

УДК 541.13

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ СТАЦІОНАРНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ НА ОБЕРТОВОМУ ДИСКОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ ШЛЯХОМ ВРАХУВАННЯ МІГРАЦІЇ ЕЛЕКТРОАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

В.В. Міщенко*, М.М. Ткачук*, В.Д. Юзькова†, В.В. Нечипорук‡

Проведено аналіз експериментальних даних стаціонарної вольтамперометрії на обертовому дисковому електроді. Розрахунок кінетичних параметрів здійснено на основі теорії подвійного електричного шару Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема, теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна та теорії масопереносу з врахуванням та без врахування міграції електроактивного компонента. Показано, що знаходження кінетичних параметрів в розчинах з низькою іонною силою на основі теорії конвективної дифузії Левича є джерелом систематичних методичних похибок.

Ключові слова: подвійний електричний шар, модель, електровідновлення, кінетичні параметри, міграція, обертовий дисковий електрод.

Вступ

Процеси, які відбуваються в дифузійній частині ПЕШ суттєво впливають на кінетику електродних реакцій при низькій іонній силі. Слід також зазначити, що зазвичай ці реакції протікають в змішаному кінетично-дифузійному режимі. Вдалих від рівноваги умовах вони відповідальні за виникнення коливних та монотонних нестійкостей стаціонарних станів в системах N-NDR типу [1,2].

Вплив електроадсорбції іонів електроліту (структури ПЕШ) на кінетику електродних процесів традиційно враховується в рамках моделі ПЕШ Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема (ГЧШГ) [3,4] та теорії розряду-іонізації Фрумкіна [5,6]. Використання цих теорій в електроаналітичних дослідженнях кінетики електродних процесів на ртутному капаючому та обертовому дисковому електродах із різних металів лежить в основі "класичного" методу побудови виправлених тафелівських залежностей та розрахунку кінетичних параметрів досліджуваної реакції [7-12].

Слід звернути увагу, що в «класичній» моделі [7-14] описання концентраційної поляризації здійснюється на основі стаціонарного рівняння конвективної дифузії Левича, яке враховує масоперенос електроактивних компонентів в дифузійному шарі внаслідок конвекції й дифузії та нехтує міграційним потоком. Нехтування міграцією в розчинах поверхнево-неактивного електроліту з низькою іонною силою може бути джерелом систематичної похибки методу, оскільки концентрація електроліту фону не достатня, щоб забезпечити малість коефіцієнту міграційного переносу t_i електроактивних компонентів.

Тому для підвищення точності розрахунку кінетичних параметрів реакції потрібна методика, яка ґрунтується на розв'язку рівнянь масопереносу з врахуванням дифузії, міграції та конвекції всіх компонентів, що і презентується в даній роботі.

Базова теоретична частина

Загальний опис впливу ПЕШ на макрокінетику електродних процесів. Дифузійний і дифузійний шари. В рамках теорії масопереносу строге описання переміщення частинок в електрохімічних системах здійснюється з допомогою рівнянь матеріального балансу з врахуванням механізмів переносу речовини завдяки дифузії, міграції, конвекції та гомогенній реакції з участю електроактивної речовини. Для системи з n -ю кількістю видів іонів, дані рівняння мають вигляд [1,13]:

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

* Буковинський державний медичний університет

† Комунальний заклад «Інститут післядипломної педагогічної освіти Чернівецької області»

‡ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

© Міщенко В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., 2017

mishchenchuk.vitalij@bsmu.edu.ua

Електростатична взаємодія іонів із зарядженою електродною поверхнею (електростатична адсорбція) описується рівнянням Пуассона:

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

Щодо гідродинамічних умов, то в роботі розглядається випадок стаціонарної конвекції для систем з ОДЕ постійної частоти обертання. Розв'язок гідродинамічних рівнянь Нав'є-Стокса і неперервності для стаціонарної швидкості в циліндричних координатах має вигляд [14]:

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

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

$$V_\rho(x, \rho) = \rho \omega F(\zeta); \quad V_x(x) = \sqrt{v \omega} H(\zeta); \quad V_\phi(x, \rho) = \rho \omega G(\zeta); \quad \zeta = x \sqrt{\omega/v}; \quad F(\zeta) = a\zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{1}{3} b\zeta^3 + \dots;$$

$$G(\zeta) = 1 + b\zeta + \frac{1}{3} a\zeta^3 + \dots; \quad H(\zeta) = -a\zeta^2 + \frac{1}{3} \zeta^3 + \frac{b}{6} \zeta^4 + \dots; \quad a = -0.51023; \quad b = -0.61602.$$

Простір біля робочого обертового дискового електроду зручно розбити на три ділянки, де згідно рівнянь (1)-(3) будуть переважати ті чи інші механізми переносу речовини:

- **дифузний приелектродний шар** - визначальними є сили електростатичної взаємодії іонів із зарядженою поверхнею електроду (електроадсорбція);
- **дифузійний приелектродний шар** - перенесення компонентів здійснюється в основному з допомогою молекулярної дифузії (і міграції);
- **об'єм розчину** - переважає механізм вимушеної конвекції, що в свою чергу призводить до зникнення концентраційних градієнтів.

Важливо відзначити, що чисельне інтегрування системи рівнянь (1)-(3) у всьому приелектродному просторі пов'язане з математичними труднощами наступного плану: за межами дифузного шару концентрації практично задовольняють умові електронейтральності і незначна похибка в їх обчисленні призводить до значних помилок в обчисленні напруженості електричного поля і потенціалу, а це, в свою чергу, впливає на точність розрахунку концентраційного профілю. Тобто система рівнянь за межами дифузного шару є жорсткою (дуже чутливою до похибок в обчисленні концентрації).

