

УДК 544.64/544.65

**А.О.Омельчук, В.В.Потоцька**

## ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ЗМІННИМ СТРУМОМ

Наведено результати аналізу матеріального балансу розряду-іонізації металу при поляризації змінним струмом у залежності від особливостей перебігу катодних та анодних реакцій.

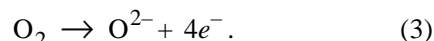
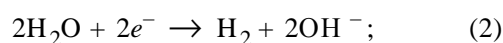
*ВСТУП.* Відомо, що при поляризації межі розділу фаз електрод/електроліт змінним струмом відбуваються різноманітні електрохімічні перетворення: руйнування електродних матриць та утворення високодисперсних метал-оксидних композицій, розчинення металів платинової групи та полірування нержавіючої сталі, синтез органічних сполук [1—10]. Незважаючи на можливість широкого практичного використання електрохімічних процесів під дією змінного струму (синтез нанорозмірних порошків оксидів металів, електрополірування, оксидування тощо) [1—4], аналіз науково-технічної літератури [1—9] показав, що природу, механізм та кінетику багатьох електрохімічних процесів однозначно не встановлено. Не виявлені науково обґрунтовані принципи, що дозволяли б цілеспрямовано керувати даними процесами, априорі прогнозувати кінцевий результат та визначати оптимальні умови перебігу електрохімічних перетворень. Не з'ясовано, чому при поляризації міжфазної поверхні змінним струмом одних металів відбувається її рівномірне розчинення та реструктуризація поверхневого шару, забезпечується ефект полірування та покращення структурно-напруженого стану, а поляризація інших призводить до руйнування електродної матриці.

Особливої уваги потребує розвиток досліджень, направлених на виявлення механізму та кінетики руйнування під дією змінного струму поверхні металів тріади заліза в концентрованих лужних розчинах при високій температурі. Відомо, що ультрадисперсні порошки цих металів є каталізаторами при виробництві вуглецевих нановолокон та нанотрубок. Електрохімічний синтез під дією змінного струму промислової частоти дозволяє отримувати порошки великої питомої поверхні та пористості.

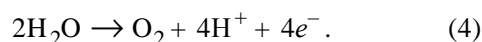
На сьогодні наукові теоретичні основи таких електрохімічних процесів під дією змінного струму практично відсутні.

З огляду на практичну значимість зазначених вище процесів (електрополірування, дезактивація, синтез ультрадисперсних метал-оксидних композицій тощо) фундаментальні дослідження, направлені на виявлення взаємозв'язку між умовами поляризації та складом продуктів, які утворюються при цьому, механізму та кінетики електродних реакцій безумовно актуальні не лише з прикладної точки зору, але й наукової.

Загальновідомо, що при катодній поляризації в залежності від умов електролізу, природи металу електрода, складу розчину та катіонів, що розряджаються, можуть відбуватися наступні основні процеси:



При анодній поляризації за певних умов реакції (1)—(3) можуть протікати в зворотному напрямі та супроводжуватись виділенням кисню:



При поляризації змінним струмом у залежності від частоти зміни катодного та анодного напівперіодів періодично змінюватимуть свій напрям реакції (1)—(4), причому результуюча концентрація реагентів та перенапряга на межі розділу фаз залежатиме не тільки від частоти, але й амплітуди коливання струму чи потенціалу.

Метою даної роботи є аналіз деяких процесів (матеріального балансу) на межі розділу фаз метал/розчин електроліту при поляризації змінним струмом.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

**Оборотний розряд-іонізація металу.** Нехай на плоскій міжфазній поверхні протікає лише одна оборотна реакція (1): випадок електролізу на електродах з великою перенапругою виділення водню при відсутності у розчині домішок кисню.

