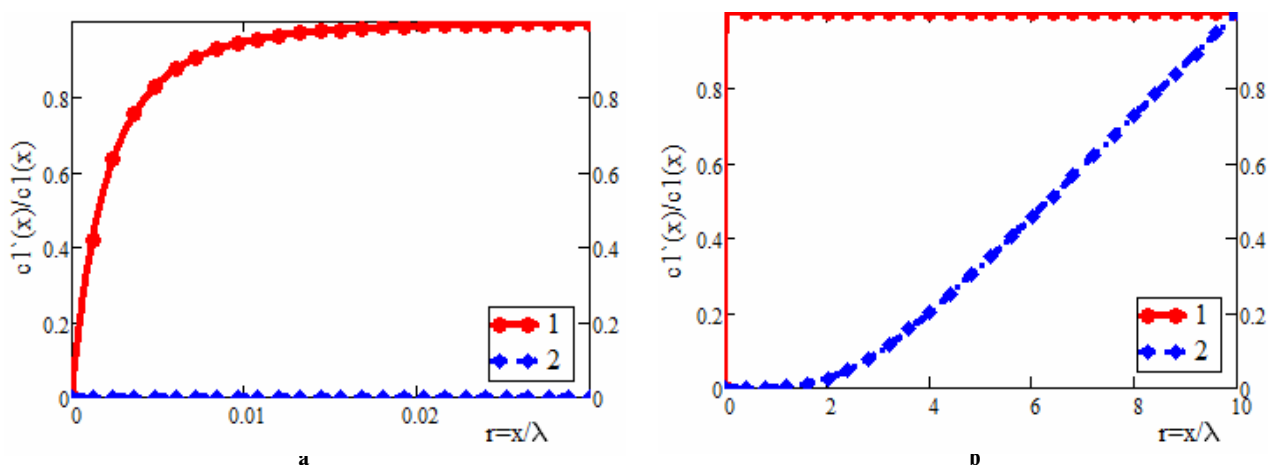


Рис. 4. Відношення нерівноважного та рівноважного концентраційних профілів електроактивного компонента $c_1'(r)/c_1(r)$ в різних точках r дифузного шару для реакції електровідновлення персульфат-іонів на бісмутівому ОДЕ для потенціалів $-1,95$ В (крива 1) та $1,95$ В (крива 2). Рисунок (а) і (б) відображають однакові залежності в різних масштабах. Значення параметрів ті ж, що і на рис. 3

ко $0.03 \cdot \lambda \approx 1 \text{ \AA}$, див. рис. 4,б) різко зменшується. На відміну від ділянки негативного заряду електрода, для розряду-іонізації аніонів на позитивно зарядженій поверхні відношення концентрацій змінюється майже лінійно в усьому дифузному шарі (крива 2 на рис. 4,а) і, навпаки, біля поверхні електрода змінюється плавно (крива 2 на рис. 4,б), тому є менш чутливим до положення реакційної площини. Проте, більш суттєвим є те, що згідно з мікроскопічними квантово-механічними моделями перенесення електрона в електродних процесах відбувається в деякому реакційному шарі з характеристичною товщиною порядку декількох ангстрем [7]. Це означає, що на сумарний інтегральний струм електровідновлення аніонів при великих катодних перенапругах нерівноважність впливатиме слабше вищезазначених прогнозованих залежностей, внаслідок того, що як видно із рис. 4,б, середня інтегральна характеристика концентрації в реакційному шарі буде значно ближчою до рівноважної, ніж сама концентрація в реакційній площині (площині найбільшого зближення). Крім того, як легко показати, для однакових густин струму нерівноважний концентраційний профіль у випадку гомогенної реакції в реакційному шарі менше відрізнятиметься від рівноважного, порівняно з моделлю гетерогенної реакції з реакційною площиною.

Слід зазначити, що інтервал нерівноважності для електровідновлення катіонів (криві 7–12 на рис. 2) практично не чутливий до розташування реакційної площини та наявності реакційного шару, оскільки відхилення від рівноважності проявляється в усьому дифузному шарі

подібно до кривої 2 на рис. 4.

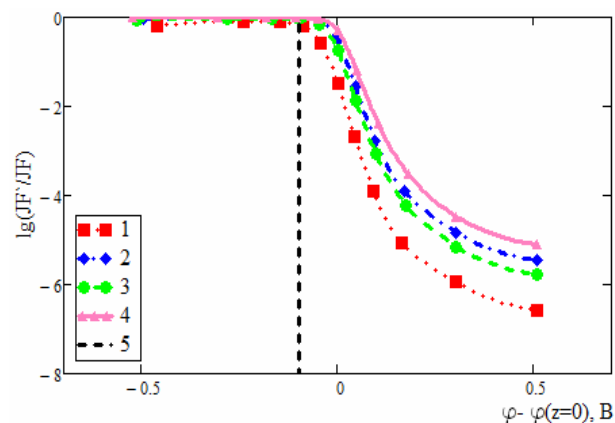


Рис. 5. Похибка внаслідок нерівноважності дифузного шару (ефект Левича) в координатах $\lg(J_{F,k}'/J_{F,k})$ від потенціалу (розрахованого відносно потенціалу нульового заряду) реакції електровідновлення персульфат-іонів з розчину NaF на ОДЕ з Cd (1); Sn(2), Pb (3), Bi (4). Кінетичні параметри, концентрація фонового електроліту NaF та товщина Дебая такі ж, як на рис. 3