Загальноприйнята методологія інтегрування вказаних рівнянь із збереженням необхідної точності зв'язана з розбиттям приелектродного простору на вищевказані області: приелектродні дифузний, дифузійний шари та об'єм розчину.

Тоді, в межах *дифузного шару*, $0 \leq x < 5 \cdot \lambda$, де $\lambda = \left\{ (R \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0) / \left(F^2 \cdot \sum_{k=1}^n z_k^2 c_k \right) \right\}^{1/2}$ - характеристична

Дебаєва довжина дифузного шару, математична модель описується рівняннями (1), (2) з нехтуванням конвективного потоку.

В межах *дифузійного шару*, $5 \cdot \lambda \leq x < 5 \cdot \delta$, де $\delta = \int_0^\infty \exp \left[\int_0^x (V_x / D) dx \right] dx = 1.6117 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} \left\{ 1 + 0.2980 (D/v)^{1/3} + 0.14514 (D/v)^{2/3} \right\}$ - характеристична товщина

дифузійного шару, маємо систему рівнянь (1) і (3), а рівняння Пуассона-Больцмана (2) може бути замінено умовою електронейтральності (4):

$$\sum_{k=1}^n z_k c_k = 0 \quad (4)$$

Об'єм розчину - область, в якій концентраційні градієнти практично рівні нулю, а концентрації компонентів наближаються до початкових, що відображено граничними умовами: $\frac{\partial c_i(\infty, t)}{\partial x} = 0$, $c_i(\infty, t) = c_{i,0}$. Однак концентраційний профіль асимптотично наближається до $c_{i,0}$ вже на відстанях порядку δ , тобто при $x \geq 5 \cdot \delta$, $c_i(x, t) \cong c_{i,0}$.

Дифузійний шар. Інтегрування рівнянь багатоконпонентної дифузії. Використання умови електронейтральності (4) і введення густини струму $\vec{j} = F \sum_{k=1}^n z_k \vec{j}_k$ дозволяє виключити

концентрацію іонів типу n та градієнт потенціалу $\nabla\phi$. Отримується еквівалентна до (1), (4) система рівнянь матеріального балансу з меншою кількістю змінних (рівняння багатоконпонентної дифузії [13]):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{V} \nabla c_i - \frac{j \nabla t_i}{z_i F} - \frac{1}{z_i} \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_n) \nabla (t_i \nabla c_k), \quad i=1, \dots, n-1 \quad (5)$$

Як і в роботі [1] в моделі припускається ізотермічність та одновірність системи. Стаціонарна крайова задача інтегрування рівнянь матеріального балансу компонентів матиме вигляд:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 = -\frac{\partial N_i}{\partial x} - V_x \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad 5\lambda \leq x \leq 5\delta, \quad i=1, \dots, n-1; \quad (6)$$

де $N_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{t_i}{z_i F} (j - j_c)$, $V_x(x) = \sqrt{v\omega} (-a\xi^2 + \frac{1}{3}\xi^3 + \frac{b}{6}\xi^4 + \dots)$, що доповнюються граничними умовами та умовою електронейтральності (4):

$$c_i(t, 5 \cdot \delta) = c_{i,0}, \quad i=1, \dots, n \quad (7)$$

$$N_i(t, 5 \cdot \lambda) = N_{i,0} = \sum_{k=1}^m v_{i,k} w_k(t), \quad i=1, \dots, n; \quad (8)$$

де m – число електродних реакцій на робочому ОДЕ.

Дифузний шар. Врахування впливу структури подвійного електричного шару на кінетику електродних реакцій. Для систем з низькою іонною силою електроліту кінетика електродних процесів суттєво залежить від будови ПЕШ, що описано в рамках теорії Фрумкіна та моделі ГЧШГ.

Модель ГЧШГ. Дифузний та гелмгольцівська частина ПЕШ. Швидкі релаксаційні процеси в зарядженому дифузному шарі призводять до встановлення розподілу Больцмана (електроадсорбції) для концентрацій іонів:

$$c_i = c_i(5 \cdot \lambda) \cdot \exp(-z_i \cdot f \cdot \phi_2), \quad i=1, \dots, n, \quad (9)$$

де $f = F/(R \cdot T)$.

Розв'язок одновірного рівняння Пуассона (2) дає можливість визначення скачка потенціалу в дифузному шарі ϕ_2 .

$$q^2 = 2 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \sum_{i=1}^n c_i(5 \cdot \lambda) \cdot (\exp(-z_i \cdot f \cdot \phi_2) - 1) \quad (10)$$

а модель плоского конденсатора - стрибок потенціалу в щільному шарі

$$q = C_{02}(q) \cdot (\phi - \phi_{z=0} - \phi_2) = C_{02}(q) \cdot \phi_{02} \quad (11)$$

Особливістю моделі є залежність диференціальної ємності щільного шару від густини заряду $C_{02}(q)$, яка знаходиться експериментально (див. рис. 6) і емпірично враховує всі «ефекти», що виникають у щільній частині ПЕШ (фізична адсорбція та орієнтація диполів води, електростатична взаємодія окремих диполів між собою, електрострикція, діелектричне насичення тощо) [15].