Концентраційні зміни при гальваностатичному режимі поляризації в приелектродному шарі можна знайти, розв'язуючи систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Прийmemo за початкові та граничні умови наступні:

$$c_{ox}(x,0) = c_{ox}^0, \quad c_{red}(x,0) = c_{red}^0; \quad (7)$$

$$c_{ox}(\infty,t) = c_{ox}^0, \quad c_{red}(\infty,t) = c_{red}^0. \quad (8)$$

При  $x=0$  та  $t>0$  іншими граничними умовами будуть:

$$-D_{ox}(\partial c_{ox}/\partial x)_{x=0} = A \sin(\omega t)/nF, \quad (9)$$

де  $A$  — амплітуда густини змінного струму;  $\omega$  — частота;  $n$  — заряд іонів металу,

$$D_{ox}(\partial c_{ox}/\partial x)_{x=0} + D_{red}(\partial c_{red}/\partial x)_{x=0} = 0. \quad (10)$$

Застосовуючи перетворення Лапласа

$$\bar{c} = \int_0^\infty c(x,t)e^{-st} dt$$

до рівнянь (5), (6) з початковими та граничними умовами (7)–(10), знаходимо розподіл концентрацій на поверхні електрода:

$$c_{ox}(0,t) = c_{ox}^0 - \frac{A\sqrt{2}}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \left\{ \sin(\omega t)C(\omega t) - \cos(\omega t)S(\omega t) \right\}, \quad (11)$$

$$c_{red}(0,t) = c_{red}^0 + \frac{A\sqrt{2}}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \left\{ \sin(\omega t)C(\omega t) - \cos(\omega t)S(\omega t) \right\}, \quad (12)$$

де інтеграли Френеля мають вигляд:

$$S(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \frac{\cos\tau}{\sqrt{\tau}} d\tau, \quad C(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \frac{\sin\tau}{\sqrt{\tau}} d\tau.$$

Для  $t \gg 0$   $\lim C(t) = \lim S(t) = 1/2$ . У цьому випад-

ку рівняння (11) та (12) набувають вигляду, вперше отриманого в роботі [11]:

$$c_{ox}(0,t) = c_{ox}^0 - \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}); \quad (13)$$

$$c_{red}(0,t) = c_{red}^0 + \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}). \quad (14)$$

Із залежностей (11)–(14) випливає, що при збільшенні частоти змінного струму концентраційні зміни в дифузійному шарі зменшуються.

Для визначення концентраційної поляризації (перенапруги), що виникає на межі розділу фаз, необхідно скористатись рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c_{ox}^0}{c_{ox}(0,t)} \cdot \frac{c_{red}(0,t)}{c_{red}^0} \right] \quad (15)$$

(тут  $E^0$  — стандартний потенціал даної системи) та залежностями (13), (14). Як видно з рівняння (15), зсув фази між струмом та потенціалом дорівнює  $\pi/4$ . Із рівняння (15) маємо:

$$\delta E = \frac{nF}{RT} (E - E^0) = -\ln \left[ 1 - \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \right] + \ln \left[ 1 + \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \frac{c_{red}^0}{c_{red}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \right].$$

$$\text{Якщо } \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \ll 1, \\ \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \frac{c_{red}^0}{c_{red}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \ll 1,$$

то, розкладаючи функцію логарифма в ряд для  $D_{ox}=D_{red}=D$ , отримаємо  $\delta E = K \sin(\omega t - \pi/4)$ , де

$$K = \frac{A}{nF\sqrt{D\omega}} \left[ \frac{1}{c_{ox}^0} + \frac{1}{c_{red}^0} \right]. \quad (16)$$

Проведені розрахунки дозволяють визначити також форму вольтамперограми при поляризації змінним струмом протягом катодного та анодного напівперіодів. Аналіз результатів показує (рис. 1), що для оборотних електродних реакцій у координатах  $\delta E$  (безрозмірна величина),  $i$ ,  $A/\text{см}^2$ , вольтамперограми мають форму правильного еліпса, площа якого зростає при збільшенні амплітуди змінного струму та зменшується при збільшенні коефіцієнтів дифузії реагентів (рис. 1,б) і

