



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

Поступила в редакцию 14.05.2020

Принята к публикации 15.06.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.653:543.552

Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде

© 2020 Е. В. Бедова, Д. И. Колганова, О. А. Козадеров✉

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Исследована роль эффекта морфологической неоднородности поверхности электрода в вольтамперометрическом отклике необратимого электрохимического процесса, протекающего в смешанно-кинетическом режиме. Разработан алгоритм численного моделирования электродной реакции, включающей последовательные стадии необратимого переноса заряда и диффузионного массопереноса, с применением метода конечных элементов в компьютерном пакете Comsol Multiphysics. Численным решением диффузионно-кинетической задачи получены поляризационные кривые необратимого электрохимического процесса на электродах с шероховатой поверхностью, формируемой неровностями различного геометрического типа (синусоидальная поверхность, поверхность с выступами, трапециевидная поверхность, пилообразная поверхность и «случайная» поверхность). Установлены условия использования вольтамперометрического метода изучения кинетики электрохимических процессов, при которых необходимо учитывать шероховатость электрода. Найдено, что при относительно больших скоростях сканирования потенциала вольтамперометрический максимум на поляризационной кривой формируется в условиях весьма малой толщины диффузионного слоя, который повторяет профиль шероховатой поверхности, поэтому сила тока пика пропорциональна фактору шероховатости. Если же скорость сканирования относительно мала, то к моменту достижения пика на вольтамперограмме фронт диффузии полностью сглаживается, и шероховатость поверхности электрода уже не влияет на ток максимума. При этом форма неровностей, ответственных за шероховатость, не оказывает заметного влияния на вольтамперометрический отклик необратимого электрохимического процесса.

Ключевые слова: вольтамперометрия, необратимый процесс, диффузия, шероховатость.

Для цитирования: Бедова Е. В., Колганова Д. И., Козадеров О. А. Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 211–218. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

1. Введение

Вольтамперометрия является одним из самых информативных нестационарных методов изучения кинетики и механизма электрохимических процессов [1–5]. При этом теоретическая база этого метода развита, в основном, для идеально гладких плоских электродов, в то время как подавляющее большинство электрохимических процессов протекают на поверхности твердых электродов, характеризующихся заметной геометрической неоднородностью. Эффект шеро-

ховатости в значении вольтамперометрического отклика изучен ранее для диффузионно-контролируемого электродного процесса [6–10], при этом стадия переноса заряда рассматривалась обратимой или квазиобратимой. В то же время электрохимический процесс, будучи осложнен нестационарным диффузионным массопереносом, зачастую является необратимым [1, 11–17]. Решение соответствующей диффузионно-кинетической задачи может быть получено компьютерным моделированием электродного процесса на поверхности твердого электрода с различной степенью геометрической неоднородности.

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Цель работы: количественно описать эффект морфологической неоднородности поверхности электрода в вольтамперометрическом отклике необратимого электрохимического процесса.

Задачи работы:

1. Расчет вольтамперограмм необратимого электрохимического процесса на электродах с шероховатой поверхностью, формируемой неровностями различного гармонического типа (синусоидальная поверхность, поверхность с выступами, трапециевидная поверхность, пилообразная поверхность и «случайная» поверхность).

2. Установление роли скорости сканирования потенциала, фактора шероховатости и геометрической формы неровности в значении критерияльных параметров вольтамперометрического сигнала необратимого электрохимического процесса – тока и перенапряжения максимума.

2. Постановка задачи

Рассмотрим процесс электрохимического превращения, описываемое уравнением реакции первого порядка:



в котором n – число электронов, \vec{k} и \bar{k} – гетерогенные константы скорости анодной и катодной реакции соответственно, зависящие от электродного потенциала E (перенапряжения η) [20]. Предположим, что $\vec{k} \gg \bar{k}$, т. е. обратным превращением Ox в Red будем пренебрегать. Это допущение справедливо при достаточно высоких перенапряжениях, в несколько раз превосходящих величину $RT/F \approx 25$ мВ (R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея), либо в случаях, когда окисленная форма вещества Ox является нерастворимой или обладает очень высокой диффузионной подвижностью в растворе.