В рамках моделі ГЧШГ [3,4], було зроблено припущення, що в розчинах поверхнево-неактивного електроліту диференціальна ємність $C_{02} = \frac{dq}{d\phi_{02}}$ щільної частини ПЕШ та стрибок

потенціалу в ньому ϕ_{02} залежать від природи металу, розчинника та густини заряду q на поверхні електрода і не залежать від концентрації та виду іонів поверхнево-неактивного електроліту. З іншого боку, стрибок потенціалу ϕ_2 в дифузній частині ПЕШ і диференціальна ємність

$C_2 = \frac{dq}{d\phi_2}$ дифузної частини ПЕШ не залежать від природи металу і однозначно пов'язані з діелектричною постійною ε розчинника, концентраціями іонів у розчині c_1, c_2, \dots, c_n та густиною заряду q електрода класичними рівняннями моделі дифузного шару Гуї-Чепмена (10). Диференціюючи рівняння (10), одержимо:

$$C_2 = \frac{dq}{d\phi_2} = \varepsilon \varepsilon_0 \left(-\frac{\rho}{\sigma} \right) \quad (12)$$

де $\rho = F \sum_{i=1}^N z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right)$ - об'ємна густина заряду в щільній частині Гельмгольца.

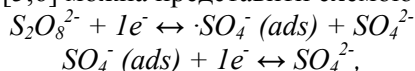
Рівняння (9-12) повинні бути доповнені балансом заряду

$$\frac{dq(t)}{dt} = j(t) - j_F(t), \quad j_F(t) = F \sum_{k=1}^m n_k w_k(t) \quad (13)$$

Механізм та фрумкінівська кінетика електровідновлення персульфат-іонів. Модель апробовано на прикладі електрохімічного відновлення персульфат-іонів ($Na_2S_2O_8$) на обертових дискових електродах з розчину поверхнево-неактивного електроліту (NaF) в стаціонарних умовах [5-12]. Електровідновлення персульфат-іонів:



з врахуванням двохстадійності [5,6] можна представити схемою:



що відповідає протіканню процесу (14) з розчину поверхнево-неактивного електроліту (наприклад NaF) на електродах $Cd, In, Pb, Sb, Sn, Bi, Hg, Cu(Hg)$, на яких специфічна адсорбція електроактивних частинок (сульфат-іону та персульфат-іону) відсутня або знехтувано мала [16-18].

Вирази для швидкостей електродних реакцій згідно теорії розряду-іонізації Фрумкіна мають вигляд:

$$w_1 = k_1 \cdot (1-\theta) \cdot c_1 \cdot \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f (\varphi - \varphi_2)), \quad w_{-1} = k_{-1} \cdot \theta \cdot c_2 \cdot \exp(-z_2 f \varphi_2) \cdot \exp((1-\alpha_1) f (\varphi - \varphi_2)), \quad (15)$$

$$w_2 = k_2 \cdot \theta \cdot \exp(-\alpha_2 f (\varphi - \varphi_2)), \quad w_{-2} = k_{-2} \cdot (1-\theta) \cdot c_2 \cdot \exp(-z_2 f \varphi_2) \exp((1-\alpha_2) f (\varphi - \varphi_2)),$$

а степінь заповнення поверхні інтермедіатом $\cdot SO_4^-$ змінюється по закону:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_m} \cdot (w_1 - w_{-1} - w_2 + w_{-2}) \quad (16)$$

Очевидно, що експериментальні вольт-амперні характеристики електровідновлення на олові згідно [6], проводилися в умовах значної перенапруги (див. рис. 1), а отже оборотність обох стадій не проявляється, тобто швидкості реакції $w_{-1} \approx 0, w_{-2} \approx 0$. В стаціонарному стані з (16) отримуємо: $w_s = w_1 = w_2$.

Сумарний фарадеївський струм системи описується рівнянням:

$$j_F = F \cdot (w_1 + w_2) = 2 \cdot F \cdot w_s = 2 \cdot F \cdot k_1 \cdot (1-\theta) \cdot c_1 \cdot \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f (\varphi - \varphi_2)) \quad (17)$$

і, нехтуючи ступенем заповнення поверхні інтермедіатом ($(1-\theta) \approx 1$), маємо:

$$\ln(j_F) + z_1 f \varphi_2 = \ln(2 \cdot F \cdot k_1 \cdot c_1) - \alpha_1 f (\varphi - \varphi_2) \quad (18)$$

або

$$\ln(k_{s1}) + z_1 f \varphi_2 = \ln(k_1) - \alpha_1 f (\varphi - \varphi_2) \quad (19)$$

де $k_{s1} = \frac{j_F}{2Fc_1} = k_1 \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f (\varphi - \varphi_2))$ - гетерогенна константа швидкості.

Результати та їх обговорення

Для знаходження кінетичних характеристик реакції електровідновлення персульфату на олов'яному обертовому дисковому електроді методом стаціонарної вольтамперметрії використані експериментальні результати [6] (рис.1). Розрахунок параметрів рівняння лінійної регресії (ВТЗ) здійснювався з врахуванням теорій ПЕШ ГЧШГ (9)-(11), розряду-іонізації Фрумкіна (19); концентрації електроактивних іонів біля поверхні електрода розраховані на основі рівнянь масопереносу (3) і (6), які доповнені граничними умовами (7)-(8) та умовою електронейтральності (4).

Методика розрахунку ВТЗ включає наступні кроки:

А. Використовуючи експериментальні залежності j від φ як параметри, здійснюється стаціонарне інтегрування рівнянь масопереносу в дифузійному шарі (6-8) з врахуванням (3) та (4) (розраховується значення $c_i(5 \cdot \lambda)$ для кожної експериментально знайденої "точки", тобто пари значень (j, φ) (рис. 1))

Розв'язок рівнянь масопереносу без врахування міграції можна знайти аналітично:

$$c_i(0) = c_i^0 - \frac{j \delta_i}{2FD_i}, \quad i = 1, 2, \quad \delta_i = 1.6117 D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \left\{ 1 + 0.2980 (D_i/\nu)^{1/3} + 0.14514 (D_i/\nu)^{2/3} \right\} \quad (20)$$

а розрахунок концентраційного профілю електроактивних іонів з врахуванням міграції здійснювався чисельними методами.

