

Моделирование обратимого электродного процесса при протекании простой электрохимической реакции и линейном изменении потенциала электрода в тонкоплёночной системе.

И.С Антипенко, В.И Косинцев, Ю.А Иванов, Б.Ф. Назаров, Л.А. Хустенко
Томский политехнический университет, «Техноаналит», 634050 Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: evs@anchem.chtd.tpu.ru.

Simulation of the reversible electrode process in case of simple electrochemical reaction and linear change of electrode potential in thin-film system

I.S. Antipenko, V.I. Kosinzev, B.F. Nazarov, L.A. Khustenko
Tomsk polytechnic university, Technoanalyt, 634050 Tomsk, Lenin av., 30
E-mail: evs@anchem.chtd.tpu.ru.

Имеется много работ, посвященных изучению обратимых электродных процессов (ОЭП) при линейном меняющемся потенциале (ЛМП) на плоских электродах (ПЭ). 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 ЛМП на ПЭ для ОЭП и простых электродных реакций для любых значений параметра $H=(zFl^2w)/(RTD)$, а так же максимальное упрощение расчётов полных вольтамперных кривых при заданном значении равновесного потенциала.

При постановке краевой задачи учитывали основные особенности изучаемого процесса: обратимость электродного процесса, ограниченность области диффузии и форму изменения потенциала. Решение краевой задачи получено в явном виде относительно тока на электрод. Выражение для тока имеет вид:

$$i = \frac{n^2 F^2 S c_R^0 l W}{RT} c(st) \quad (1)$$

где S — площадь электрода, n — число электронов; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; R — газовая постоянная, Дж/К·моль, $c(st) = \frac{2}{H^2} \int_0^t \frac{\partial c'}{\partial t} \sum_{k=0}^{\infty} \exp \left[-(2k-1)^2 \frac{p^2}{4} \frac{s(t-t)}{H^2} \right] dt$, безразмерная функция

тока, $st = \frac{nFW}{RT} t$, $H = \frac{l\sqrt{S}}{\sqrt{D_R}}$, $c' = c_R^s / c_R^0$ — нормированная концентрация металла на электроде, которую находим согласно [4].

Уравнение тока для катодного процесса с учетом соотношения $c_{Ox}^0 = q_0 c_R^0$ и знака изменения потенциала получим $c(st) = c(st)/q_0$.

С помощью функции Дирака можно показать, что при $H \rightarrow 0$:

$$\lim_{H \rightarrow 0} c(st) = \frac{dc'}{dt} \quad (2).$$

Важным свойством дельта функции согласно [7], является равенство:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d(x-x_0) f(x) dx = f(x). \quad (3).$$

Для плоского электрода справедливо:

$$q_{np}(H, t) = \frac{2}{H^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-m_n^2 \frac{t}{H^2} \right], \quad (4)$$

где $m_n = (2n-1)\frac{p}{2}$. Очевидно, что при $H \rightarrow 0$ $q_{np}(H, t) = 0$, при $t \neq 0$. Также

$$\frac{2}{H^2} \cdot \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-m_n^2 \frac{1}{H^2} t\right] dt = 1 \quad (5).$$

То есть, $q_{np}(H, t)$ при $H \rightarrow 0$ является дельтаобразной последовательностью по определению. Воспользуемся свойством свёртки (4). Тогда:

$$\lim_{H \rightarrow 0} c(st) = \frac{dc'}{dt} \quad (6).$$

Для проверки правильности соотношения (6) и области её применения проведёно сравнение вольтамперных кривых, рассчитанных по формуле (1) и (6) в интервале H от 1 до 0,01.

Результаты расчётов по уравнению (6) показали, что с уменьшением параметра H величина ошибки быстро уменьшаются и при $H = 0.1$ становится менее 1%.

Нами впервые предложен параметр H в качестве критерия подобия для плоских тонкоплёночных электродов и ОЭП, характеризующий массообмен на границе раздела фаз между электродом и раствором электролита. Величина H показывает соотношение скорости электрохимической реакции, определяемой скоростью изменения потенциала, и диффузии, обусловленной взаимодействием между молекулами в растворах (металлических, жидких), пропорциональное квадрату толщины плёнки электрода (анодный процесс) или электролита (катодный процесс).

Выразив коэффициент диффузии в формуле для параметра H через коэффициент вязкости, выше приведённые соотношения можно применять не только для амальгамных электродов, но и для электродов с образованием твёрдых растворов.

Литература.

1. *Sevcik A* // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1949. V.13. P.349.
2. *Randles J.E.* // Trans. Faraday Sos. 1948. V.44. P.327.
3. *De Vries W.T., Van Dalen E* // Electroanalytical Chemistry. 1967. V.14. P.315.
4. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г. // Электрохимия. 2005. Т.41, №1. С. 49-68.
5. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г., Ларионова Е.В. // Электрохимия. 2005. Т.41, №1. С. 69-75.
6. Антипенко И.С., Косинцев В.И, Назаров Б.Ф. // Тезисы докладов. IV Конференция. Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск 2004. Т.1. С. 87.
7. Багров В.Г., Белов В.В., Задорожный В.Н., Трифонов А.Ю. // Методы математической физики. Томск. 2002. Часть 1. С. 466-476.