Предположим, что электрохимически активное вещество Red доставляется к электроду путем полубесконечной диффузии, и пространственно-временной профиль его концентрации с описывается уравнением второго закона Фика [4]. Для идеально гладкой плоской поверхности диффузионная задача будет одномерной:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (2)$$

Здесь D – коэффициент объемной диффузии, t – время; координатная ось z направлена в глубину раствора перпендикулярно плоскости электрода. В качестве модельных поверхностей будем рассматривать профили гофрированного типа

(рис. 1) с расстоянием между соседними неровностями λ , высотой неровности ε и фактором шероховатости $f_r = S/S_g$, равным отношению истинной S и геометрической S_g площади электрода. В таком случае для расчета концентрационного профиля необходимо решать двумерное дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (3)$$

Координатная ось x направлена перпендикулярно оси z .

В момент включения поляризации ($t=0$) концентрация вещества Red во всех точках раствора одинакова и равна ее объемному значению (начальное условие диффузионно-кинетической задачи):

$$c|_{t=0} = c^0. \quad (4)$$

Согласно первому граничному условию при удалении от поверхности электрода концентрация вещества Red приближается к значению c^0 :

$$c|_{z \rightarrow \infty} = c^0. \quad (5)$$

Второе граничное условие связывает диффузионный поток вещества к поверхности электрода вдоль вектора нормали \vec{n} и скорость его расходования в ходе электродной реакции:

$$D \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \Big|_s = \vec{k} c. \quad (6)$$

Константа скорости \vec{k} экспоненциально зависит от перенапряжения $\eta = Vt$, которое в потенциодинамическом режиме поляризации линейно меняется во времени со скоростью, равной скорости сканирования потенциала $V = dE/dt$:

$$\vec{k} = \frac{i^0}{nFc^0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} Vt\right). \quad (7)$$

Здесь i^0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса заряда.

Вольтамперограмму процесса рассчитывали как зависимость плотности тока i от перенапряжения η , принимая во внимание следующее соотношение:

$$I = nFD \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \Big|_s. \quad (8)$$

Графически потенциодинамические кривые представляли в безразмерных H, Y -координатах, где $H = nF\eta/RT$ (безразмерное перенапряжение) и $Y = I\lambda/nFc^0DS_g$ (безразмерная сила тока).