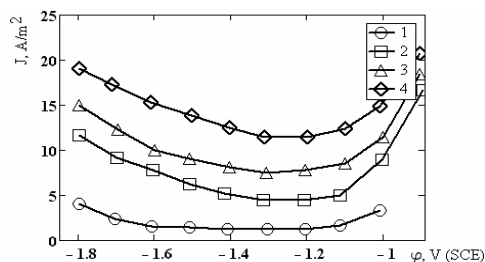


Рисунок 1. Експериментальні вольт-амперні залежності для електровідновлення $0.5 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на олові згідно [6]. Концентрація NaF , mol/m^3 : 1 - 4; 2 - 9; 3 - 14; 4 - 19.

На рис. 2 демонструється залежність концентрацій електроактивних компонентів – персульфат та сульфат-іонів біля поверхні електрода $c_{i,s}(5\lambda)$ від густини струму в системі (кутова швидкість обертання електрода $\omega=250 \cdot 2\pi \text{ c}^{-1}$) для різних концентрацій фоновго електроліту. Як видно з рисунка, невідповідність між нашими розрахунковими концентраціями іонів персульфату або сульфату поблизу електрода з одного боку, і відповідні значення, обчислені з теорії Левича (червоні лінії), стає все більш і більш значною, коли концентрація фоновго електроліту зменшується і/або густина електричного струму зростає.

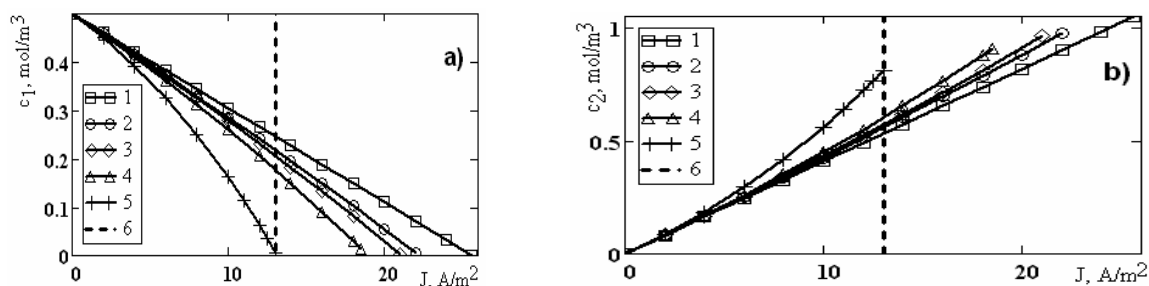


Рисунок 2. Залежність концентрації електроактивних частинок: персульфат-іону (рис. 2a) та сульфат-іону (рис. 2b) біля поверхні електрода $c_{i,s}(5\lambda)$ від густини струму в системі $0.5 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 1 - згідно теорії Левича, яка відповідає розв'язку рівняння конвективної дифузії при нехтуванні міграції іонів (значний надлишок фоновго електроліту NaF); інші – враховують масоперенос електроактивних частинок внаслідок міграції, дифузії та конвекції для наступних значень концентрації NaF , mol/m^3 : 2 - 19; 3 - 14; 4 - 9; 5 - 4.

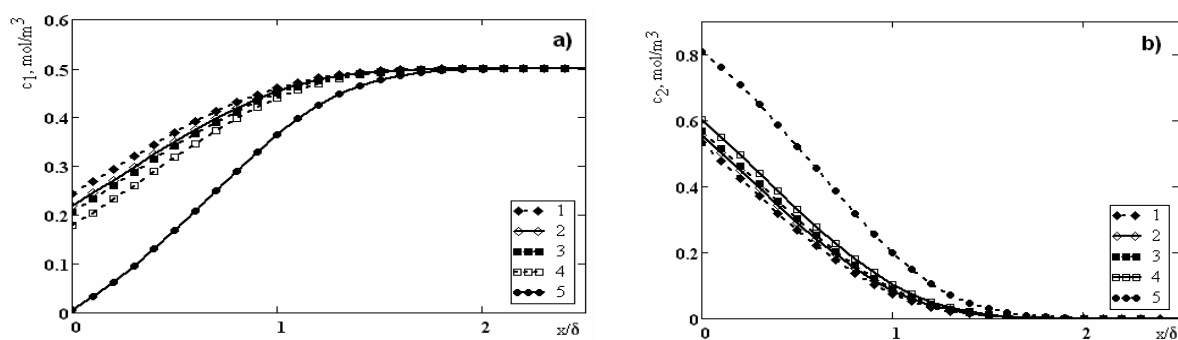


Рисунок 3. Концентраційний профіль в дифузійному шарі персульфат- (рис. 3a) та сульфат-іону (рис. 3b) в координатах c від x/δ , який розраховано для значення $j=13 \text{ A/m}^2$ (див. рис. 2 вертикальна пунктирна лінія). Концентрація персульфату натрію 0.5 mol/m^3 ; концентрація фоновго електроліту NaF , mol/m^3 : 1 - 200; 2 - 19; 3 - 14; 4 - 9; 5 - 4.

