

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля

Ф. А. Вдовенков, А. Н. Колосов, Г. А. Кузьменко, О. А. Козадеров[✉]

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной работе устанавливается влияние шероховатости поверхности электрода на скорость нестационарного электрохимического процесса в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. Построена математическая модель электрохимического процесса, протекающего на электроде с шероховатой поверхностью и характеризующегося различным соотношением константы скорости стадии переноса заряда и коэффициента нестационарной объемной диффузии.

Экспериментальная часть: С применением численного метода конечно-элементного моделирования получены хроноамперограммы нестационарного электрохимического процесса в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля на электродах с различными профилями поверхностей, заданных гармоническими и фрактальными функциями. Рассчитаны транзиенты функции шероховатости и определены границы переходной области, в пределах которой она изменяется от значения, равного фактору шероховатости поверхности, до единицы. Найдено, что форма хроноамперограммы сложным образом зависит как от геометрических характеристик шероховатой поверхности, так и от соотношения диффузионно-кинетических параметров процесса. При относительно малых временах скорость брутто-процесса равна скорости переноса заряда при данном потенциале и пропорциональна фактору шероховатости. При относительно больших временах хроноамперограмма переходит в кривую спада тока диффузионно-контролируемого процесса, при этом влияние шероховатости является уже нелинейным и проявляется только при относительно малых временах процесса: в этих условиях толщина диффузионного слоя намного меньше размера неровностей, и скорость процесса на шероховатом электроде пропорциональна истинной площади поверхности и фактору шероховатости.

Выводы: Положение переходной области зависит от значения константы скорости стадии переноса заряда: в случае замедленной кинетической стадии переход проявляется при все больших временах и постепенно уширяется, при этом зависит от формы неровности.

Ключевые слова: электродный процесс, смешанная кинетика, фактор шероховатости, хроноамперограмма, метод конечных элементов, функция шероховатости, гармонический профиль, фрактальная функция

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Для цитирования: Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А., Козадеров О. А. Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

For citation: Vdovenkov F. A., Kolosov A. N., Kuzmenko G. A., Kozaderov O. A. Simulation of a non-stationary electrochemical process on rough electrodes under mixed kinetic-diffusion control *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А., Козадеров О. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Морфологическая нерегулярность, или геометрическая неоднородность поверхности электрода – один из важнейших факторов, влияющих на кинетику электрохимических процессов. Форма, размер и распределение неровностей по межфазной границе электрод/раствор имеет как практическое, так и фундаментальное значение. Например, в микроэлектронике они сильно влияют на эффективность и режимы реализации TSV-технологии (through silicon vias), когда требуется осуществить равномерное электроосаждение меди на электрод сложной макрогоеометрической конфигурации [1, 2]. Как в теоретической, так и в прикладной электрохимии важную роль играет, прежде всего, микрогоеометрия поверхности, или шероховатость электрода [3]. Наиболее сложным образом эффект шероховатости проявляется в случае третичного распределения тока, когда в электрохимической системе формируются градиенты концентрации, и стадия массопереноса вносит существенный вклад в скорость многостадийного гетерогенного электродного процесса. При изучении кинетики таких процессов на твёрдых электродах необходимо принимать во внимание, что их фактор шероховатости всегда отличается от единицы, поскольку независимо от предварительной обработки их поверхность является шероховатой. Фактор шероховатости f_r представляет собой отношение истинной площади S , которая равна сумме площадей всех неровностей, к геометрической (видимой) площади S_g соответствующей проекции границы электрода [4]:

$$f_r = S/S_g. \quad (1)$$

Как следствие, экстенсивные параметры электродной реакции, коррозионных процессов, двойного электрического слоя и адсорбции пропорциональны площади границы раздела электрод/раствор. При этом влияние шероховатости на такие параметры зачастую оказывается весьма существенным. Так, в двойнослоистых явлениях шероховатость электрода приводит к значительному увеличению накопленного заряда [5] и существенно снижает межфазное сопротивление [6], вследствие чего сильно шероховатые электроды являются перспективными для использования в технологии суперконденсаторов [7], где увеличение плотности энергии имеет решающее значение. Для снижения эффективности коррозионного процесса, напротив, важным является снижение шероховатости поверхности электрода [8–11].

Для корректного сопоставления экстенсивных электрохимических параметров различных систем и процессов между собой они должны быть, вообще говоря, нормированы на площадь границы раздела электрод/раствор. Однако процедура такой нормировки не является тривиальной, особенно в случае нестационарных электрохимических измерений, и далеко не всегда сводится к простому делению на площадь истинной поверхности электрода $S > S_g$, а нормировка на площадь видимой поверхности вообще применима только в случае жидких электрородов, так как лишь они являются идеально гладкими, поэтому для них $S = S_g$. В работах [12–14] нами теоретически обоснован и разработан алгоритм учета эффекта нефрактальной, фрактальной и статистически нерегулярной шероховатости в кинетике диффузионно-контролируемых процессов. В рамках ряда теоретических моделей, описывающих электродный процесс, когда замедленной стадией является диффузионный массоперенос, а стадия переноса заряда является очень быстрой, показано, что определяющую роль при этом играет соотношение толщины диффузионного слоя и среднего размера неровностей шероховатой поверхности. Следует отметить, что большинство имеющихся в литературе теоретических моделей в нестационарных системах с шероховатыми электродами развиты именно для обратимых электродных процессов, лимитирующей стадией которых является диффузионный массоперенос [15–17].

Однако зачастую кинетика электродных процессов не является сугубо диффузионной и/или эффект шероховатости не сводится лишь к геометрическому увеличению площади электрохимически активной поверхности. Например, использование шероховатых электродов-датчиков позволяет обеспечить более высокую чувствительность электрохимических сенсоров не только из-за роста площади [18, 19], но и активности поверхности, которая в случае шероховатой оказывается обычно выше из-за роста числа активных центров [20] либо определенных функциональных групп [21]. Особую роль играет такое двойственное влияние шероховатости в кинетике электрокаталитических процессов, поскольку корректная оценка свойств электрокатализатора требует разделения двух эффектов: 1) повышения уровня его активности в той или иной электродной реакции, и 2) экстенсивного роста силы тока за счет увеличения истинной площади поверхности электрода. В противном

случае оценка электрокаталитической активности может приводить к некорректным результатам, поскольку плотность тока после нормировки на истинную площадь поверхности может оказаться неизменной по сравнению с гладким электродом [22]. Поэтому актуальной является задача по выделению сугубо геометрического эффекта шероховатости при изучении электрохимических процессов, протекающих в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, когда сопоставимы скорости кинетической и диффузионной стадий.

Спектр практически значимых электрохимических процессов, протекающих в таком режиме, достаточно широк, и для многих из них выявлено заметное влияние шероховатости на кинетику процесса. Так, морфологически чувствительным является сложный многостадийный процесс катодного восстановления CO_2 , для которого в работах [23, 24] установлено повышение эффективности электрохимического превращения углекислого газа в муравьиную кислоту при увеличении шероховатости электрода. Однако процедура корректного учета геометрической шероховатости для таких процессов с применением нестационарных электрохимических методов (хроноамперо-, хронопотенцио-, хроновольтамперометрии) не разработана, поскольку не решены соответствующие диффузионно-кинетические задачи при различном соотношении константы скорости и коэффициента диффузии, определяющем вклады кинетической и диффузионной стадий в общую скорость электрохимического процесса, протекающего на поверхности шероховатого электрода.