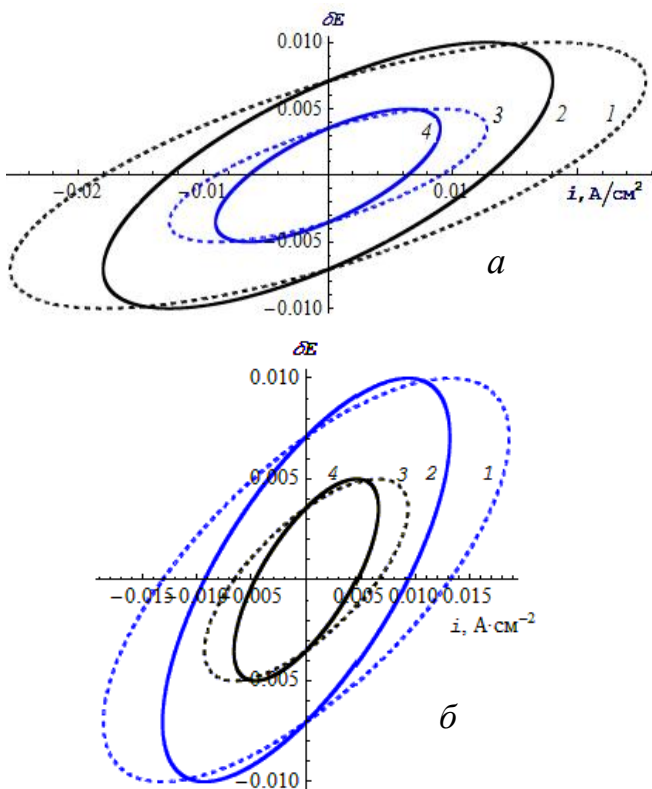


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики оборотних реакцій при поляризації змінним струмом при  $\omega = 50$  (1,2) та 100 (3,4) Гц;  $A = 1 \cdot 10^{-2}$  (1,2) та  $0.5 \cdot 10^{-2}$  (3,4) А/см<sup>2</sup>;  $c_{ox}^0 = 10^{-3}$ ,  $c_{red}^0 = 10^{-4}$  моль·см<sup>-3</sup>,  $n=2$ ,  $D_{ox} = D_{red} = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> (а);  $D_{ox} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $D_{red} = 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> (б).

може бути кількісною мірою використання електричного струму (потужності електрохімічного процесу) в катодний та анодний напівперіоди при заданій частоті. При збільшенні частоти величина потужності, яка споживається, зменшується внаслідок зниження концентраційної поляризації, одночасно збільшується кут нахилу великої осі еліпса до осі струму.

Розподіл концентрацій окисненої та відновленої форм учасників електродної реакції (1) на міжфазній поверхні залежить від коефіцієнтів дифузії окисненої та відновленої форм. Якщо вони однакові ( $D_{ox} = D_{red}$ ), то кількість металу, що перейшов у розчин в анодний напівперіод, повинна компенсуватися кількістю металу, який виділився в катодний напівперіод. Вольтамперограми оборотного електродного процесу при цьому зберігають форму правильного еліпса і процес є симетричним.

Ситуація суттєво змінюється, якщо сумісно з реакцією (1) відбуваються процеси (2) та (3), — випадок, який найбільш часто реалізується в практиці технічного електролізу.

Прийmemo, що оборотний електродний процес (1) проходить одночасно з виділенням водню (2) — електроліз на металах з невеликою перенапругою виділення водню з розчинів, що не містять домішок розчиненого кисню, причому кінетика виділення водню апроксимується рівнянням Батлера-Фольмера:

$$i_H = \chi A \sin(\omega t) = k_H c_H(0,t) \exp(-\alpha F \eta / RT), \quad (17)$$

де  $\eta = E - E^0$  — перенапряга.