На рис. 3 показано концентраційний профіль в дифузійному шарі персульфат- та сульфат-іонів, який відповідає густині струму $J=13 \text{ A/m}^2$ (пунктирна крива рис. 2) для 0.5 mol/m^3 персульфат-іону та різних концентрацій електроліту фону.

На рис. 4 показано розраховані значення концентрацій електроактивних іонів біля поверхні електроду (пунктирна крива) для кожної експериментально знайденої "точки" (рис. 1); суцільною кривою показано значення концентрації розраховані без врахування міграції.

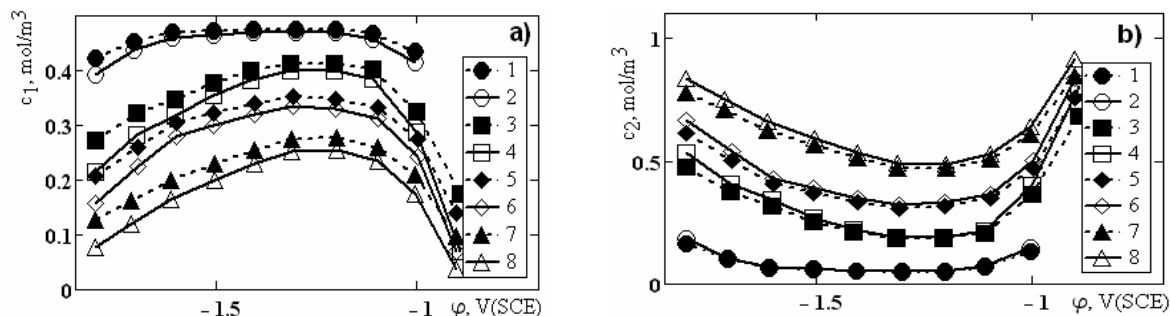


Рисунок 4. Залежність концентрацій персульфат- (рис. 4а) та сульфат-іонів (рис. 4б) біля поверхні електроду ($c_{i,s}(5\lambda)$) від потенціалу. Значення концентрацій ті ж, що і на рис. 1. Суцільна крива – розрахунок за теорією Левича, пунктирна – з врахуванням міграції електроактивних частинок.

В. Для знайдених концентрацій іонів, використовуючи рівняння теорії ГЧШГ (9)-(11), по емпіричній залежності диференціальної ємності $C_{O_2}(q)$ (рис. 5) розраховують значення потенціалу $\phi_2(\phi)$ для кожної експериментально знайденої «точки».

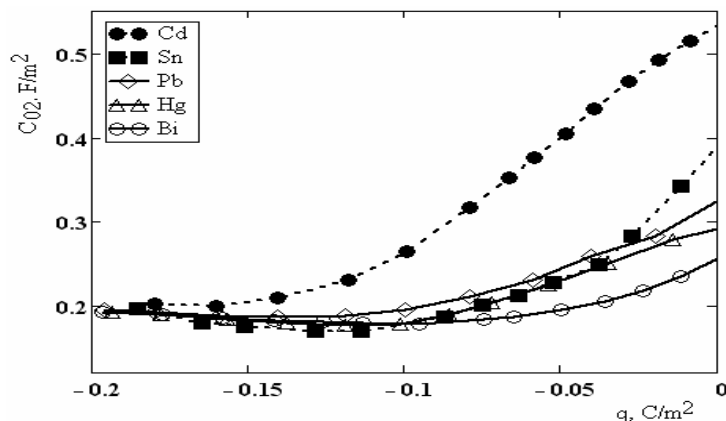


Рисунок 5. Криві залежностей диференціальних ємностей щільного шару $C_{O_2}(q)$ від густини заряду q на Cd, Sn, Pb, Hg, Bi полікристалічних електродах згідно даних [5].

С. Відповідно до рівняння теорії розряду-іонізації Фрумкіна (18)-(19) експериментальні результати представляються у вигляді виправленої тафелівської залежності (ВТЗ), тобто в координатах: $\ln\left(\frac{j_F}{2Fc_1}\right) + \frac{z_1 F}{RT} \phi_2$ від $\phi - \phi_2$ (рис.6). Шляхом порівняння одержаних параметрів рівняння лінійної регресії із теоретичною формулою (19) розраховуються кінетичні параметри реакції (див. табл.1).

Як видно з рис.6. ВТЗ (для обох методів: з та без врахування міграції) має лінійний вигляд, що є підтвердженням адекватності модельного описання впливу ПЕШ на макрокінетику, тобто обґрунтовує можливість застосування моделі ПЕШ ГЧШГ, теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна, теорії масопереносу для вивчення і ефективного моделювання впливу ПЕШ на стаціонарну макрокінетику електродних процесів. Це видно також з рис. 7 (див. нижче).

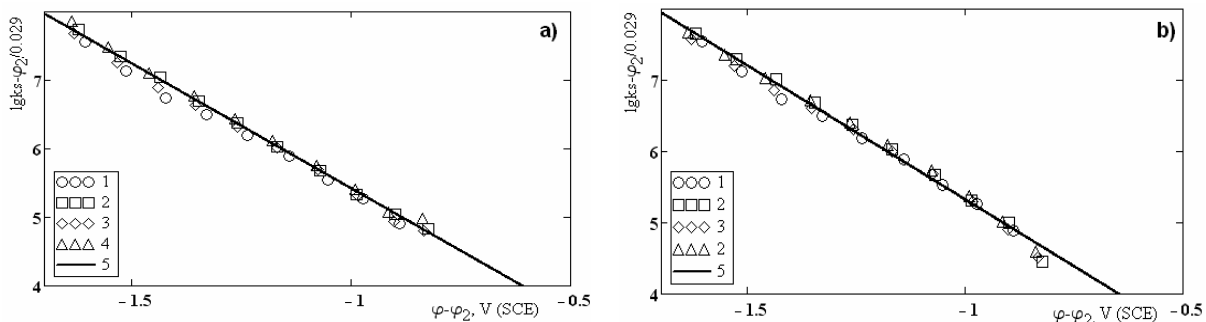


Рисунок 6. ВТЗ для електровідновлення персульфат-іонів на олові для різних концентрацій фонового електроліту (див. рис. 1). а) – згідно методики презентованої в роботі; б) – «класичний» метод.