Цель работы: установить влияние шероховатости поверхности электрода на скорость нестационарного электрохимического процесса в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля в потенциостатических условиях поляризации.

Задачи работы:

1. Рассчитать хроноамперограммы электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанной кинетики на идеально гладкой плоской поверхности электрода, а также на поверхности с гармоническими и фрактальными профилями с заданным фактором шероховатости при различном соотношении коэффициента диффузии и константы скорости кинетической стадии.

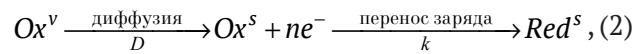
2. Рассчитать функции шероховатости для исследуемых профилей поверхности электрода и

различных соотношений коэффициента диффузии и константы скорости кинетической стадии.

3. Сопоставлением функций шероховатости, полученных для различных профилей поверхности, выявить роль формы неровностей поверхности гармонического или фрактального типа, фактора шероховатости поверхности, а также соотношения вкладов диффузионной и электрохимической стадий, в потенциостатическом токовом транзиенте электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля.

2. Постановка диффузионно-кинетической задачи и метод вычислительного эксперимента

Основной задачей моделирования являлся поиск пространственно-временного концентрационного профиля электрохимически активного диффузанта Ox – участника двухстадийного электродного процесса:



протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на шероховатой ($f_r = \text{const}$) границе раздела электрод/раствор. Стадии нестационарного диффузионного массопереноса и переноса заряда количественно характеризуются определенными значениями коэффициента диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) и константы скорости переноса заряда k ($\text{см}/\text{с}$) соответственно. По соотношению этих параметров, точнее, по значению безразмерного комплексного параметра k^2t/D в случае идеально гладкого плоского электрода можно судить о вкладе той или иной стадии в кинетику процесса. Соответствующая зависимость скорости процесса (1) от времени, выраженная в токовых единицах (хроноамперограмма), для потенциостатических условий электродной поляризации, т. е. при постоянном перенапряжении $\eta = \text{const}$, описывается следующим выражением [25]:

$$i(t)_{\text{flat}} = nFkc^v \cdot \exp(k^2t/D) \cdot \text{erfc}(kt^{1/2}/D^{1/2}). \quad (3)$$

Здесь F – число Фарадея (96485 Кл/моль), c^v – объемная (исходная) концентрация Ox в растворе электролита. В предельном случае, когда константа скорости стадии переноса заряда (и пропорциональный ей ток обмена) очень велика, т. е. параметр $k^2t/D \gg 1$, на второй стадии электродного процесса (2) быстро устанавливается равновесие, поэтому скорость в целом определяется диффузионным массопереносом,

а хроноамперограмма описывается уравнением Коттрелла [25]:

$$i(t)_{\text{Cottrell}} = \frac{nFD^{1/2}c^v}{(\pi t)^{1/2}}. \quad (3a)$$

Напротив, если замедленной является кинетическая стадия, что выполняется при весьма малых значениях параметра $k^2t/D \ll 1$, то скорость электродного процесса не меняется во времени, а определяется заданным значением перенапряжения:

$$i(\eta) = nFk(\eta)c^v. \quad (3b)$$

В настоящей работе рассчитывали хроноамперограммы процесса (2) в широком интервале значений k^2t/D для электродов с шероховатой поверхностью. При этом шероховатую межфазную границу представляли в виде двумерного поверхностного гофра трех различных типов: нефрактального, фрактального и статистически нерегулярного. Нефрактальные поверхностные профили (синусоидальный, пилообразный, трапецидальный, систему одиночных выступов) моделировали различными гармоническими функциями с характеристической длиной волны λ , равной расстоянию между соседними неровностями [13]. Фрактальные поверхностные профили моделировали с использованием диапазонно ограниченной непрерывной модифицированной одномерной функции Вейерштрасса [3, 14, 26, 27]. Статистически нерегулярный профиль поверхности, моделируемый в работе с применением случайной фрактальной функции Вейерштрасса-Мандельброта [14, 28, 29], наиболее точно отражает реальную поверхность твердого электрода. Особенностью как фрактальной, так и статистически нерегулярной поверхностей является дисперсия характеристических длин волн неровностей в диапазоне от минимальной λ_{\min} до максимальной λ_{\max} , присущая подавляющему большинству твердых поверхностей. Методика математического моделирования исследованных профилей поверхностей подробно описана в работах [13, 14].

В качестве модельной электрохимической системы рассматривается раствор электролита с объемной концентрацией диффузанта c^v , подвергающегося электрохимическому превращению по схеме (2) в условиях потенциостатической катодной поляризации. Концентрация диффузанта в таком случае подчиняется дифференциальному уравнению второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (4)$$

с начальным условием

$$c|_{t=0} = c^v \quad (5)$$

и первым граничным условием

$$c|_{z \rightarrow \infty} = c^v. \quad (6)$$

Предполагали, что стадия переноса заряда является необратимой ($\bar{k} \gg \bar{k}$), т. е. окисление *Red* не оказывает влияния на общую скорость процесса. В таком случае справедливо второе граничное условие, записанное в следующей форме:

$$D \frac{\partial c}{\partial \bar{n}}|_S = kc_S, \quad (7)$$

которое представляет собой условие непрерывности потока на межфазной границе (S) и подразумевает равенство скорости переноса заряда $v = kc_S$ и плотности диффузационного потока

$$j(t)|_S = D \frac{\partial c}{\partial \bar{n}}|_S \quad \text{вдоль нормали к поверхности} (\bar{n}).$$

Плотность потока $j(t)|_S$ рассчитывали численным методом конечных элементов [30] на единицу геометрической площади поверхности электрода с использованием программной платформы COMSOL Multiphysics [31–34] для следующих значений параметров процесса: объёмная концентрация диффузанта $c^v = 1$ моль/м³; число электронов $n = 1$; температура 298 К; коэффициент диффузии: 10⁻⁶ см²/с; перенапряжение: -0,1 В; расстояние между соседними неровностями (характеристическая длина волны профиля) шероховатого электрода $\lambda = 10^{-3}$ м. Значение константы скорости переноса заряда варьировали в широком интервале от 10⁻⁸ до 1 см/с. Расчет плотности тока вели по формуле:

$$i(t)_{\text{rough}} = nF j(t)|_S. \quad (8)$$

Анализ влияния морфологической неоднородности поверхности электрода на смешанную кинетику электрохимического процесса (2) проводили с использованием функции шероховатости:

$$\Phi = \frac{i(t)_{\text{rough}}}{i(t)_{\text{flat}}}. \quad (9)$$

Здесь $i(t)_{\text{flat}}$ – плотность тока, рассчитанная по формуле (3), $i(t)_{\text{rough}}$ – плотность тока, найденная

в Comsol Multiphysics численным моделированием. Очевидно, что если $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}}$, то функция шероховатости равна фактору шероховатости f_r , который определяется по формуле (1). Транзиент плотности тока $i(t)_{\text{rough}}$ численно рассчитывали при различном значении размерно-кинетического комплекса:

$$k_D = \frac{k}{D} \lambda, \quad (10)$$

по значению которого можно судить о соотношении вкладов диффузионной и кинетической стадий в скорость брутто-процесса в случае шероховатых электродов. Транзиент функции шероховатости представлен в безразмерных координатах $\varphi - Dt/\lambda^2$, что позволяет определить, во сколько раз в данный момент времени скорость процесса (2) на морфологически неоднородном электроде из-за наличия на нем неровностей, выше по сравнению с идеально гладким плоским электродом. Использование функции шероховатости и безразмерных параметров системы (k_D , Dt/λ^2 , $k^2 t/D$) позволяет оценить роль шероховатости в кинетике электрохимических процессов, протекающих в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, при различном соотношении вкладов стадий диффузионного массопереноса и переноса заряда в общую скорость процесса. Относительный вклад той или иной стадии определяется значением размерно-кинетического

комплекса k_D , при предельных значениях которого реализуется диффузионный ($k_D \gg 1$) либо кинетический ($k_D \ll 1$) контроль. В настоящей работе моделирование проведено в широком интервале значений k_D от 10^{-3} до 10^5 .