У гальваностатичних умовах густина струму анодного напівперіоду  $i_a$  дорівнює густині струму катодного напівперіоду  $i_k$ , але при цьому слід взяти до уваги, що в останньому випадку вона характеризує сумісне виділення металу (1) та водню (2):

$$i_a = i_k = i_{M_a^{n+}} + i_{H_k^0}. \quad (18)$$

Матеріальний баланс розряду-іонізації металу М в цьому випадку порушується. Дисбаланс в кількості розчиненого в анодний напівперіод та виділеного в катодний напівперіод металу буде пропорційним швидкості виділення водню:

$$i_{M_a^{n+}} - i_{M_k^0} = i_{H_k^0}. \quad (19)$$

За таких умов електролізу розподіл концентрації металу, що розчинився в анодний напівперіод, визначається, як наведено вище, виразом (13), а в катодний — рівнянням:

$$c_{red}(0,t) = c_{red}^0 + \frac{A(1-\chi)}{nF\sqrt{D_{red}}\omega} (\sin(\omega t - \pi/4)), \quad (20)$$

де  $\chi$  є вихід по струму іонів водню.

Розподіл концентрації іонів водню на поверхні в катодний напівперіод має вигляд:

$$c_H(0,t) = c_H^0 + \frac{A\chi}{nF\sqrt{D_H}\omega} (\sin(\omega t - \pi/4)). \quad (21)$$

Приймаючи, що, як у попередньому випадку, потенціал електрода визначається рівнянням Нернста (15), можна оцінити форму парціальної вольтамперограми розряду-іонізації металу за даних умов. Оскільки сумісний розряд декількох іонів відбувається при одному й тому ж потенціалі, рівняння (21) та (15) дозволяють оцінити

парціальний струм за іонами водню:

$$i_H = k_H c_H(0,t) \left[ \frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^S} \cdot \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0} \right]^{\alpha/n} \quad (22)$$

Проводячи розрахунки, аналогічні (16), отримуємо:

$$\delta E = \frac{nF}{RT}(E-E_0) = K \sin(\omega t - \pi/4), \quad (23)$$

де 
$$K = \frac{A}{nFS\sqrt{\omega}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{D_{ox}c_{ox}^0}} + \frac{1-\chi}{\sqrt{D_{red}c_{red}^0}} \right].$$

На рис. 2,а,б показані парціальні вольтамперні криві по металу при сумісному виділенні металу та водню для різних значень параметру  $\chi$  та частоти змінного струму  $\omega$ . На відміну від попереднього випадку вони складаються з двох половинок різних за площею правильних еліпсів для анодного та катодного напівперіодів. При збільшенні виходу за струмом водню (параметр  $\chi$ ) та частоти змінного струму площа еліпса в катодний півперіод зменшується. На рис. 2,в для порівняння приведено загальну та парціальну по металу вольтамперні характеристики при сумісному виділенні водню. З рисунка видно, що частина потужності витрачається на виділення водню.

**Необоротні електродні реакції.** Нехай розряд-іонізація металу (1) апроксимується рівнянням змішаної кінетики [14]:

$$i = \vec{i} \frac{c_{ox}^S}{c_{ox}^0} - \overleftarrow{i} \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0} = i_0 \left\{ \frac{c_{ox}^S}{c_{ox}^0} \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0} \exp \left[ - \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (24)$$

де  $\vec{i}, \overleftarrow{i}$  — струм прямої та зворотної реакції;  $i_0$  — струм обміну;  $\eta$  — перенапряга (відхилення потенціалу від рівноважного).

Якщо  $|\eta| \ll RT/nF$ , то, розкладаючи вираз (24) в ряд, можна отримати рівняння:

$$\eta \frac{nF}{RT} = \frac{i}{i_0} - \frac{\delta c_{ox}(0,t)}{c_{ox}^0} + \frac{\delta c_{red}(0,t)}{c_{red}^0} \quad (25)$$

та, використовуючи співвідношення (13), (14), знайти вольтамперну залежність для даного випадку. Аналіз отриманих залежностей (рис. 3), розрахованих у координатах:  $\delta E = \eta(nF/RT)$  (безроз-

