

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПРОСТОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ЛИНЕЙНОМ ИЗМЕНЕНИИ ПОТЕНЦИАЛА НА ЭЛЕКТРОДАХ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЁМА

И.С. Антипенко, В.И. Косинцев, Ю.А. Иванов*, Б.Ф. Назаров*

Томский политехнический университет

*НПП «Техноаналит», г. Томск

E-mail: ta@mail.tomsknet.ru

Показана возможность расчёта вольтамперных кривых при обратимом электродном процессе на плоских электродах для любых значений безразмерных параметров H и θ_0 , характеризующих природу электродного процесса, параметры электрода, скорость и форму изменения потенциала за время, соизмеримое с реальным временем проведения эксперимента. Величина H показывает влияние соотношения скорости электрохимической реакции, определяемой скоростью изменения потенциала, диффузии, обусловленной взаимодействием между молекулами в растворах (металлических, жидких) и квадратом толщины плёнки электрода (анодный процесс) или электролита (катодный процесс). Величина θ_0 показывает влияние соотношения скоростей электрохимических реакций в зависимости от равновесного потенциала.

Имеется много работ, посвященных изучению обратимых электродных процессов при линейном меняющемся потенциале на плоских электродах ограниченного объёма. Наибольший вклад в изучение этого вопроса внесли авторы работ [1–6], в которых проведены расчеты различных уравнений для системы уравнений в частных производных в условиях ограниченной-полубесконечной диффузии. К недостаткам этих работ следует отнести громоздкость вычислений, которые невозможно проводить на современных персональных компьютерах.

Целью данной работы является моделирование обратимого электродного процесса при протекании простых электродных реакций и линейном изменении потенциала для любых значений параметров

$$H = (nFl^2W)/(RTD) \text{ и } \theta_0 = \frac{C_{Ox}^0}{C_R^0} = \exp(E_p - E^0) \frac{nF}{RT}$$

– отношение начальных концентраций окисленной (C_{Ox}^0) и восстановленной (C_R^0) форм вещества, а также максимальное упрощение расчётов полных вольтамперных кривых при заданном значении равновесного потенциала. Все величины, входящие в параметр H и θ_0 , являются разнородными (l – толщина плёнки электрода, n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе, W – скорость изменения потенциала, D – коэффициент диффузии, E^0 – стандартный потенциал, E_p – равновесный потенциал, T – температура, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная), поэтому с точки зрения процессов и аппаратов химической технологии параметры H и θ_0 являются критерием подобия электрохимического процесса.

Для линейной ограниченной-полубесконечной диффузии справедлива следующая математическая модель [1–4]:

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

с начальным $t=0$:

$$C_R(x,0) = C_R^0 = \text{const} \quad (2)$$

и граничными условиями $t>0$:

$$\left. \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (3)$$

$$C(l,t) = C_R^s = f(t), \quad (4)$$

где $x=0$ – положение внутренней границы электрод-подложка; $x=l$ – положение границы электрод – раствор. Начальное условие (2) соответствует равномерному распределению концентрации металла в плёнке перед началом его электрорастворения. Граничное условие (3) указывает на отсутствие потока вещества через границу раздела фаз (плёнка – подложка электрода). Условие (4) отражает произвольность концентрации вещества ($C_R(l,t) = C_R^s$) на поверхности электрода, что эквивалентно произвольности задания потенциала (т. е. значение потенциала меньше того, при котором достигается предельный диффузионный ток). Решая ур. (1) с условиями (2–4) методом операционного исчисления (преобразования Лапласа), получим в пространстве изображений следующие выражения для концентрации вещества в любой точке электрода (ртутной пленки):

$$C_R(x,s) = \frac{C_R^0}{s} + (s \cdot f(s) - C_R^0) \frac{\text{ch}\left(\sqrt{s/D_R} \cdot x\right)}{s \cdot \text{ch}\left(\sqrt{s/D_R} \cdot l\right)}$$

и для потока вещества через границу электрод – раствор:

$$SD_R \left. \frac{dC_R(x,s)}{dx} \right|_{x=l} = S(s f(s) - C_R^0) \frac{\sqrt{D_R} \text{sh}\left(\sqrt{s/D_R} \cdot l\right)}{\text{ch}\left(\sqrt{s/D_R} \cdot l\right)}, \quad (5)$$

где S – площадь поверхности электрода, s – вспомогательная переменная.