На предварительном этапе, на примере идеально гладкого плоского электрода проведена проверка адекватности результатов численного моделирования путем сравнения с известным точным решением, описываемым математической функцией (3), полученной в [25] аналитическим методом интегральных преобразований Лапласа. На рис. 1 представлены логарифмические безразмерные Y, τ -хроноамперограммы (

$$Y = \frac{i}{nFkc^v}, \quad \tau = Dt/\lambda^2$$

) для электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на идеально гладком плоском электроде, полученные по уравнению (3) (сплошные линии), а также рассчитанные методом конечных элементов в программе COMSOL Multiphysics (маркеры). Как и следовало ожидать, расчетные хроноамперограммы, перестроенные в билогарифмических координатах, имеют два линейных участка. Первый участок параллелен оси абсцисс и отвечает замедленной стадии переноса заряда и формуле (3б). Второй участок имеет наклон $d \lg Y / d \lg \tau = -1/2$, что отвечает замедленной стадии диффузии и уравнению Коттрелла (3а). Расчет показал, что результаты, полученные двумя методами: аналитически и численно, – полностью совпадают, что позволяет использовать данный подход для более сложных систем с шероховатой границей раздела электрод/раствор.

3. Результаты и обсуждение

Гармоническая шероховатость. Типичные хронограммы функции шероховатости для электродов, поверхность которых моделируется гармоническими функциями, представлены на рис. 2. Оказалось, что при относительно больших значениях размерно-кинетического комплекса $k_D \geq 1$ кривая совпадает с аналогичной зависимостью, полученной ранее для процессов, контролируемыми стадией нестационарного диффузионного массопереноса [13]. Такая ситуация реализуется при высоких значениях константы скорости стадии переноса заряда и/или низких значениях коэффициента диффузии. Форма хронограммы при этом является достаточно показательной: при значениях безразмерного времени $Dt/\lambda^2 < 10^{-3}$ функция ше-

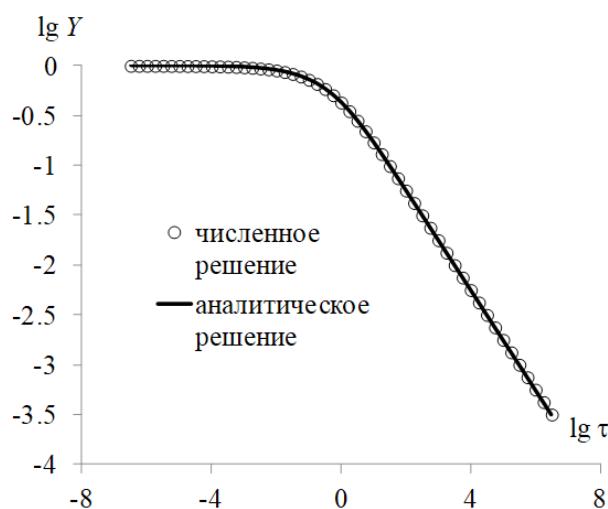


Рис. 1. Хроноамперограммы нестационарного электрохимического процесса (1) на плоском электроде, полученные численным и аналитическим методами для режима смешанного транспортно-кинетического контроля

шероховатости φ равна фактору шероховатости f_r (формула (1)). Это означает, что плотность тока на шероховатом электроде в f_r раз выше, чем на плоском электроде, т. е. $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}} \cdot f_r$, а потому в данном случае для корректной оценки скорости процесса необходима дополнительная нормировка экспериментального значения плотности тока на фактор шероховатости. Если же $Dt/\lambda^2 > 1$, то функция шероховатости равна единице, следовательно, $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}}$, и учет шероховатости не требуется.

В другом предельном случае, когда значение размерно-кинетического комплекса k_D очень мало (кривая 1 на рис. 2), в течение всего периода нестационарных измерений функция шероховатости равна фактору шероховатости. Как и следовало ожидать, если кинетика процесса является сугубо электрохимической ($k_D \ll 1$), плотность тока всегда должна быть нормирована на фактор шероховатости.

Положение и форма хронограмм функции шероховатости при промежуточных значениях размерно-кинетического комплекса k_D , т. е. для смешанно-кинетического режима, зависит от соотношения константы скорости переноса заряда и коэффициента диффузии, следовательно, от вклада той или иной стадии в скорость электрохимического процесса. При увеличении константы скорости k , т. е. при ускорении кинетической стадии на хронограмме функции шероховатости появляется переходная область, положение и протяженность которой зависит от размерно-кинетического комплекса k_D : при его снижении переходная область проявляется, во-первых, при все больших временах, а во-вторых, постепенно уширяется. Данный эффект подтверждается и при анализе аналогичных зависимостей

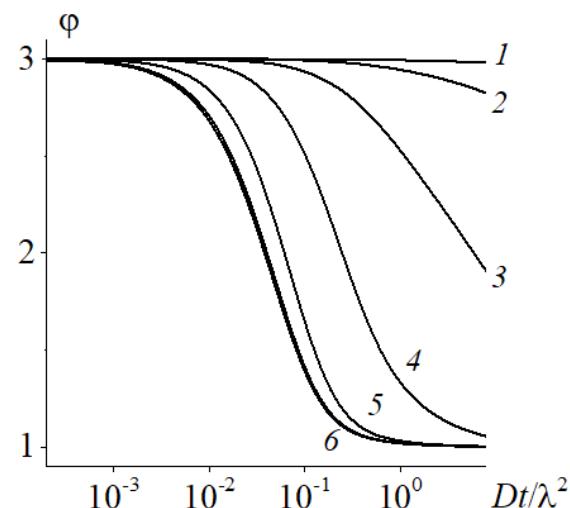


Рис. 2. Хронограммы функции шероховатости для нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на электроде с синусоидальной поверхностью ($f_r = 3$) при различных значениях размерно-кинетического комплекса $k_D = 10^{-5}$ (1), 10^{-4} (2), 10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 10^{-1} (5), ≥ 1 (6)

функции шероховатости от времени, найденных для разных факторов гармонической шероховатости (рис. 3). При этом видно, что чем выше f_r , тем больше значение функции шероховатости при малых временах. В свою очередь, при снижении k_D область постоянства функции шероховатости заметно уширяется.