В таблиці здійснено порівняння метрологічних характеристик обох методів.

Таблиця. Метрологічні характеристики ВТЗ та кінетичні параметри реакції електровідновлення персульфату.

Параметри	«Класичний» метод	Презентований метод
1. Коефіцієнт парної кореляції Пірсона r_{xy} для змінних ВТЗ (рис. 6)	$r_{xy} = -0.996$	$r_{xy} = -0.998$
2. Дисперсія лінії регресії S_0^2 та середньоквадратична помилка розсіювання даних відносно лінії регресії S_0	$S_0^2 = 8.0 \cdot 10^{-3}$ $S_0 = 8.9 \cdot 10^{-2}$	$S_0^2 = 4.4 \cdot 10^{-3}$ $S_0 = 6.6 \cdot 10^{-2}$
3. Дисперсії $S_{a_0}^2$, $S_{a_1}^2$ та довірчі інтервали коефіцієнтів a_0 , a_1 рівняння лінійної регресії $y = a_0 + a_1 \cdot x$ (коефіцієнт Ст'юдента для $P=0.95$ і $f=N-2$ становить $t=2.05$)	$S_{a_0}^2 = 6.2 \cdot 10^{-3}$ $S_{a_1}^2 = 4.0 \cdot 10^{-3}$ $a_0 \pm t \cdot S_{a_0} = 1.6 \pm 0.2$ $a_1 \pm t \cdot S_{a_1} = -3.75 \pm 0.1$	$S_{a_0}^2 = 3.4 \cdot 10^{-3}$ $S_{a_1}^2 = 2.2 \cdot 10^{-3}$ $a_0 \pm t \cdot S_{a_0} = 1.8 \pm 0.1$ $a_1 \pm t \cdot S_{a_1} = -3.6 \pm 0.1$
4. Інтервальні оцінки кінетичних параметрів k_1 , α_1 реакції, що пов'язані з коефіцієнтами регресії співвідношеннями: $\lg(2 \cdot F \cdot k_1) = a_0$; $-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \lg(e)}{R \cdot T} = a_1$	$\lg(k_1) \pm \Delta_{\lg k_1} = -3.7 \pm 0.2$ $\alpha_1 \pm \Delta_{\alpha_1} = 0.22 \pm 0.01$	$\lg(k_1) \pm \Delta_{\lg k_1} = -3.5 \pm 0.1$ $\alpha_1 \pm \Delta_{\alpha_1} = 0.21 \pm 0.01$

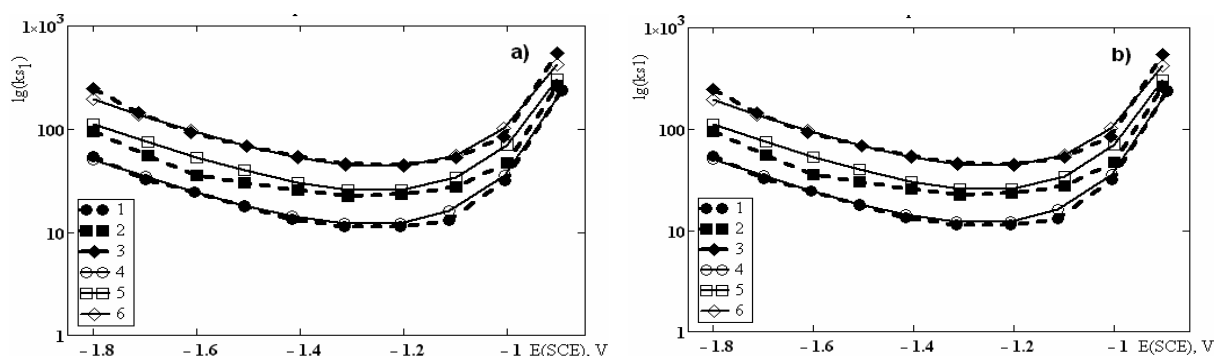


Рисунок 7. Залежність логарифму гетерогенної константи $\lg(k_{s1})$ від φ . Суцільні криві – розраховані залежності $k_{s1} = k_1 \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f (\varphi - \varphi_2))$, пунктирні – експериментальні, знайдені як $k_{s1} = \frac{j_F}{2Fq(0)}$. Дані константи залежать від концентрації фону (оскільки від них залежить φ_2): концентрації NaF, mol/m³: 1,4 – 9; 2,5 – 14; 4,6 – 19. Рис. 7а і рис. 7б – розраховані згідно методик, що враховують і нехтують міграцією електроактивних частинок відповідно.

Порівняння дисперсій обох методів з допомогою тесту Фішера показує, що різниця дисперсій статистично не значима, тобто обидва методи мають однакову відтворюваність. Модифікований тест Стюдента показує, що різниця кінетичних параметрів знайдених за обома методами

статистично значима. Це означає, що в розчинах з низькою іонною силою нехтування міграції електроактивних компонентів є джерелом систематичної методичної похибки у визначенні кінетичних параметрів, оскільки концентрація електроліту фону недостатня, щоб забезпечити малість коефіцієнту міграційного переносу t_i електроактивних компонентів.