Переходя из пространства изображений в пространство оригиналов, получим следующее выражение для потока:

$$D_R S \frac{dC_R(l,t)}{dx} = \sqrt{D_R} S \int_0^l \frac{\partial C_R^S(l,t)}{\partial \tau} q_{(1,2)\text{lim}}(t-\tau) d\tau, \quad (6)$$

где $\frac{\partial C_R^S(l,t)}{\partial \tau}$ – оригинал от выражения, стоящего в скобках в уравнении (5), а $q_{(1,2)\text{lim}}(t-\tau)$ – оригинал от остальной части выражения (5), причем он соответствует предельному потоку на пленочный электрод с учетом замены t на $(t-\tau)$. Для того, чтобы перейти от потока к току, умножим выражение (6) на величину nF , после чего получим:

$$\begin{aligned} i &= nFS \sqrt{D_R} \left. \frac{\partial C'}{\partial x} \right|_{x=l} = nFS \sqrt{D_R} \cdot C_R^0 \left. \frac{\partial C'}{\partial x} \right|_{x=l} = \\ &= nFS C_R^0 \int_0^l \frac{\partial C'}{\partial \tau} q_{(1,2)\text{lim}}(t-\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (7)$$

где $C' = \frac{C_R^S}{C_R^0}$ – нормированная концентрация металла на электроде.

Значение определяется формулами:

$$q_{(1)\text{lim}} = \frac{2D_R}{l} \sum_{k=0}^{\infty} \exp(-(2k-1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{D_R}{l^2} t) \quad (8)$$

$$\text{или } q_{(2)\text{lim}} = \frac{\sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi t}} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp\left(-\frac{k^2 l^2}{D_R t}\right) \right). \quad (9)$$

Заметим, что формулы (8) и (9) тождественны, причем формула (9) удобна для расчетов при больших, а (8) – при малых значениях l (или H).

В выражении (5) величину $\frac{\partial C_R(\tau)}{\partial \tau}$ необходимо доопределить, исходя из дополнительных краевых условий и уравнения Нернста.

В работах [2, 5] получено дополнительное краевое условие для ограниченной-полубесконечной диффузии, которое имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{D_O^{1/2} C_O^S + D_R^{1/2} C_R^S}{D_R^{1/2} C_R^0} = \\ = \left(1 + \theta_0 - \frac{2(\theta - \theta_0)}{1 + \theta_0} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \theta}{1 + \theta} \right)^{k-1} \operatorname{erfc} \left(k \frac{l}{\sqrt{D_R t}} \right) \right), \end{aligned} \quad (10)$$

где: $\theta = \frac{C_O^S}{C_R^S} = \exp\left((E_p - E^0 + Wt) \frac{nF}{RT}\right)$ – модифицированное уравнение Нернста.

Обозначим $\sigma t = \frac{nFW}{RT} t = \frac{nF}{RT} (E - E_p)$ как безразмерный потенциал.

Решая ур. (10) совместно с уравнением Нернста, получим

$$C_R^S = \frac{C_R^0}{1 + \theta} \left(1 + \theta_0 - \frac{2(\theta - \theta_0)}{1 + \theta} \times \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \theta}{1 + \theta} \right)^{k-1} \operatorname{erfc} \left(\frac{k \cdot H^{1/2}}{(\sigma t)^{1/2}} \right) \right), \quad (11)$$

Из выражения (11) можно вычислить производную:

$$\frac{\partial C_R^S(l, \sigma t)}{\partial(\sigma t)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{C_R(l, \sigma t) - C_R(l, \sigma(t + \Delta t))}{\Delta(\sigma t)},$$

подставив которую в формулу (7), можно рассчитать зависимость тока от времени (потенциала). Аналитическое выражение для производной не приводится из-за слишком громоздкого её вида.