Поскольку функция шероховатости представляет собой отношение токов на шероховатом и плоском электродах, описанные эффекты находят отражение в форме хроноамперограмм, которые приведены на рис. 4 для различных значений размерно-кинетического комплекса k_D в

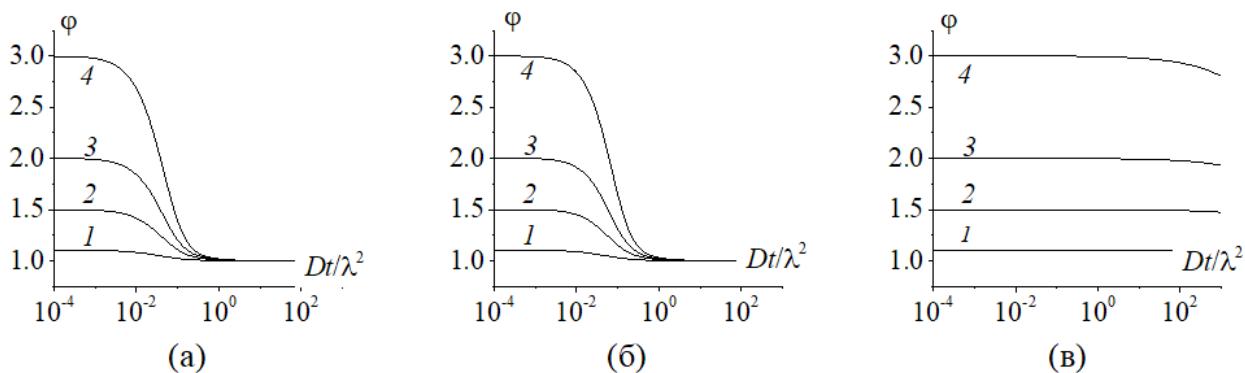


Рис. 3. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для синусоидального профиля поверхности при различных значениях фактора шероховатости $f_r = 1.1$ (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.0 (4) и размерно-кинетического комплекса $k_D = 10^5$ (а), 10 (б), 10^{-5} (в)

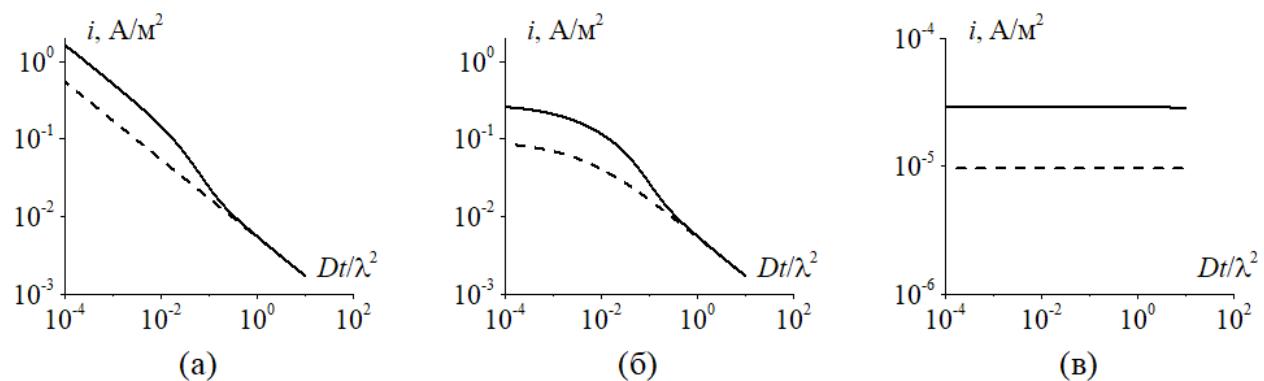


Рис. 4. Хроноамперограммы нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на электроде с синусоидальной поверхностью ($f_r = 3$) при различных значениях размерно-кинетического комплекса $k_D = 10^5$ (а), 10 (б), 10^{-3} (в). Пунктир – хроноамперограммы для идеального гладкого плоского электрода

сравнении с аналогичными кривыми для идеально гладкого плоского электрода.

Видно, что если $k_D \gg 1$ (диффузионная кинетика, рис. 4а), то хроноамперограмма во всем диапазоне времен представляет собой кривую спада тока, частично (при малых и больших временах) спрятывающуюся в двойных логарифмических координатах в наклоном $d \lg i / d \lg t = -1/2$, что отвечает уравнению Коттрелла (3а). При этом в области малых времен токи на шероховатом электроде в f_r раз выше, чем на плоском, а при больших временах кривые для обоих электродов, напротив, совпадают.

Если же $k_D \ll 1$ (электрохимическая кинетика, рис. 4в), то практически во всем интервале времен процесс протекает в режиме кинетического контроля, поэтому плотность тока принимает постоянное значение, отвечающее заданному перенапряжению. При этом отношение токов на шероховатом и плоском электродах равно фактору шероховатости в течение всего периода нестационарных измерений.

В промежуточной области значений размерно-кинетического комплекса k_D хроноамперограмма принимает наиболее сложный и нетривиальный вид. При малых временах хроноамперограммы как на шероховатом, так и на плоском электродах являются нелинейными в двойных логарифмических координатах, поскольку реализуется режим смешанного транспортно-кинетического контроля. Участок относительного постоянства i , когда вклад стадии переноса заряда в кинетику процесса достаточно велик, сменяется спадом тока, вызванным нарастанием концентрационной поляризации. Отношение токов на шероховатом и плоском электродах в данном

временном интервале равно фактору шероховатости. Со временем билогарифмические кривые шероховатого и плоского электродов постепенно сходятся, поскольку вклад кинетической стадии снижается. При больших временах обе хроноамперограммы совпадают и линеаризуются в соответствии с уравнением Коттрелла (3а): контроль полностью переходит к стадии диффузионного массопереноса.

Таким образом, при изучении кинетики процессов, характеризующихся сопоставимыми скоростями диффузионной и кинетической стадий на твердых шероховатых электродах, нужно принимать во внимание сложное, нелинейное и нестационарное влияние шероховатости электрода на плотность тока, регистрируемого в ходе эксперимента. Как следствие, процедура нормировки на фактор шероховатости не всегда сводится к простому делению на фактор шероховатости, а при определенных условиях вообще не является необходимой. Корректный учет эффекта шероховатости в таких случаях требует предварительной оценки значения k_D , а значит, тока обмена, коэффициента диффузии и среднего размера неровностей.

Потенциостатический отклик шероховатого электрода, на поверхности которого протекает процесс (2), может быть интерпретирован с привлечением данных о распределении концентрации вблизи шероховатой границы раздела электрод/раствор. На рис. 5 и 6 показаны концентрационные профили электроактивного диффузанта Ox , рассчитанные для значения размерно-кинетического комплекса $k_D = 10$ в интервале времен t от 30 до 10^4 с, т. е. в широком диапазоне значений комплексного диффузион-