Використовуючи знайдені кінетичні параметри процесу (див. табл.) стаціонарне інтегрування рівнянь моделі дасть змогу порівняти теоретично розраховану гетерогенну константу швидкості першої стадії k_{s1} із врахуванням (рис. 7а) і нехтуванням (рис. 7б) міграції електроактивних частинок з одержаною із експериментальних даних.

Заключення

1. На прикладі електровідновлення персульфат-іонів на обертовому дисковому електроді (олові) здійснено порівняння методу побудови виправлених тафелівських залежностей заснованого на врахуванні і нехтуванні міграційним переносом електроактивних частинок. Показано, що нехтування міграції електроактивних іонів вносить методичні систематичні похибки у виправлені тафелівські залежності та кінетичні параметри досліджуваного процесу, які значно проявляються при низькій іонній силі розчину.

2. Презентований метод побудови ВТЗ може бути використаний дослідниками для підвищення точності знаходження кінетичних параметрів досліджуваного процесу (порівняно з «класичним» методом побудови ВТЗ), а також при моделюванні (теоретичному дослідженні) впливу ПЕШ на макрокінетику електродних реакцій на ОДЕ.

В роботах [7-11] показано, що електровідновлення персульфат-іону на монокристалічних електродах Ві, Сd, Аu може відбуватися за більш складним механізмом. Зокрема механізм реакції чутливий до рН середовища, може включати специфічну адсорбцію електроактивних частинок (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Проте, незалежно від механізму проходження реакції методика розрахунку концентрації електроактивних частинок біля поверхні є спільною для всіх випадків. Таким чином, висновки роботи можуть бути поширені на всі випадки електровідновлення аніонів, в яких лімітуючою є перша стадія одноелектронного переносу [8].

Додаток. Список позначень. Значення констант і параметрів моделі.

$c_i, \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	об'ємна молярна концентрація i -го виду іону; Якщо немає спеціальних обговорень, то індекси відносяться до наступних видів іонів: 1 – $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; 2 – SO_4^{2-} ; 3 – Na^+ ; 4 – F^- Таким чином: $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})=c_1$; $c(\text{SO}_4^{2-})=c_2$; $c(\text{Na}^+)=c_3$; $c(\text{F}^-)=c_4$
$D_i, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	коефіцієнт дифузії i -го іону; Коефіцієнти дифузії відповідають гранично розведеним розчинам і перераховані по даним відповідних граничних еквівалентних електропровідностей: $D_1=D(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})=1.15\cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_2=D(\text{SO}_4^{2-})=1.07\cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_3=D(\text{Na}^+)=1.338\cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_4=D(\text{F}^-)=0.98\cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Z_i	зарядове число i -го іону
$J_i, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	сумарний молярний потік i -го іону
$N_i, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	сума дифузійного та міграційного потоків i -го іону
$F, \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	стала Фарадея; $F=9.6485\cdot 10^4 \text{ C/mol}$
$R, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	універсальна газова постійна; $R=8.3144598 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
T, K	абсолютна температура; температура ізотермічної електрохімічної системи $T=298.15 \text{ K}$
$\epsilon_0, \text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	універсальна електрична постійна; $\epsilon_0=8.8541878\cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
$\rho, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	густина води; $\rho=997.07 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\eta, \text{Pa}\cdot\text{s}$	динамічна в'язкість; динамічна в'язкість води $\eta=8.94\cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
ω, s^{-1}	кутова швидкість обертання робочого ОДЕ; $\omega=250\cdot 2\pi \text{ s}^{-1}$
$C_{02}, \text{F}\cdot\text{m}^{-2}$	електрична ємність щільного шару Гельмгольца
ϵ	діелектрична проникність води; діелектрична проникність розчину ϵ_s та дифузійного шару ϵ_d : $\epsilon_d\approx\epsilon_s\approx 77.97$
L, m	відстань від поверхні ОДЕ до протиелектрода
$\Gamma_m, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	максимальна поверхнева концентрація адсорбтива
$\nu, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	кінематична в'язкість води
δ_i, m	товщина дифузійного шару i -го іону

Продовження додатку.

$V, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	гідродинамічна швидкість руху рідини
t_i	$t_i = \frac{z_i^2 D_i c_i}{\sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_k} = \frac{z_i^2 D_i c_i}{\sum_{k=1}^{n-1} (z_k D_k - z_n D_n) c_k}$ - коефіцієнт переносу i -го іону в розчині
$j, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	густина фазового струму
$j_m, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	міграційна складова густини фазового струму, що виникає внаслідок градієнту електричного поля
$j_c, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$\bar{j}_c = -F \sum_{k=1}^n z_k D_k \nabla c_k = -F \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_n) \nabla c_k$ - концентраційна складова густини фазового струму, яка зумовлена існуванням концентраційних градієнтів;
$j_F, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	густина сумарного фарадеївського струму, зумовленого електрохімічними процесами на робочому ОДЕ
$w_k, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	швидкість k -го гетерогенного процесу на поверхні ОДЕ
$\nu_{i,k}$	стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в k -му електродному процесі, взятий зі знаком «+» для продуктів реакції і «-» для вихідних речовин
n_k	кількість електронів, які беруть участь в k -му процесі, взятий зі знаком «+» для електровідновлення і «-» для електроокиснення
$k_1, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ $k_{-1}, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ $k_2, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ $k_{-2}, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	константи швидкостей електродних реакцій
α_1, α_2	коефіцієнти переносу електродних реакцій
$\sigma, \text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	густина заряду на поверхні ОДЕ
ϕ, V	потенціал робочого електрода, виміряний відносно SCE
$\phi_{z=0}, \text{V}$	потенціал робочого електрода, виміряний відносно SCE, який відповідає нульовій густині заряду поверхні робочого електрода
ϕ_0, V	потенціал виміряний відносно точки нульового заряду: $\phi_0 = \phi - \phi_{z=0}$, який можна представити як суму стрибків потенціалу в щільному ϕ_{02} та дифузному ϕ_2 шарах ПЕШ: $\phi_0 = \phi_2 + \phi_{02}$