Систему уравнений (1)–(8) решали численно методом конечных элементов в программе

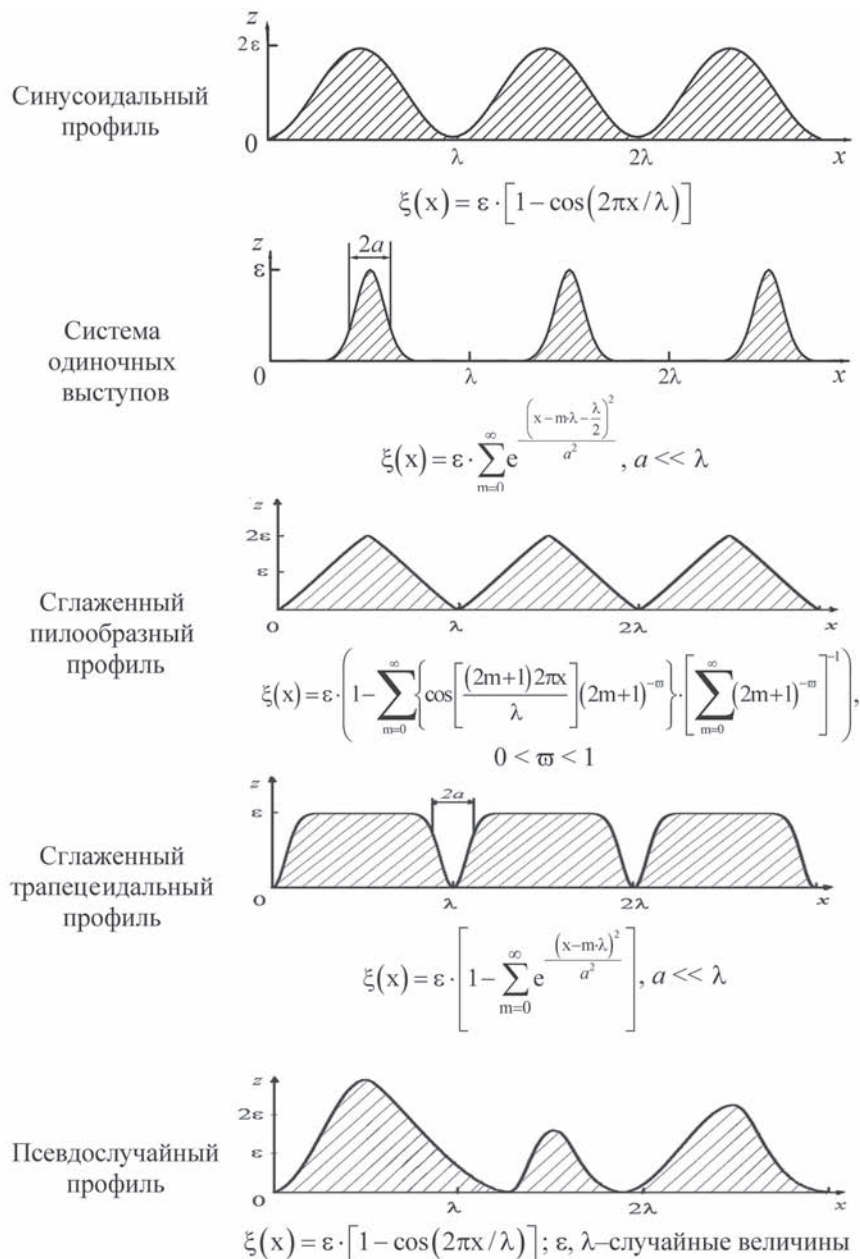


Рис. 1. Геометрические профили, моделирующие шероховатую поверхность электрода

Comsol Multiphysics [18, 19] при разных значениях безразмерной скорости сканирования потенциала $v = \frac{nF\lambda^2}{RTD} V$. В табл. 1 приведены значения входных расчетных параметров, которые выбирали так, чтобы они отвечали необратимому протеканию стадии переноса заряда на электроде, осложненному нестационарным диффузионным массопереносом *Red* в растворе электролита.

Для проверки адекватности выбора значений входных параметров, а также численного решения в целом на первом этапе работы сравнили

результаты, полученные в Comsol Multiphysics для идеально гладкого электрода с плоской поверхностью (рис. 2а), с аналитическим решением, известным из литературы [19]. Оказалось, что высота пика Y_{\max} на расчетных кривых пропорциональна корню квадратному из безразмерной скорости сканирования $v^{1/2}$ (рис. 2б). В логарифмических $H, \lg v$ -координатах линейно увеличивается и перенапряжение максимума $H_{\max} = nF\eta_{\max}/RT$. При этом результаты численного и аналитического решений полностью совпали, что позволило использовать разработанный алгоритм применительно к шероховатой поверхности электрода.

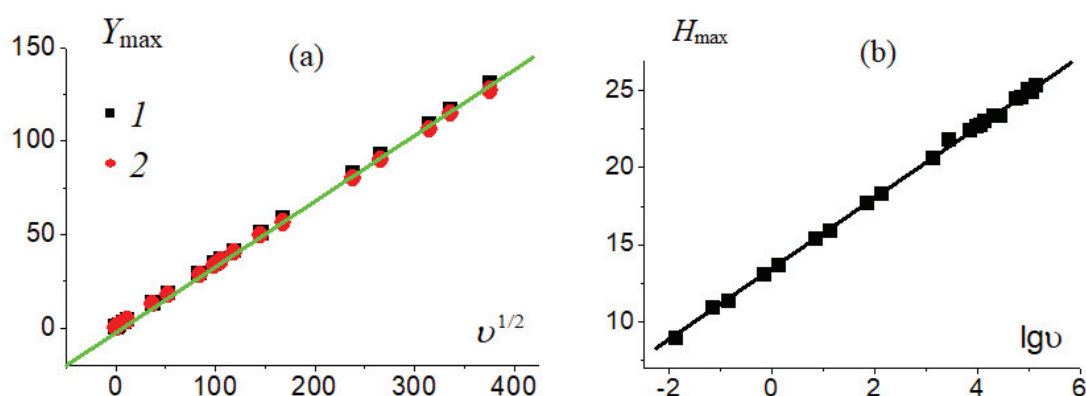


Рис. 2. Критериальные зависимости плотности тока (а) и перенапряжения (б) максимума вольтамперограммы необратимого электрохимического процесса, найденные по результатам аналитического (1) и численного (2) решений диффузионно-кинетической задачи и представленные в безразмерных координатах