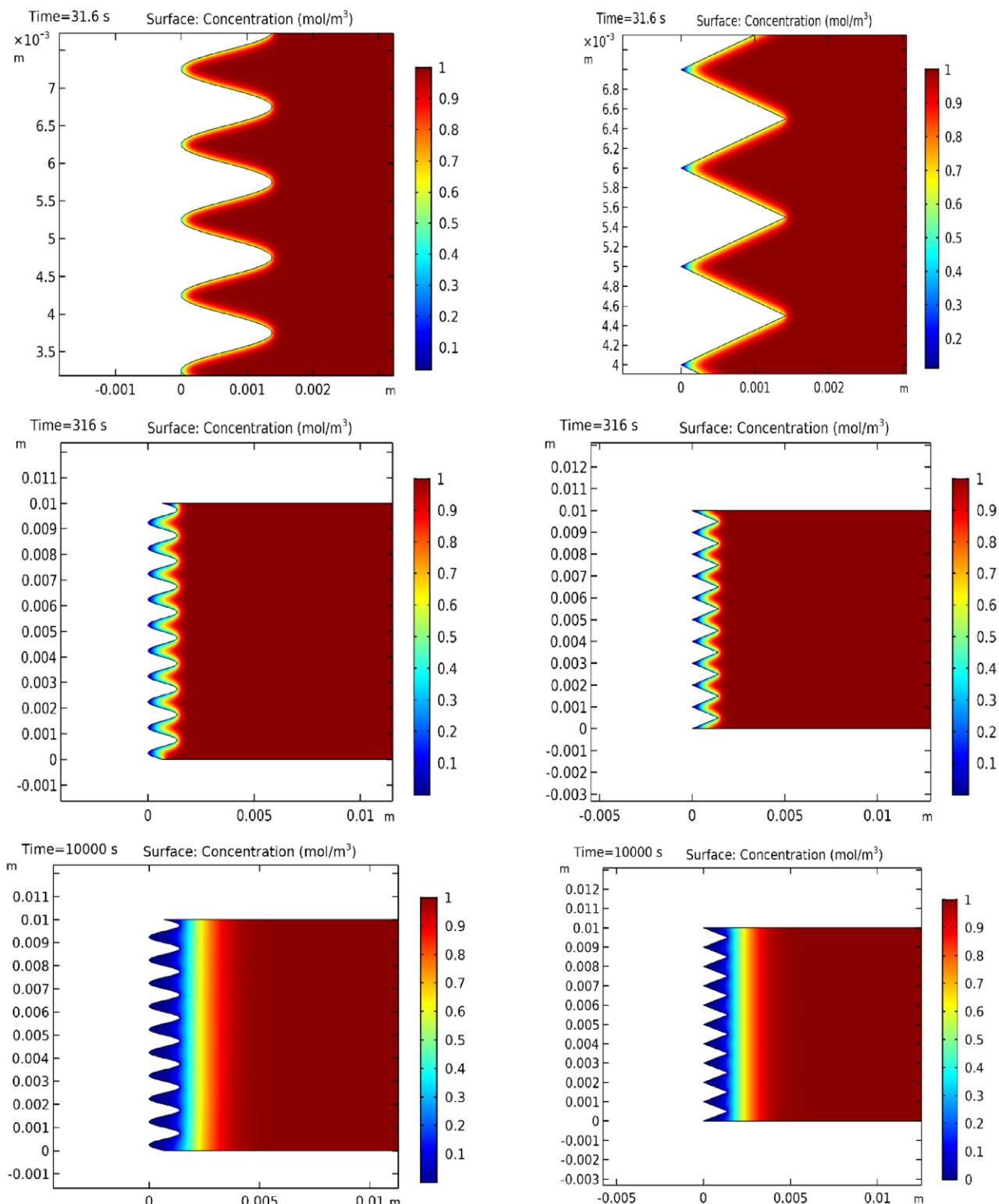


Рис. 5. Концентрационное поле диффузанта, формирующееся вблизи синусоидальной и пилообразной поверхности ($f_r = 3$) в ходе нестационарного потенциостатического процесса в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля при различных временах. Размерно-кинетический комплекс $k_D = 10$

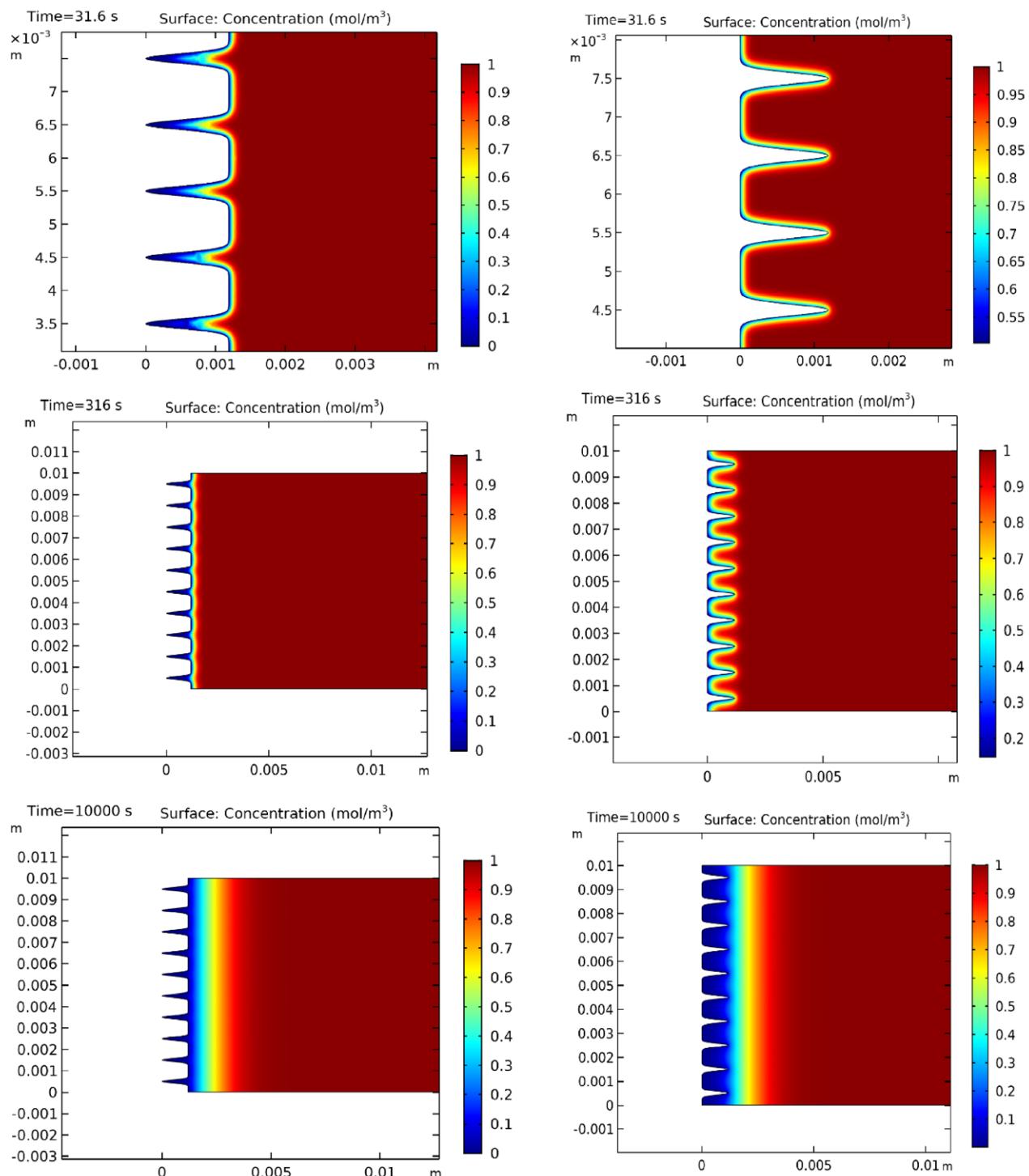


Рис. 6. Концентрационное поле диффузанта, формирующееся вблизи одиночных выступов и трапецидальной поверхности ($f_r = 3$) в ходе нестационарного потенциостатического процесса в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля при различных временах. Размерно-кинетический комплекс $k_D = 10$

но-кинетического параметра $k^2 t / D$ от 0.3 до 10². Видно, что только при малых временах диффузионный фронт полностью повторяет профиль поверхности, а со временем чувствительность к неровностям нивелируется, а диффузионный фронт сглаживается. Как следствие, лишь при $k^2 t / D < 1$ плотность диффузионного потока, а значит, и плотность тока, должны быть нормированы на фактор шероховатости. Очевидно, что такая ситуация может быть реализована и в достаточно широком интервале времен, но только если константа скорости переноса заряда настолько мала, что электродный процесс (2) практически полностью контролируется электрохимической стадией, как и наблюдается на рис. 4в.