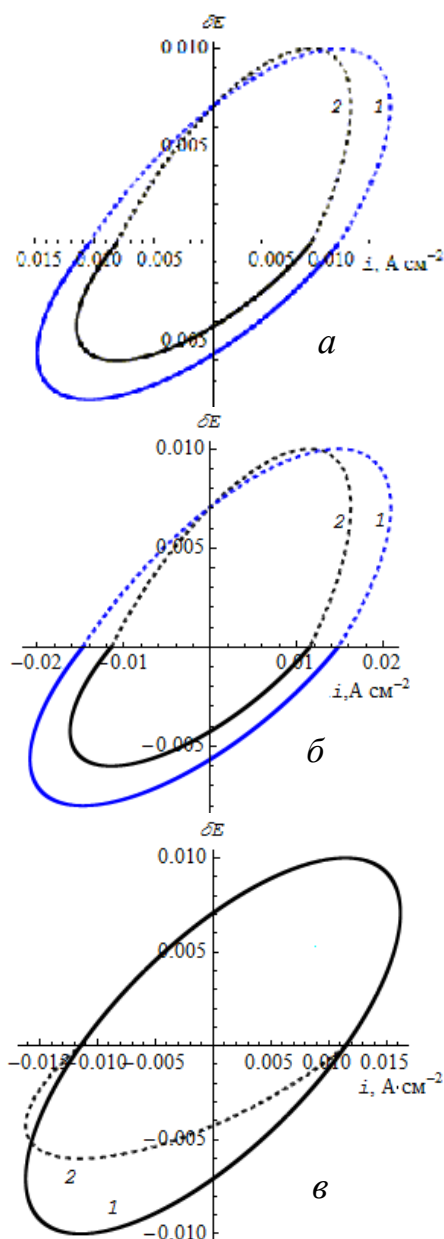


Рис. 2. Парціальні вольтамперні криві розряду-іонізації металу при поляризації змінним струмом та сумісному виділенні водню в катодний напівперіод для різних значень параметру  $\chi$  ( $A = 1 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>, інші значення параметрів такі ж, як на рис. 1,а): 1 —  $\chi = 0.2$ ; 2 —  $\chi = 0.4$  при  $\omega = 100$  (а), 50 Гц (б, в); в: 1 — загальна крива; 2 — парціальна.

мірна величина) —  $i, A/cm^2$ , показує, що за змішаної кінетики вплив частоти поляризуючого струму на розряд-іонізацію металу значно менший.

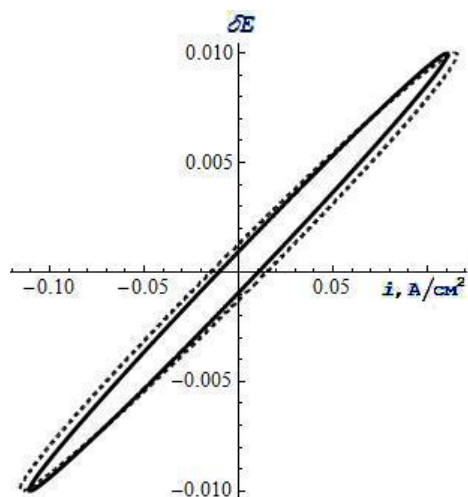


Рис. 3. Необоротні реакції. Закономірності змішаної кінетики (дифузійна стадія та стадія розряду) при накладанні змінного струму.  $i_0=1 \cdot 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $A=1 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $D_{\text{ox}}=D_{\text{red}}=D=1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $c_{\text{ox}}^0=1 \cdot 10^{-3}$ ,  $c_{\text{red}}^0=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\omega=50$  (пунктирна) і  $100 \text{ Гц}$  (суцільна крива).

У загальному випадку розряд-іонізацію (1) металу при поляризації змінним струмом можна представити такими кінетичними рівняннями:

$$\frac{dN_{\text{ox}}}{dt} = \frac{dN_{\text{red}}}{dt} = k_f c_{\text{ox}}(0,t) - k_b c_{\text{red}}(0,t) = \frac{A}{nF} \sin \omega t, \quad (26)$$

де  $c_{\text{ox}}$ ,  $c_{\text{red}}$  — концентрації окисленого та відновленого металу;  $k_f$ ,  $k_b$  — формальні константи швидкості для прямого та оберненого процесів.