Таблица 1. Значения параметров численного расчета

Параметр	Значение
Объемная концентрация диффузанта c^0	1 моль/м ³
Плотность тока обмена i^0	10 ⁻³ А/м ²
Число электронов n	1
Коэффициент переноса заряда α	0.5
Число Фарадея F	96485 Кл/моль
Универсальная газовая постоянная R	8.314 Дж/К·моль
Температура T	298 К
Коэффициент диффузии D	10 ⁻⁹ м ² /с
Фактор шероховатости f_r	1 ÷ 5
Расстояние между соседними неровностями λ	0.5 мкм
Скорость сканирования потенциала V	10 ⁻⁴ ÷ 10 ³ В/с

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, рассчитанные для двух значений безразмерных скоростей сканирования потенциала v , которые различаются в 10⁷ раз. Как и на идеально гладком электроде, представленные кривые обладают характерным максимумом безразмерной плотности тока Y . При этом если скорость сканирования относительно мала, то высота максимума не зависит от фактора шероховатости (рис. 3а). При большой скорости сканирования, напротив, выявляется четкая зависимость высоты пика от f_r (рис. 3б).

Наблюдаемое различие в потенциодинамическом поведении рассматриваемой системы можно объяснить, анализируя концентрацион-

ное поле диффузанта вблизи электрода (рис. 4). При медленном сканировании потенциала к моменту достижения пика тока фронт диффузии успевает распространиться достаточно глубоко в раствор, приобретая плоскую форму. Высота неровностей электрода оказывается намного меньше толщины сформировавшегося диффузионного слоя. Как следствие, фактор шероховатости поверхности не влияет на силу тока (рис. 4а). Если же скорость сканирования велика, то по достижении пикового значения тока фронт диффузии распространяется в глубь раствора на весьма незначительное расстояние. В таком случае фронт диффузии повторяет профиль шероховатой поверхности, а высота неровностей значительно больше толщины диффузионного слоя (рис. 4б). Именно поэтому диффузионный поток электрохимически активного вещества, скорость электрохимической реакции и сила тока пропорциональны фактору шероховатости.

Рассмотрим зависимости силы тока максимума и перенапряжения максимума вольтамперограммы от скорости сканирования, построенные в критериальных для вольтамперометрии $Y_{max} \cdot v^{1/2}$ - и $H_{max} \cdot \lg v$ -координатах (рис. 5). Видно, что при $v < 1$ расчетные кривые совпадают, в то время как при $v > 2$ наблюдается их расхождение. Анализ показывает, что при $v \gg 1$ критериальные $Y_{max} \cdot v^{1/2}$ -зависимости линейризуются и экстраполируются в начало координат. В свою очередь перенапряжение максимума H_{max} линейно зависит от логарифма скорости сканирования во всем интервале значений v только в случае идеально гладкой плоской поверхности электрода. Если процесс протекает на шероховатой поверхности, то зависимость H_{max} от $\lg v$ линейна лишь