Сравнительный анализ показал, что различие транзиентов функций шероховатости разных гармонических типа является достаточно заметным (рис. 7), хотя и снижается с уменьшением размерно-кинетического комплекса k_D . При $k_D \ll 1$ хронограммы совпадают, что свидетельствует о том, что в условиях сугубо электрохимического контроля определяющую роль играет не форма микронеровностей, а макрогоиметрическая величина – фактор шероховатости. Учитывая, что реальный профиль поверхности твердого электрода обычно представляет собой набор гармоник различного размера и формы, было проведено моделирование эффекта шероховатости с применением фрактальной и статистически нерегулярной функций. Дело в том, что их использование позволяет максимально реалистично описать морфологию границы раздела электрод/раствор [14], поскольку профили, построенные по данным математическим функциям, представляют собой комбинацию различных

неровностей, средний латеральный размер которых лежит в заданном интервале от λ_{\min} до λ_{\max} .

Фрактальная и статистически нерегулярная шероховатость. На рис. 8 показаны хронограммы функции шероховатости для нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на модельных поверхностях, заданных фрактальной функцией Вейерштрасса и статистически шероховатой функцией Вейерштрасса–Мальденброта. Как и в случае процесса на поверхностях гармонического типа, при относительно малых значениях k_D на кривых спада тока формируется горизонтальный участок, в пределах которого функция $\varphi = f_r$. Протяжённость данного участка растёт с уменьшением k_D , т. е. при уменьшении константы скорости стадии переноса заряда и/или увеличении коэффициента диффузии.

Отличительной особенностью хронограмм функций шероховатости для фрактальной и статистически нерегулярной поверхности является значительное уширение переходной области по сравнению с шероховатыми электродами с поверхностью гармонического типа. Данный эффект, по-видимому, обусловлен наличием на поверхности неровностей различного размера. Действительно, среднее расстояние между соседними неровностями в случае как фрактальной, так и статистически нерегулярной поверхности лежит в интервале $\lambda_{\min} < \lambda < \lambda_{\max}$ [14], в то время как гармонические профили характеризуются отсутствием распределения неровностей по их размеру ($\lambda = \text{const}$).

Данный эффект можно объяснить, анализируя концентрационные профили электрохимически активного диффузанта вблизи фракталь-

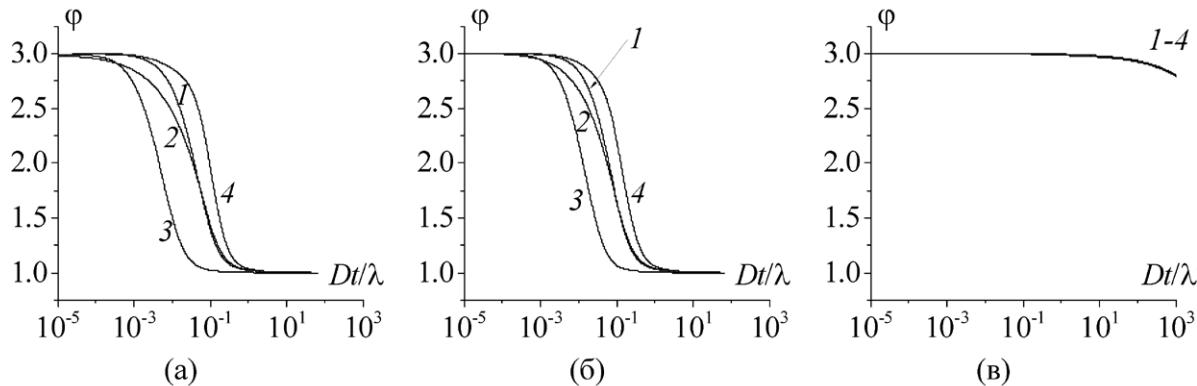


Рис. 7. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для различных гармонических профилей поверхности: синусоидального (1), пилообразного (2), трапецидального (3), системы одиночных выступов (4) с фактором шероховатости $f_r = 3$ для значений размерно-кинетического комплекса $k_D = 10^5$ (а), 10 (б), 10^{-5} (в)

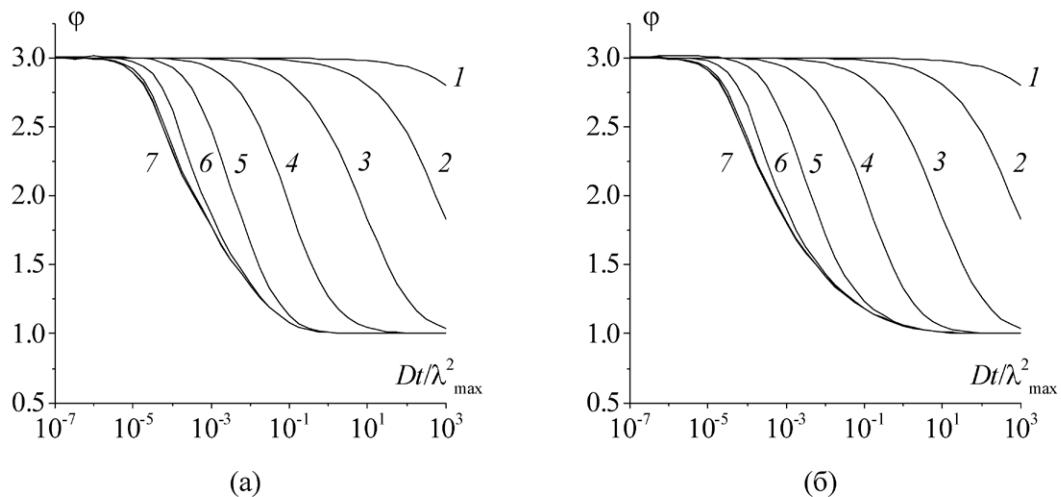


Рис. 8. Транзиенты функции шероховатости ($f_r = 3.0$), рассчитанные для фрактальной (а) и статистически нерегулярной (б) поверхности при различных значениях размерно-кинетического комплекса $k_D = 10^{-3}$ (1), 10^{-2} (2), 10^{-1} (3), 1 (4), 10^1 (5), 10^2 (6), $\geq 10^3$ (7)

ной и статистически нерегулярной поверхности электрода, рассчитанные для $k_D = 10$ в интервале времен t от 0.5 до $5 \cdot 10^4$ с, т. е. в широком диапазоне значений диффузионно-кинетического параметра $k^2 t / D$ (рис. 9). Видно, что при малых временах диффузионный фронт полностью повторяет профиль поверхности с минимальной длиной волны (λ_{\min}). Однако со временем чувствительность к таким неровностям снижается, в связи с чем диффузионный фронт постепенно сглаживается, принимая форму более длинноволновой гармоники, пока в определенный момент не совпадет по форме с профилем с максимальной длиной волны (λ_{\max}), после чего достаточно быстро становится плоским.