Выражение для анодного тока в компактном виде будет иметь вид:

$$i = \frac{n^2 F^2 S C_R^0 l W}{RT} \chi(\sigma t), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \chi(\sigma t) &= \frac{2}{H} \int_0^l \frac{\partial C'(l, \sigma \tau)}{\partial(\sigma \tau)} \times \\ &\times \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left[-(2k-1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{\sigma(t-\tau)}{H}\right] d(\sigma \tau) \end{aligned} \quad (13)$$

– безразмерная функция тока.

Уравнение тока для катодного процесса с учетом соотношения $C_0^0 = \theta_0 C_R^0$ и знака изменения потенциала имеет вид $\chi(\sigma t) = \chi(\sigma t) / \theta_0$.

Для плёночного электрода справедливо:

$$q_{\text{lim}}(H, t) = \frac{2}{H} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\mu_n^2 \frac{t}{H}\right],$$

где $\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}$, то очевидно, что при $H \rightarrow 0$

$\lim_{H \rightarrow 0} q_{\text{lim}}(H, t) = 0$, при $t \neq 0$ и $\lim_{H \rightarrow 0} q_{\text{lim}}(H, t) = \infty$ при $t = 0$, а также

$$\lim_{H \rightarrow 0} \frac{2}{H} \cdot \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\mu_n^2 \frac{1}{H} t\right] dt = 1.$$

То есть, $q_{\text{lim}}(H, t)$ при $H \rightarrow 0$ является дельтаобразной последовательностью по определению [7]. С учетом свойств дельта-функции [8] выражение (13) примет вид:

$$\lim_{H \rightarrow 0} \chi(\sigma t) = \frac{dC'(l, \sigma t)}{d(\sigma t)}, \quad (14)$$

а выражение (12):

$$i = \frac{n^2 F^2 S C_R^0 l W}{RT} \chi(\sigma t) = \frac{n^2 F^2 S C_R^0 l W}{RT} \frac{dC'(l, \sigma t)}{d(\sigma t)}. \quad (15)$$

Отметим, что формула (13) впервые была получена В.С. Баевым [9] без детального анализа.

Естественно, что $SC_R^0 = Q$, поэтому соотношение (15) можно записать в виде:

$$i = \frac{n^2 F^2 W}{RT} Q \frac{dC'(l, \sigma t)}{d(\sigma t)}. \quad (16)$$

Дальнейшие расчёты проводились для значения $Q=1$, то есть при постоянной площади под вольтамперной кривой (ВАК), которая не зависит от параметров H и θ_0 . Таким образом, нами исследовано влияние граничных условий (параметр H) и начальных условий (θ_0) на форму и подобие ВАК. На

рис. 1–3 представлены результаты расчётов безразмерной функции тока $\chi(\sigma t)$ в зависимости от величины безразмерного потенциала σt , рассчитанные для различных значений H и θ_0 .

Исследованы форма ВАК в зависимости от H (от 0,0004 до 1) для анодного и катодного процесса с дополнительным учетом влияния равновесного потенциала. Проведённые расчёты по формулам (14, 15) и (12, 13) показывают, что уже в реальных условиях метода инверсионной вольтамперометрии пользоваться формулами (14, 15) предпочтительнее, чем точными

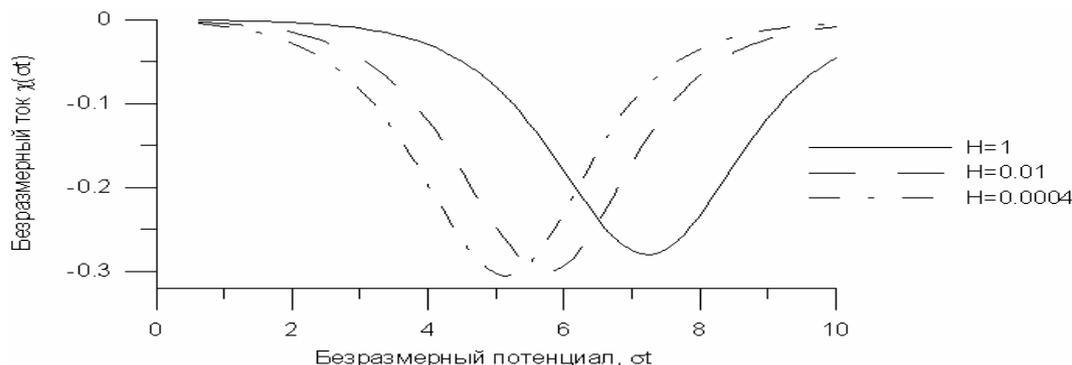


Рис. 1. Расчётные вольтамперные кривые по формуле (14) для различных значений параметра H