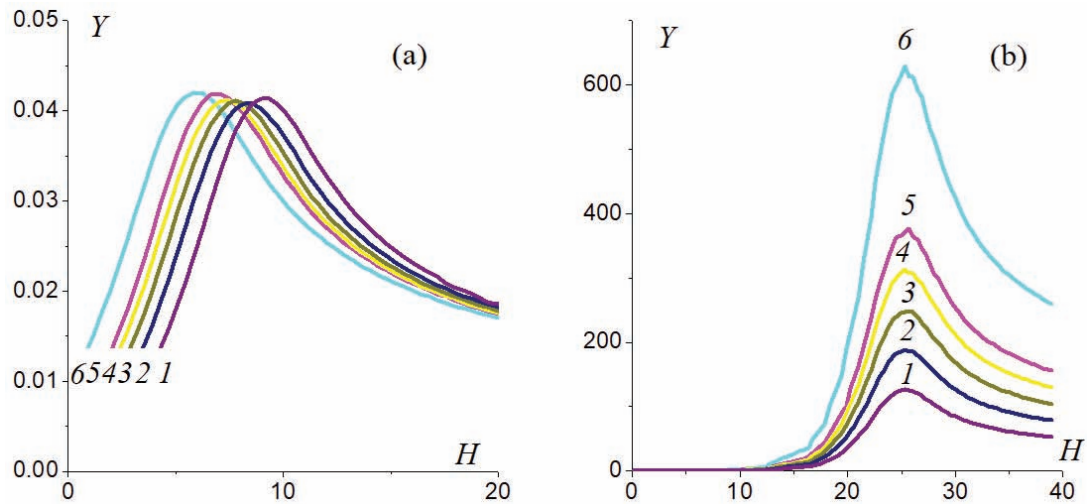


Рис. 3. Вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, протекающего на поверхности электрода с фактором шероховатости $f_r = 1$ (1), 1.5 (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5), 5 (6), рассчитанные для гофрированного электрода с синусоидальной формой микронеровностей при безразмерной скорости сканирования потенциала $\nu = 0.0141$ (а) и 141000 (б)

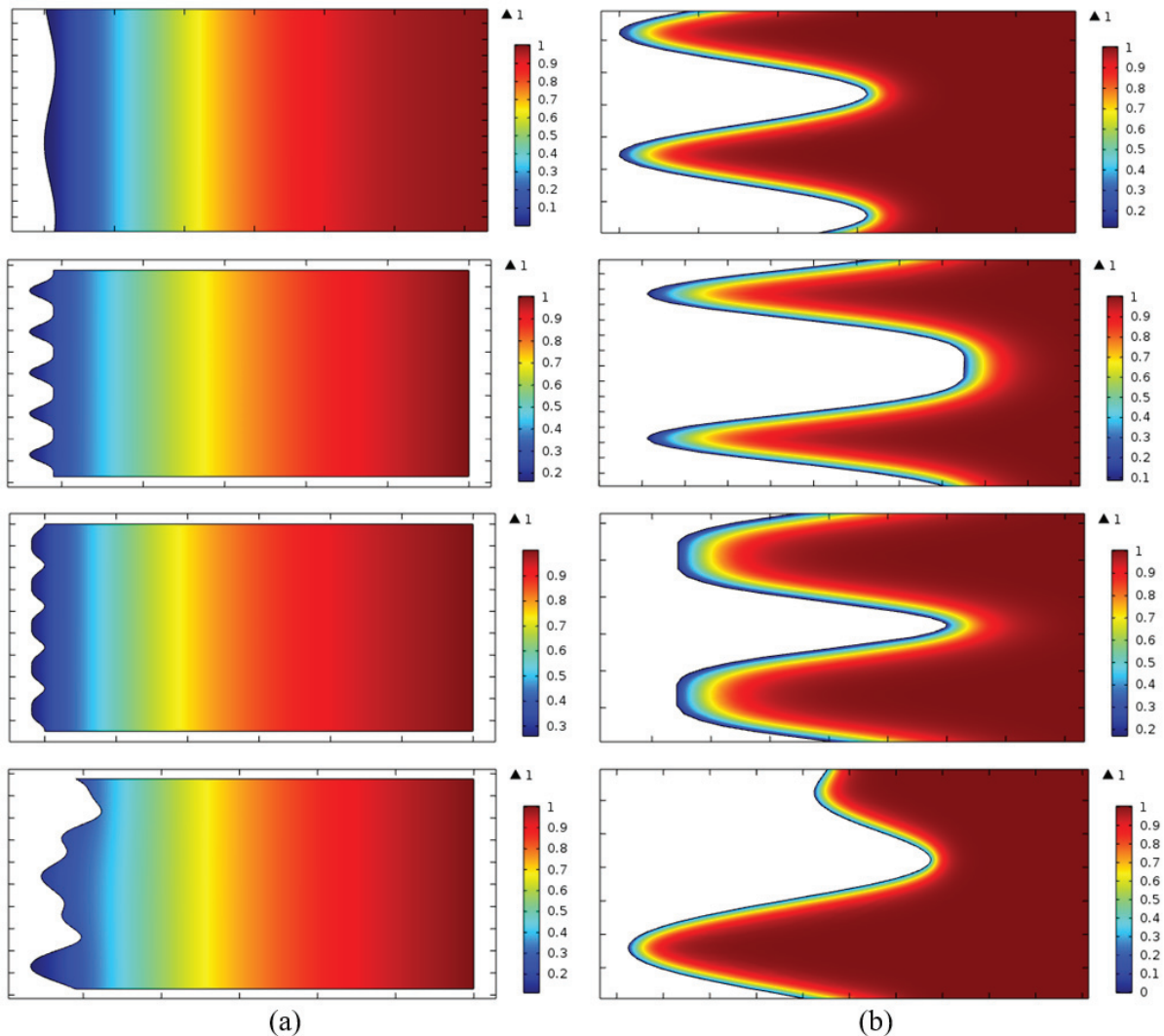


Рис. 4. Концентрационное поле диффузанта (в безразмерных единицах c/c^0) в растворе вблизи шероховатой поверхности различного гармонического типа к моменту достижения максимума тока при $f_r = 2$ и $\nu = 0.0141$ (а) и 141000 (б)