Описанные изменения формы диффузионного фронта приводят к постепенному снижению его площади, а следовательно, потока и функции шероховатости во времени. В отличие от λ , полученных для поверхностей, заданных гармоническими функциями, переходный участок в случае профилей Вейерштрасса и Вейерштрасса–Мандельброта характеризуется значительным уширением не только при низких k_D , отвечающих сугубо электрохимической кинетике процесса (2), но и при значениях размерно-кинетического комплекса, справедливых для диффузионного контроля. Кроме того, снижение константы скорости стадии переноса заряда приводит к существенному смещению переходного участка в область больших времен.

Таким образом, эффект шероховатости в кинетике электрохимических процессов, для кото-

рых характерен смешанный транспортно-кинетический контроль, оказывается намного более сложным, нежели в случаях сугубо диффузионной или электрохимической кинетики. Характеристическим критерием для корректной оценки влияния шероховатости на кинетику таких процессов является, прежде всего, размерно-кинетический комплекс $k_D = \frac{k}{D} \lambda$. Наиболее простым является учет эффекта шероховатости, когда $k_D \ll 1$, т. е. стадия переноса заряда является лимитирующей. В таком случае плотность тока обязательно должна быть нормирована на фактор шероховатости поверхности электрода. В случае же, если электрохимическая стадия и стадия диффузионного массопереноса протекают с сопоставимыми скоростями ($k_D \geq 1$), либо диффузия замедлена по сравнению с переносом заряда ($k_D \gg 1$), учет шероховатости сводится к делению плотности тока на фактор шероховатости только при весьма малых временах, иначе требуется оценка функции шероховатости в данный момент времени.

4. Заключение

1. Методом численного конечно-элементного моделирования рассчитаны концентрационные профили электроактивного диффузанта и получены хроноамперограммы электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на шероховатых поверхностях, описываемых различными гармоническими и фрактальны-

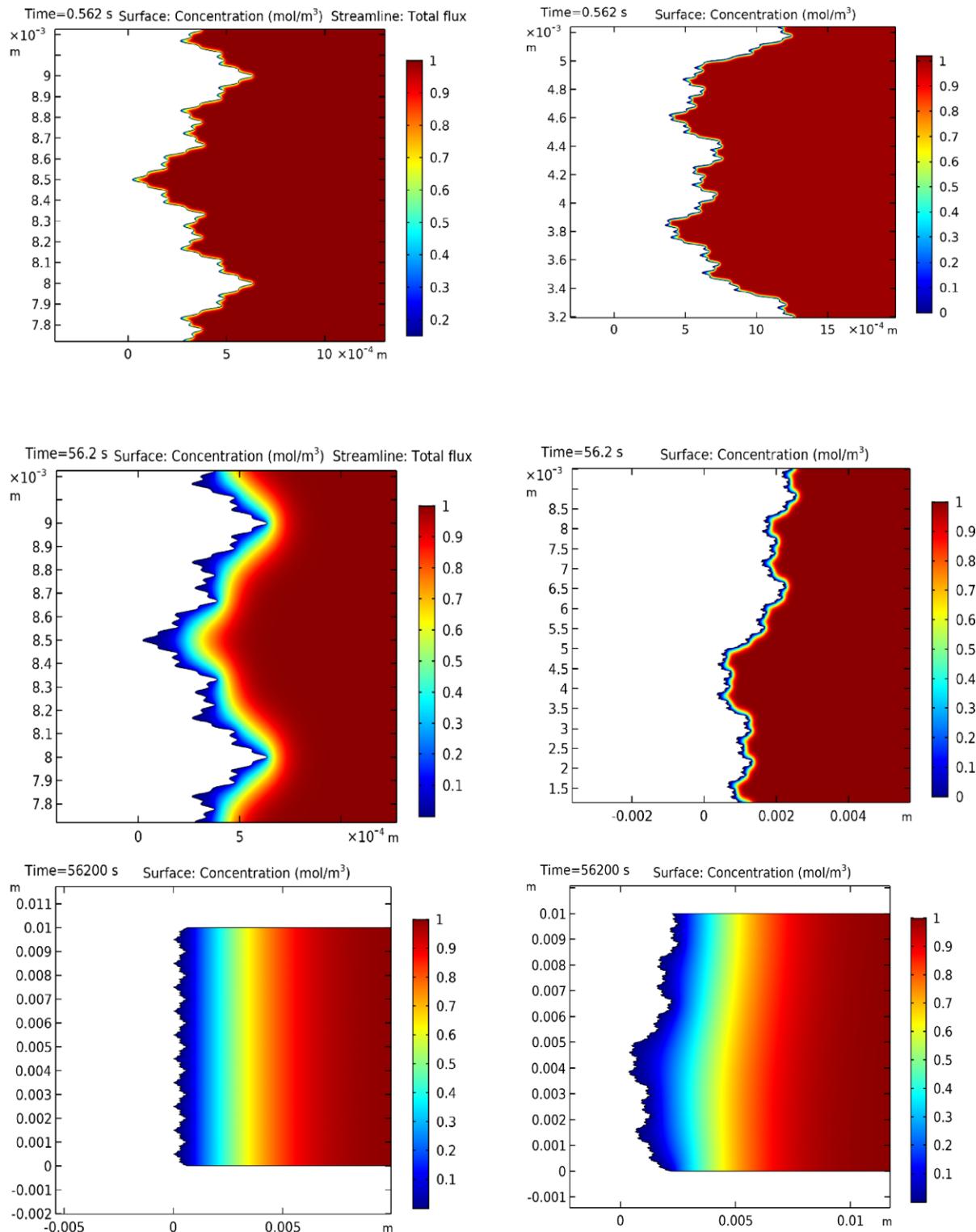


Рис. 9. Концентрационное поле диффузанта, формирующееся вблизи фрактальной и статистически шероховатой поверхности ($f_r = 3$) в ходе нестационарного потенциостатического процесса в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля при различных временах. Размерно-кинетический комплекс $k_D = 10$

ми функциями с заданным фактором шероховатости при различном соотношении константах скорости кинетической стадии электрохимического процесса.

2. Форма хроноамперограммы электрохимического процесса в смешанном диффузионно-кинетическом режиме зависит как от характеристик шероховатой поверхности (фактор шероховатости, средний размер неровностей), так и от соотношения константы скорости стадии переноса заряда и коэффициента диффузии. При малых временах скорость брутто-процесса равна скорости переноса заряда при данном потенциале. При больших временах хроноамперограмма совпадает с кривой диффузионно-контролируемого процесса, что объясняется переходом от кинетического к диффузионному режиму электрохимического процесса.

3. Влияние шероховатости проявляется только при относительно малых временах процесса, причем если толщина диффузионного слоя намного меньше размера неровностей, то отношение скоростей процесса на шероховатом и идеально гладком электродах равно фактору шероховатости. При больших временах диффузионный фронт сглаживается настолько, что учитывать шероховатость в расчетах скорости процесса нет необходимости. В промежуточном интервале времен влияние шероховатости на скорость процесса является нелинейным. При снижении константы скорости, т.е. замедлении кинетической стадии переходная область проявляется при все больших временах и постепенно уширяется, при этом почти не зависит от формы неровности. Как следствие, в данных условиях учет эффекта шероховатости является обязательным и сводится к нормировке плотности тока на фактор шероховатости.