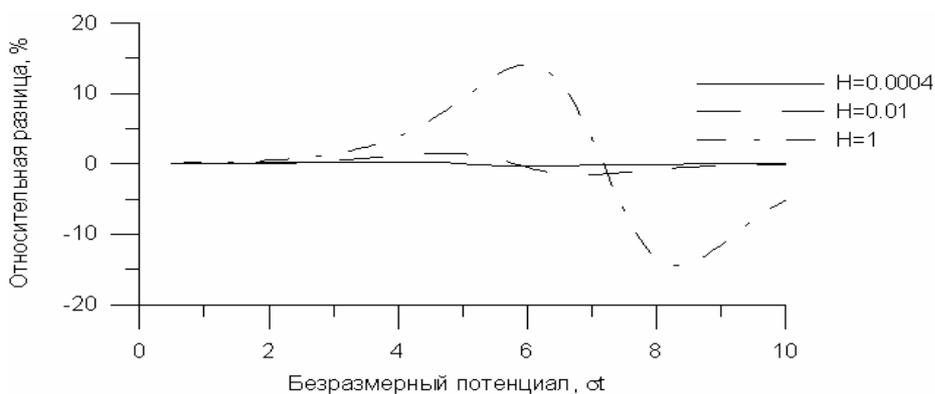


Рис. 2. Относительная разница между вольтамперными кривыми, рассчитанных по формуле (14) и (13) при варьировании параметра H

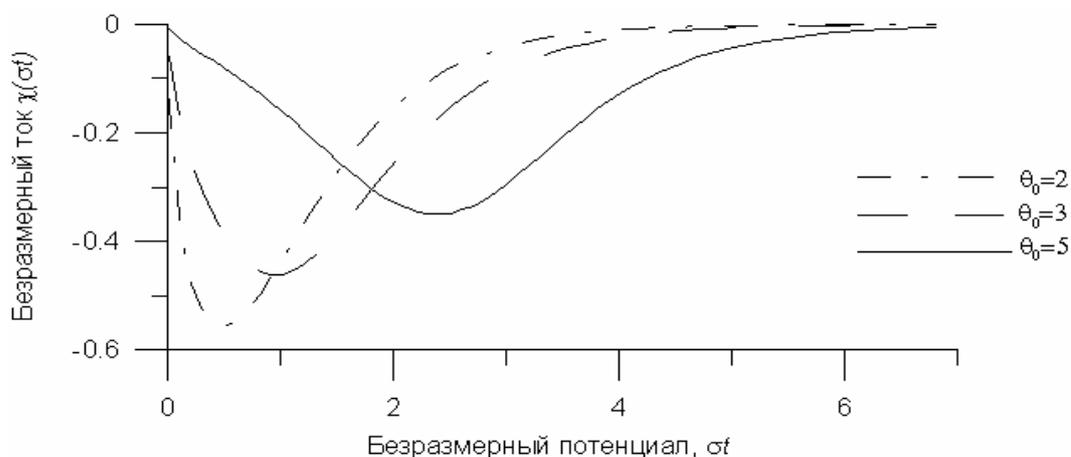


Рис. 3. Влияние начального равновесного потенциала на форму вольтамперных кривых, рассчитанных по формуле (16) для различных значений параметра θ_0

формулами (12) и (13). Максимальная ошибка вычислений по формулам (14), (15) не превышает 15 % и связана со смещением расчётной ВАК на 3...5 мВ в отрицательную сторону. Скорость расчета возрастает на два-три порядка. При совмещении вольтамперных кривых по оси потенциалов ошибки уменьшаются в 3–5 раз. В условиях полубесконечной диффузии полученные результаты совпадают с расчетами [1–3].