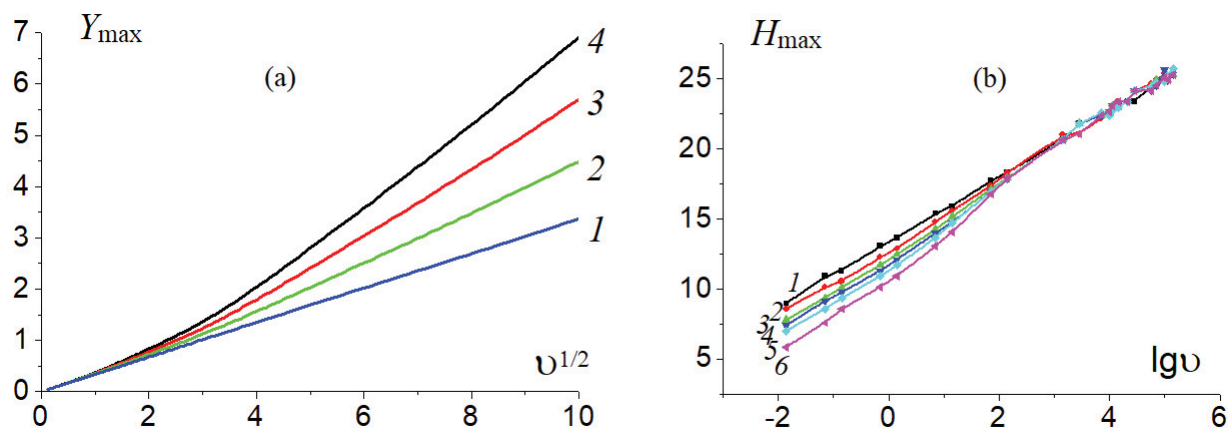


Рис. 5. Критериальные зависимости параметров вольтамперометрического максимума – тока пика (а) и перенапряжения пика (б), рассчитанные для идеально гладкой плоской (1) и синусоидальной (2)–(6) поверхности электрода при разных значениях фактора шероховатости $f_r = 1.5$ (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5), 5 (6)

при $\lg v < 0$ и $\lg v > 3$, т. е. в области очень малых либо очень больших значений скорости сканирования потенциала. При этом если v мала, то перенапряжение максимума уменьшается с ростом фактора шероховатости.

Для электродов с неровностями различной формы на рис. 5 показана зависимость отношения токов на шероховатом и плоском электродах ϕ , которое далее будем называть «функция шероховатости». В том случае, когда время достижения максимума вольтамперограммы весьма мало (т.е. при высоких скоростях сканирования потенциала), функция шероховатости просто равна фактору шероховатости $\phi = f_r$. В таких условиях вольтамперометрического эксперимента учет шероховатости поверхности электрода является обязательным и сводится к делению силы тока на f_r . Если же скорость сканирования потенциала мала, то функция шероховатости равна единице, и коррекция тока в максимуме вольтамперограммы на шероховатость электрода не требуется.

К такому же выводу приходим, принимая во внимание поведение функции шероховатости ϕ , рассчитанной в широком диапазоне безразмерного времени достижения максимального тока $\tau_{\max} = Dt_{\max}/\lambda^2$. Независимость функции ϕ от фактора шероховатости f_r и от времени наблюдается лишь при относительно больших временах $\tau_{\max} > 50$ (рис. 6), т. е. при медленном сканировании потенциала. Если же ток максимума достигается быстро, что отвечает высоким скоростям сканирования и значениям $\tau_{\max} < 10^{-2}$, то $\phi = f_r$, поскольку диффузионный фронт повторяет профиль поверхности.