На рис. 5 продемонстровано ділянку (відділена вертикальною лінією лівіше), в якій іншими дослідниками [8] були здійснені експериментальні дослідження ВАК електровідновлення персульфат-іонів з розчину поверхнево-неактивного електроліту на різних ОДЕ (Cd, Sn, Pb, Bi), відхилення розраховані з урахуванням залежності диференціальної/інтегральної ємності щільного шару від заряду кожного електрода (справа від потенціалу нульового заряду даних по ємності немає, тому розрахунки містять на-

ближений характер). Видно, що виміряні кінетичні константи k , α лімітуючої стадії реакції $S_2O_8^{2-} + e^- = SO_4^- + SO_4^{2-}$ не містять похибки, пов'язаної з використанням рівноважного больцманівського розподілу в рівняннях УРІФ, тобто нехтування динамічним псі-прим ефектом Левича є виправданим. Можна прогнозувати, що інтерпретація експериментальних досліджень реакції електровідновлення персульфат-іонів на ділянці лівіше від потенціалу нульового заряду потребуватиме врахування нерівноважності дифузного шару.

Зрозуміло, що міркування про ділянки відхилень від нерівноважності легко перефразувати і для реакцій електроокиснення. Як слідує із рівнянь (10) і (19), вони будуть симетричними викладеним вище стосовно знаку заряду електроактивного компонента та потенціалу (виміряного відносно потенціалу нульового заряду).

Висновки

1. На підставі теорій УРІФ, ГЧШХ та масоперенесення здійснено аналіз впливу параметрів системи на відхилення концентраційного профілю електроактивних компонентів в дифузному шарі від больцманівського розподілу, а також на відхилення фарадеївського струму від розрахованого в умовах рівноважного розподілу.

2. Для електровідновлення аніонів виявлено дві ділянки відхилень від рівноважності дифузного шару по обидва боки від потенціалу нульового заряду, що обумовлюють методичну систематичну похибку в розрахунках кінетичних параметрів реакції методом стаціонарної вольтамперометрії. В той же час, для електровідновлення катіонів тільки знайдена тільки одна ділянка, що спостерігається при більш негативних потенціалах стосовно потенціалу нульового заряду.

3. Суттєвою відмінністю ділянок нерівноважності для реакцій електровідновлення аніонів по обидва боки від потенціалу нульового заряду є їх різна чутливість до положення реакційної площини та наявності (врахуванні) реакційного шару електродного процесу: нерівноважність дифузного шару на ділянці більш негативних потенціалів (відносно потенціалу нульового заряду) починає проявлятися не в цілому дифузному шарі, а в безпосередній близькості до поверхні електрода, в межах реакційного шару, на відміну від нерівноважності для більш позитивних потенціалів (відносно потенціалу нульового заряду), яка проявляється в усьому дифузійному шарі. Це приводить до того,

що розрахунок відхилення від рівноважності при високих катодних перенапрягах є дуже чутливим до розташування реакційної площини і, очевидно, суттєво зменшиться за умови врахування реакційного шару. Відхилення від рівноважності для реакцій електровідновлення аніонів на ділянці більш позитивних потенціалів мало залежить від положення реакційної площини та наявності реакційного шару. Аналогічний висновок має місце для реакцій електровідновлення катіонів на ділянці більш негативних потенціалів.

4. З метою більш реалістичного прогнозування виникнення нерівноважності дифузного шару в системах з електровідновленням аніонів на ділянці негативних потенціалів (відносно потенціалу нульового заряду) доцільно використати модель, яка враховує наявність реакційного шару (об'єму).

5. Показано, що розрахунок кінетичних параметрів реакції електровідновлення персульфат-іонів на різних ОДЕ на основі експериментальних ВАК не містить похибки, пов'язаної з використанням рівноважного больцманівського розподілу в рівняннях УРІФ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Левич В.Г. Теория неравновесного двойного слоя // ДАН СССР. – 1959. – Т.124. – № 4. – С.869-872.
2. Dickinson E.J.F., Compton R.G. Influence of the diffuse double layer on steady-state voltammetry // J. Electroanal. Chem. – 2011. – Vol.661. – P.198-212.
3. Newman J., Thomas-Alyea K.E. Electrochemical Systems. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. – 672 p.
4. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions / Mishchenchuk V.V., Nechyporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol.108. – P.153-166.
5. Граничні умови моделей стаціонарної та нестаціонарної макрокінетики в електрохімічних системах з дисковим електродом / Міщенко В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В. // Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – № 4. – С.27-36.
6. Levich V.G. Physicochemical hydrodynamics. – Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1962. – 700 p.
7. Exploring the molecular features of cationic catalysis phenomenon: peroxodisulfate reduction at a mercury electrode / Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. // J. Electroanal. Chem. – 2005. – Vol.582. – P.118-129.
8. The electroreduction of the $S_2O_8^{2-}$ anion / Frumkin A.N., Nikolaeva-Fedorovich N.V., Berezina N.P., Keis Kh.E. // J. Electroanal. Chem. – 1975. – Vol.58. – P.189-201.