Для средних значений H расчеты ВАК совпадают с известной теорией Де Вриза и Ван Далена [1] и работами других авторов [3, 4]. Так же как и в указанных работах, нами была найдена область значений H , где параметры анодного пика (максимум пика и ширина пика на полувысоте) слабо зависят от величины H .

Замечено, что при $H < 0,1$ зависимость параметров анодного пика от H более сложная, чем полученная Де Вризом и Ван Даленом [1]. Получаемые пики в данных условиях более высокие и узкие, чем в [1]. Изучение области очень малых значений H особенно актуально для развития метода инверсионной вольтамперометрии в связи с общей тенденцией к миниатюризации оборудования для проведения анализа. Полученные результаты в пределе согласуются с результатами теоретических и экспериментальных работ для микроэлектродов.

Выводы

1. Представлена физико-математическая модель обратимого электродного процесса для простой электрохимической реакции, протекающей при

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Vries W.T., Van Dalen E. Linear potential-sweep voltammetry at a plane mercury-film electrode // *J. Electroanalytical Chemistry*. – 1967. – № 14. – P. 315–327.
2. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г. Точное решение уравнения вольтамперной кривой для обратимого электроосаждения металла при линейной ограниченно-полубесконечной диффузии и линейном изменении потенциала в методе инверсионной вольтамперометрии // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 54–68.
3. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г., Ларионова Е.В. Влияние равновесного потенциала на форму анодных пиков для обратимого электродного процесса в условиях инверсионной вольтамперометрии при линейном изменении потенциала на ртутно-пленочном электроде // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 69–75.
4. Антипенко И.С., Косинцев В.И., Назаров Б.Ф. Предельная теория обратимых электродных процессов при линейной диффузии в инверсионной вольтамперометрии // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Тез. докл. VII Всеросс. конф.* – Новосибирск. – 2004. – Т. 1. – С. 84.

линейном изменении потенциала на электродах ограниченного объема.

2. Впервые предложены параметры H и θ_0 в качестве критериев подобия для плоских тонкопленочных электродов, характеризующие массообмен на границе раздела фаз между электродом и раствором электролита.
3. Теоретически показано, что величина H учитывает соотношение скорости электрохимических реакций (прямой и обратной), определяемой скоростью изменения потенциала, и диффузии, обусловленной взаимодействием между молекулами в растворах (металлических, жидких) и квадратом толщины плёнки электрода (анодный процесс) или электролита (катодный процесс). Величина θ_0 учитывает соотношение скоростей электрохимических реакций в зависимости от равновесного потенциала.
4. Показано, что при замене интеграла в точном уравнении вольтамперных кривых на производную от концентрации по потенциалу время расчётов можно уменьшить на 2–3 порядка без существенной потери точности расчётов в области значений параметра H от нуля до единицы, в практической области метода инверсионной вольтамперометрии.
5. Выразив коэффициент диффузии в формуле для параметра H через коэффициент вязкости, полученные соотношения можно применять не только для амальгамных, но и для твёрдых модифицированных электродов.

5. Немов В.А. Исследование по теории обратимых электродных процессов в методе амальгамной полярографии с накоплением на ртутно-пленочном электроде при различных формах поляризующего напряжения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1972. – 20 с.
6. Антипенко И.С., Косинцев В.И., Иванов Ю.А., Назаров Б.Ф., Хустенко Л.А. Моделирование обратимого электродного процесса при протекании простой электрохимической реакции и линейном изменении потенциала электрода в тонкопленочной системе // *Современные наукоёмкие технологии*. – 2005. – № 11. – С. 21–22.
7. Багров В.Г., Белов В.В., Задорожный В.Н., Трифонов А.Ю. Методы математической физики. Ч. 1. – Томск: Изд-во научно-техн. лит-ры, 2002. – 670 с.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. – М.: Наука, 1974. – 831 с.
9. Баев В.С. Изучение обратимых электродных процессов в вольтамперных методах с накоплением на стационарных амальгамных электродах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1977. – 19 с.