Сопоставление результатов расчета для шероховатых поверхностей различного гармонич-

еского типа показало, что геометрическая форма неровностей не влияет на форму вольтамперограмм независимо от значения скорости сканирования потенциала (рис. 7).

Необходимо отметить, что в реальных условиях дополнительно необходимо учитывать, что при высоких скоростях сканирования потенциала электрохимические измерения могут быть осложнены протеканием через электрод нефарадеевского емкостного тока. Его возникновение вызвано зарядением двойного электрического слоя, электрическая емкость которого (особенно при высокоразвитой поверхности) может достигать очень больших величин. Учет данного эффекта не входил в задачи настоящей работы и требует дополнительного исследования в рамках соответствующей диффузионно-кинетической задачи.

4. Выводы

Численным решением нестационарной диффузионно-кинетической задачи показано, что учет шероховатости поверхности электрода в вольтамперометрии необратимого электрохимического процесса, осложненного нестационарным диффузионным переносом электроактивного вещества, является обязательным, если скорость сканирования потенциала относительно велика. В этих условиях по достижении пикового значения тока фронт диффузии распространяется в глубь раствора на весьма незначительное расстояние, и диффузионный слой полностью повторяет профиль шероховатой поверхности, поэтому плотность потока диффузии и плотность тока должны быть нормированы на фактор шероховатости электрода. Если же скорость сканирования потенциала относительно

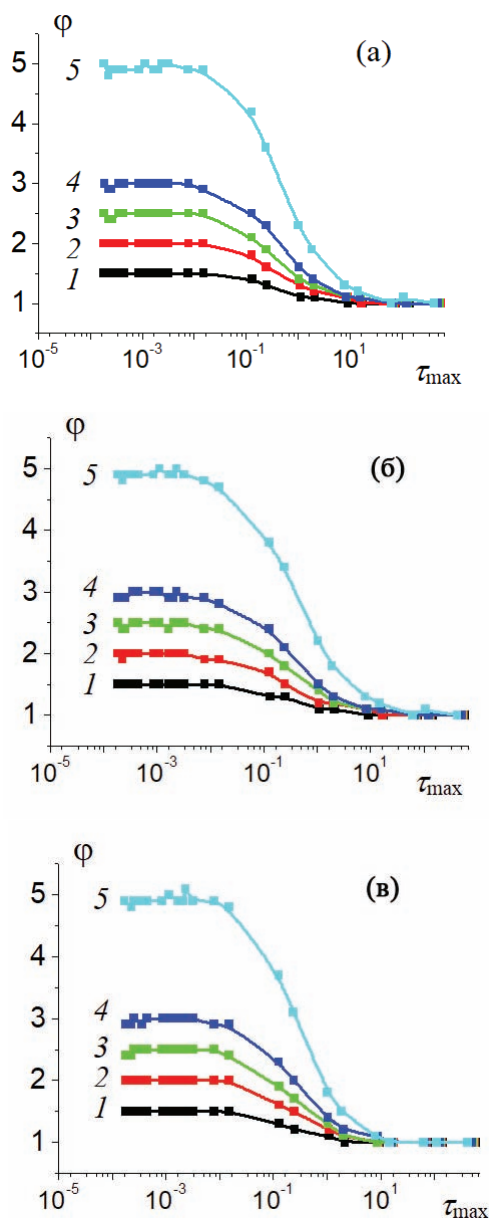


Рис. 6. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для синусоидальной (а), пилообразной (б) и состоящей из одиночных выступов (в) поверхностей при значениях фактора шероховатости $f_r = 1.5$ (1), 2 (2), 2.5 (3), 3 (4), 5 (5)

мала, то к моменту достижения пика тока фронт диффузии распространяется глубоко в раствор и полностью сглаживается, поэтому плотность потока диффузии и плотность тока пропорциональны не истинной, а геометрической площади электрода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

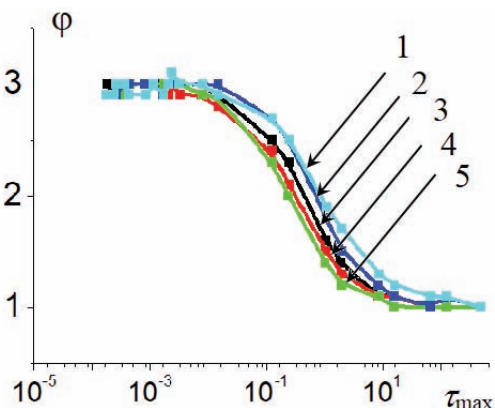


Рис. 7. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для случайной (1), трапециoidalной (2), синусоидальной (3), пилообразной (4), состоящей из одиночных выступов (5) поверхностей при значении фактора шероховатости $f_r = 3$