9. Вивчення впливу будови подвійного шару на стаціонарну кінетику N–NDR систем в рамках теорії Гуї-Чемпена-Штерна-Грема / Міщенко В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В. // Укр. хім. журнал. – 2016. – Т.82. – № 7. – С.61-70.

Надійшла до редакції 17.05.2019

THE INFLUENCE OF NONEQUILIBRIUM DIFFUSE LAYER ON THE CALCULATION OF REACTION KINETIC PARAMETERS BY STEADY-STATE VOLTAMMETRY

V.V. Mischenchuk ^a, M.M. Tkachuk ^{a,*}, V.D. Yuzkova ^b,
A.Ya. Velyka ^a, O.I. Panimarchuk ^a, N.V. Panasenko ^a,
I.V. Diichuk ^a

^a Bukovinian State Medical University, Chernivtsi, Ukraine

^b Chernivtsi In-Service Teacher Training Institute, Chernivtsi, Ukraine

* e-mail: tmm777@ukr.net

This article describes electrochemical systems in which the electrode processes proceed on a rotating disk electrode at low ionic strength of the solution, thus, there is an influence of the double electric layer structure on the electrochemical kinetics. We analyze the influence of the system parameters (the potential, the diffuse layer thickness, the solution ionic strength, the kinetic parameters of the electrode reaction and the charge of the electroactive species) and the reaction plane position both on the deviation from the Boltzmann distribution of the concentration of the electroactive species in the diffuse layer and on the errors in the steady-state voltammetric determination of the electrode reaction kinetic parameters arising due to neglecting the nonequilibrium of a diffuse layer. Two regions of the deviations from the equilibrium Boltzmann distribution for the electroactive species are detected at the both directions from the zero charge potential for the system with anion electroreduction/cation electrooxidation, while it is observed only one region of the deviations for the systems with electroreduction of cations/electrooxidation of anions. The different manifestation of the diffuse layer nonequilibrium in the two regions at the both sides of the zero charge potential is discussed in the paper. In particular, the nonequilibrium appears within the reaction layer in the immediate proximity to the electrode surface for the systems with electrooxidation of anions in the region of more negative potentials (with respect to the zero charge potential), whereas the nonequilibrium manifests itself throughout the diffuse layer for more positive potentials (with respect to the zero charge potential). This results in different sensitivity of the calculated kinetic parameters with reference to the reaction plane position and taking into account the reaction layer. The results obtained in this study can be used for theoretical interpretation of steady-state and unsteady state methods of electrochemical analysis as well as for the simulation of steady-state and unsteady state macrokinetics on a rotating disk electrode in the solutions of surface-inactive electrolytes at low ionic strength.

Keywords: nonequilibrium diffuse layer; steady-state voltammetry; mathematical model; concentration profile; rotating disk electrode.

REFERENCES

1. Levich V.G., *Teoriya neravnovesnogo dvoynogo sloya* [Nonequilibrium double layer theory]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1959, vol. 124, no. 4, pp. 869-872. (in Russian).
2. Dickinson E.J.F., Compton R.G. Influence of the diffuse double layer on steady-state voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, vol. 661, pp. 198-212.
3. Newman J., Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical systems*, 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004. 672 p.
4. Mishchenchuk V.V., Nechiporuk 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.
5. Mishchenchuk V.V., Tkachuk M.M., Yuzkova V.D., Nechiporuk V.V. Granichni umovy modelei statsionarnoyi ta nestatsionarnoyi makrokinetyky v elektrokhimichnykh systemakh z dyskovym elektrodom [Boundary conditions of the models of stationary and non-stationary macrokinetics for the electrochemical systems with rotating disk electrode]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 4, pp. 27-36. (in Ukrainian).
6. Levich V.G., *Physicochemical hydrodynamics*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1962. 700 p.
7. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A., Petrii O.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.
8. Frumkin A.N., Nikolaeva-Fedorovich N.V., Berezina N.P., Keis Kh.E. The electroreduction of the $S_2O_8^{2-}$ anion. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975, vol. 58, pp. 189-201.
9. Mishchenchuk V.V., Tkachuk M.M., Yuzkova V.D., Nechiporuk V.V. Vyvchennia vplyvu budovy podviinogo sharu na statsionarnu kinetyku N–NDR system v ramkakh teorii Hui-Chempena-Shterna-Hrema [Investigation of the effect of a double electric layer on the stationary kinetics of N–NDR systems in the framework of the Gouy-Chapman-Stern-Graham theory]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2016, vol. 82, no.7, pp. 61-70. (in Ukrainian).