Заявленный вклад авторов

Вдовенков Ф. А. – проведение вычислительного эксперимента. Колосов А. Н. – проведение вычислительного эксперимента, написание текста. Кузьменко Г. А. – проведение вычислительного эксперимента. Козадеров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Wang F., Zeng P., Wang Y., Ren X., Xiao H., Zhu W. High-speed and high-quality TSV filling with the direct ultrasonic agitation for copper electrodeposition. *Microelectronic Engineering*. 2017;180: 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.05.052>
2. Beica R., Siblerud P., Erickson D. Advanced TSV copper electrodeposition for 3D interconnect applications. *IMAPSource Proceedings* 2010(DPC): 774–802. <https://doi.org/10.4071/2010DPC-tp13>
3. Козадеров О. А. Эффект шероховатости поверхности в кинетике гетерогенных процессов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 6–21. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19.171>
4. McNaught A. D., Wilkinson A. *Compendium of chemical terminology*. The Gold Book, Second Edition. New York: Blackwell Science; 1997. 464 p.
5. Aslyamov T. Properties of electrolyte near rough electrodes: capacity and impedance. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022;35: 101104. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101104>
6. Koklu A., Sabuncu A., Beskok A. Rough gold electrodes for decreasing impedance at the electrolyte/electrode interface. *Electrochimica Acta*. 2016;205(2): 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.048>
7. Song F., Ma J., Wang G., Zhang R., Li J., Fan J. Novel rough nanorods NiO-(NiFeCo)O as positive electrode of high-performance asymmetric supercapacitors assembled with SiO₂/rGO negative electrode. *Energy*. 2025;326: 136360. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.136360>
8. Sovík J., Knap V., Obertova V., Pastorek F., Florková Z., Hadzima B. Assessment of the effect of surface roughness on electrochemical characteristics of AZ80 magnesium alloy treated by PEO. *Transportation Research Procedia*. 2023;74(6): 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2023.11.169>
9. Chi G., Yi D., Liu H. Effect of roughness on electrochemical and pitting corrosion of Ti-6Al-4V alloy in 12 wt.% HCl solution at 35 °C. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(2): 1162–1174. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.044>
10. Wang M. Influence of surface roughness on the anticorrosion performance of plasma sprayed amorphous coating and its electrochemical evaluation. *International Journal of Electrochemical Science*. 2023;18(11): 100326. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100326>
11. Tang Y. Investigation of influence of surface roughness on pitting corrosion of duplex stainless steel 2205 using various electrochemical techniques. *International Journal of Electrochemical Science*. 2019;14(7): 6790–6813. <https://doi.org/10.20964/2019.07.51>
12. Козадеров О. А., Введенский А. В. Диффузионно-контролируемый потенциостатический процесс селективного растворения сплава с шероховатой поверхностью: конечно-элементное моделирование. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 32–41. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21490888>
13. Козадеров О. А., Введенский А. В. Хроноамперо- и хронопотенциометрия на электродах с микрошероховатой поверхностью. Теоретическая модель. *Защита металлов*. 2005;41(3): 234–243. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9142249>

14. Козадеров О. А., Кузьменко Г. А., Вдовенков Ф. А. Теоретическая модель вольтамперометрии селективного растворения сплава с учетом эффектов равновесной твердофазной адсорбции и шероховатости поверхности. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024;24(5): 753–764. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12514>
15. Menshykau D., Streeter I., Compton R. Influence of electrode roughness on cyclic voltammetry. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(37): 14428–14438. <https://doi.org/10.1021/jp8047423>
16. Parveen, Kant R. General theory for pulse voltammetric techniques at rough electrodes: multistep reversible charge transfer mechanism. *Electrochimica Acta*. 2016;220: 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.061>
17. Parveen, Kant R. General theory for pulse voltammetric techniques on rough and finite fractal electrodes for reversible redox system with unequal diffusivities. *Electrochimica Acta*. 2016;194: 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.039>
18. Gamero M., Pariente F., Lorenzo E., Alonso C. Nanostructured rough gold electrodes for the development of lactate oxidase-based biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*. 2010;25: 2038–2044. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.01.032>
19. García Mendiola T., Gamero M., Campuzano S., ... Lorenzo E. Nanostructured rough gold electrodes as platforms to enhance the sensitivity of electrochemical genosensors. *Analytica chimica Acta*. 2013;788C: 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.06.009>
20. Pei Y., Hu M., Xia Y., Huang W., Li Z., Chen S. Electrochemical preparation of Pt nanoparticles modified nanoporous gold electrode with highly rough surface for efficient determination of hydrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;304: 127416. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127416>
21. Leuua P., Priyadarshani D., Tripathi A. K., Neergat M. What decides the kinetics of V^{2+}/V^{3+} and VO^{2+}/VO_2^+ redox reactions – Surface functional groups or roughness? *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;878: 114590. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114590>
22. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Antón J., Pérez-Herranz V. Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits. *Fuel and Energy Abstracts*. 2011;36(16): 9428–9438. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.047>
23. Qin B., Wang H., Peng F., Yu H., Cao Y. Effect of the surface roughness of copper substrate on three-dimensional tin electrode for electrochemical reduction of CO_2 into $HCOOH$. *Journal of CO_2 Utilization*. 2017;21: 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.012>
24. Wang Y., Zhou J., Lv W., Fang H., Wang W. Electrochemical reduction of CO_2 to formate catalyzed by electroplated tin coating on copper foam. *Applied Surface Science*. 2015;362: 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.255>
25. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М. : Мир; 1974. 552 с.
26. Кутателадзе С. С. *Основы функционального анализа*. Новосибирск: изд-во Ин-та математики; 2000. 336 с.
27. Потапов А. А. *Фракталы в радиофизике и радиолокации: топология выборки*. М.: Университетская книга; 2005. 848 с.
28. Berry M. V., Lewis Z. V. On the Weierstrass–Mandelbrot fractal function. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 1980;370(1743): 459–484. <https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0044>
29. Lin N., Lee H. P., Lim S. P., Lee K. S. Wave scattering from fractal surfaces. *Journal of Modern Optics*. 1995;42(1): 225–241. <https://doi.org/10.1080/09500349514550181>
30. Галлагер Р. *Метод конечных элементов: основы*. М.: Мир; 1984. 428 с.
31. Трухан С. Н., Деревщиков В. С. *Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии*. Новосибирск: НИИГУ; 2012. 75 с.
32. Егоров В. И. *Применение ЭВМ для решения задач*. СПб: СПб ГУ ИТМО; 2006. 77 с.
33. Вознесенский А. С. *Компьютерные методы в научных исследованиях*. М.: МГТУ; 2010. [Ч. 2]. 107 с.
34. Красников Г. Е., Нагорнов О. В., Старостин Н. В. *Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics*. М.: НИЯУ МИФИ; 2012. 184 с.

Информация об авторах

Вдовенков Фрол Александрович, аспирант, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-4737-9218>
f.vdovenkov@gmail.com

Колосов Алексей Николаевич, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-7622-4830>
kolosov54aleksei@gmail.com

Кузьменко Григорий Анатольевич, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-7854-0960>
kuzmyenko.chemistry.physics@mail.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, в. н. с. Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.