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Compton R. G., Banks Craig E. *Understanding Voltammetry*. World Scientific; 2007. 371 p. DOI: <https://doi.org/10.1142/6430>
2. Vvedenskii A. V., Kozaderov O. A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys. In: Saito Y., Kikuchi T. (eds.) *Voltammetry: theory, types and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2014. 349 p.
3. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications. 2nd edition*. New York: Wiley; 2000. 856 p.
4. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир; 1974. 552 с.
5. Matsuda H., Ayabe J. Z. Zur theorie der randles-sevcikschen kathodenstrahl-polarographie. *Z. Electrochem.* 1955;59(6): 494–503. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19550590605>
6. Menshykau D., Streeter I., Compton R. G. Influence of electrode roughness on cyclic voltammetry. *J. Phys. Chem. C.* 2008;112(37): 14428–14438. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8047423>
7. Menshykau D., Compton R. G. Influence of electrode roughness on stripping voltammetry: mathematical modeling and numerical simulation. *J. Phys. Chem. C.* 2009;113(35): 15602–15620. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp904187t>
8. Козадеров О. А., Введенский А. В. Вольтамперометрия селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава в условиях твердофазного массопереноса. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011;13(4): 452–459. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_4_2011_010.pdf

9. Козадеров О. А., Лозовский В. В., Введенский А. В. Хроновольтамперометрия анодного растворения сплавов Ag-Au в нитратной среде. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2008;44(4): 359–368. Режим доступа: <http://naukarus.com/hronovoltamperometriya-anodnogo-rastvoreniya-splavov-ag-au-v-nitratnoy-srede>
10. Козадеров О. А., Введенский А. В. Вольтамперометрия селективного растворения Ag, Au-сплавов в условиях твердофазно-жидкофазного массопереноса. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013;49(6): 661–670. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044185613060090>
11. Prasad M. Arun, Sangaranarayanan M. V. Formulation of a simple analytical expression for irreversible electron transfer processes in linear sweep voltammetry and its experimental verification. *Electrochimica Acta*. 2004;49(16): 2569–2579. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.028>
12. Singh T., Dutt J. Linear sweep voltammetry at the tubular graphite electrode: Part II. Totally irreversible processes. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1985;196(1): 35–42. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(85\)85078-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)85078-6)
13. Jin W., Cui H., Zhu L., Wang Sh. On the theory of the integer and half-integer integral and derivative linear potential sweep voltammetry for a totally irreversible interfacial reaction. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1991;309(1–2): 37–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)87002-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)87002-L)
14. Aoki K., Tokuda K., Matsuda H. Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space: Part II. Totally irreversible and quasi-reversible cases. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1984;160(1–2): 33–45. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80113-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80113-8)
15. Andricacos P. C., Cheh H. Y. The application of linear sweep voltammetry to a rotating disk electrode for a first-order irreversible reaction. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1981;124(1–2): 95–101. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80287-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80287-2)
16. Kohler H., Piron D. L., Bйlanger G. A Linear Sweep Voltammetry theory for irreversible electrode reactions with an order of one or higher: I. Mathematical formulation. *J. of the Electrochemical Society*. 1987;134(1): 120–126. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2100388>
17. Nahir T. M., Clark R. A. Bowden E. F. Linear-sweep voltammetry of irreversible electron transfer in surface-confined species using the marcus theory. *Anal. Chem.* 1994;66(15): 2595–2598. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00087a027>
18. Трухан С. Н., Деревщиков В. С. *Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии*. Новосибирск: НИИГУ; 2012. 75 с.
19. Красников Г. Е., Нагорнов О. В., Старостин Н. В. *Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics*. М.: НИЯУ МИФИ; 2012. 184 с.
20. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия: Учебник для вузов*. М.: Химия; 2001. 624 с.

Информация об авторах

Бедова Евгения Валерьевна, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: iev.vsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>.

Колганова Дарья Игоревна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kolganovadi@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9660-0761>.

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.