Література

1. V. V. Mishchenchuk, V.V. Nechiporuk, M. M. Tkachuk, V.D. Yuz`kova, *Electrochim. Acta*, 2013, 108, 153.
2. V. V. Nechiporuk, V. D. Yuz`kova, M. M. Tkachuk, *Rus. J. of Electrochemistry*, 2011, 47, 1343.
3. D. C. Grahame, *J. Chem. Rev.*, 1947, 41, 441.
4. D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1054.
5. А. Н. Фрумкин, *Электродные процессы : избранные труды*, Москва, Наука, 1987.
6. N. V. Fedorovich, A. N. Frumkin, H. E. Case, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1971, 36, 722.
7. T. Thomborg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 130.
8. E. E. Ferapontova, N. V. Fedorovich, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 476, 26.
9. G. N. Botukhova and O. A. Petrii, *R. J. Electrochem.*, 2013, 49, 1145.
10. R. Jäger, S. Kallip, V. Grozovski, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 622, 79.
11. T. Thomborg, J. Nerut, K. Lust, R. Jager, E. Lust, *J. Electrochim. Acta*, 2008, 53, 3337.
12. T. G. Nikiforova, O. A. Petrii, *R. J. of Electrochem.*, 2005, 41, 118.
13. J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
14. V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1962.
15. J. R. MacDonald and C. A. Barlow, *Journal of Chemical physics*, 1962, 36, 3062.
16. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 118.
17. R.R. Nazmutdinov, D.V. Glukhov, G.A. Tsirlina, O.A. Petriy, *Elektrokhimiya*, 2002, 38, 812.
18. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, G. N. Botukhova, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 552, 261.

References

1. V. V. Mishchenchuk, V.V.. Nechiporuk, M. M. Tkachuk, V.D. Yuz`kova, *Electrochim. Acta*, 2013, 108, 153.
2. V. V. Nechiporuk, V. D. Yuz`kova, M. M. Tkachuk, *Rus. J. of Electrochemistry*, 2011, 47, 1343.
3. D. C. Grahame, *J. Chem. Rev.*, 1947, 41, 441.
4. D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1054.
5. A. N. Frumkin, *E`lektroodny'e processy' : izbranny'e trudy'*, Moskva, Nauka, 1987. [in Russian]
6. N. V. Fedorovich, A. N. Frumkin, H. E. Case, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1971, 36, 722.
7. T. Thomberg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 130.
8. E. E. Ferapontova, N. V. Fedorovich, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 476, 26.
9. G. N. Botukhova and O. A. Petrii, *R. J. Electrochem.*, 2013, 49, 1145.
10. R. Jäger, S. Kallip, V. Grozovski, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 622, 79.
11. T. Thomberg, J. Nerut, K. Lust, R. Jager, E. Lust, *J. Electrochim. Acta*, 2008, 53, 3337.
12. T. G. Nikiforova, O. A. Petrii, *R. J. of Electrochem.*, 2005, 41, 118.
13. J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
14. V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1962.
15. J. R. MacDonald and C. A. Barlow, *Journal of Chemical physics*, 1962, 36, 3062.
16. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 118.
17. R.R. Nazmutdinov, D.V. Glukhov, G.A. Tsirlina, O.A. Petriy, *Elektrokhimiya*, 2002, 38, 812.
18. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, G. N. Botukhova, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 552, 261.

Поступила до редакції 30 березня 2017 р.

В.В. Міщенко, М.М. Ткачук, В.Д. Юзькова, В.В. Нечипорук. Совершенствование методики стационарной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде путем учета миграции электроактивного компонента.

Проведен анализ экспериментальных данных стационарной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Расчет кинетических параметров осуществлено на основе теории двойного электрического слоя Гуи-Чепмена-Штерна-Грэхема, теории замедленного разряда-ионизации Фрумкина и массопереноса с учетом и без учета миграции электроактивного компонента. Продемонстрировано, что нахождение кинетических параметров в растворах с низкой ионной силой на основе теории конвективной диффузии Левича, является источником возникновения систематических методических погрешностей.

Ключевые слова: двойной электрический слой, модель, электровосстановление, кинетические параметры, миграция, вращающийся дисковый электрод.

V.V. Mishchenchuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuzkova, V.V. Nechiporuk. Improvement of the RDE stationary voltammetry method by consideration the electroactive components migration.

An extended analysis of the experimental data of stationary voltammetry on the rotating disk electrode has been performed and some kinetic parameters were calculated using the Gouy-Chapman-Stern-Grahame electrical double layer theory, the Frumkin slow discharge - ionization theory and theory of mass transfer with or without accounting of the electroactive component's migration. It has been found that the constant systematic error arises as a result of application of the Levich's convective diffusion theory to calculation of the kinetic parameters in the low ionic strength solutions.

Keywords: electric double layer; model, electroreduction, kinetic parameters; migration; rotating disk electrode.