При початкових та граничних умовах (7)–(10) для розподілу концентрацій на поверхні електрода при  $t \gg 0$  отримуємо вирази, аналогічні (13) та (14) для оборотного процесу. З рівняння (26) маємо:

$$k_f \left\{ c_{\text{ox}}^0 - \frac{A}{nF\sqrt{D_{\text{ox}}}\omega} \sin(\omega t - \pi/4) \right\} - k_b \left\{ c_{\text{red}}^0 + \frac{A}{nF\sqrt{D_{\text{red}}}\omega} \sin(\omega t - \pi/4) \right\} = \frac{A \sin(\omega t)}{nF}. \quad (27)$$

Згідно з теорією абсолютних швидкостей реакцій, константи швидкості можна виразити через електродний потенціал:

$$k_f = k_f^0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right); \quad (28)$$

$$k_b = k_b^0 \exp\left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} E\right], \quad (29)$$

де  $k_f^0$ ,  $k_b^0$  — значення констант швидкості при  $E=0$ ;  $\alpha$  — коефіцієнт переносу.

Випадок, коли  $k_f \gg k_b$  (повністю необоротний процес) при накладанні на систему постійного та змінного струму, був розглянутий в роботі [13].

Підставляючи (28), (29) у рівняння (27) та вводячи нову змінну  $y = \exp\left(\frac{F}{RT} E\right)$  для  $\alpha=1/2$  та  $n=2$ , отримаємо квадратне рівняння, розв'язком якого є:

$$y = \frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{\text{ox}}(0,t)} + \sqrt{\left[ \frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{\text{ox}}(0,t)} \right]^2 + \frac{k_b^0 c_{\text{red}}(0,t)}{k_f^0 c_{\text{ox}}(0,t)}}. \quad (30)$$

Із рівняння (30) отримуємо, що потенціал поляризації для необоротних реакцій визначатиметься виразом:

$$\frac{F}{RT} E = \ln \left\{ \frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{\text{ox}}(0,t)} + \sqrt{\left[ \frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{\text{ox}}(0,t)} \right]^2 + \frac{k_b^0 c_{\text{red}}(0,t)}{k_f^0 c_{\text{ox}}(0,t)}} \right\}. \quad (31)$$

З рівняння (31) видно, що для необоротних процесів зсув фази між струмом та потенціалом, на відміну від оборотних, не дорівнює  $\pi/4$ , а є більш складною функцією.

Таким чином, особливості механізму та кінетики електродних реакцій визначають поведінку електрохімічної системи при поляризації змінним струмом у залежності від його параметрів (амплітуди та частоти). Із збільшенням частоти зменшується концентраційна поляризація та знижується потужність, яка споживається для протікання електродного процесу.

**РЕЗЮМЕ.** Представлены результаты анализа материального баланса разряда-ионизации металла при поляризации переменным током в зависимости от особенностей протекания катодных и анодных реакций.

**SUMMARY.** Theoretical results of material balance of metal discharge-ionization under AC polarization conditions depending on peculiarities of cathodic and anodic reaction pathways are presented.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. -Л.: Наука, 1974.
2. Килимник А.Б., Дегтярева Е.Э. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе: монография. -Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2008.
3. Килимник А.Б., Острожкова Е.Ю. Электрохимический синтез нанодispersных порошков оксидов металлов: монография. -Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2012.
4. Pesko A.M., Cheh H.Y. // Modern aspects of electrochemistry. -1989. -**19** (VX, NY). -P. 251—293.
5. Labarga J.E., Bastidas J.M., Feliu S. // Electrochim. Acta. -1991. -**36**, № 1. -P. 93—95.
6. Deo K., Mehendale S.G., Venkatachalam S. // J. Appl. Electrochem. -1976. -**6**, № 10. -P. 37—43.
7. Михайловский Ю.Н. // Журн. физ. химии. -1963. -**37**, № 10. -С. 340—346.
8. Yoshihiro H., Takaaki H., Naoki M., Soichiro S. // Materials Chem. Phys. -2011. -**125**. -P. 102—108.
9. Ram S.P., Pragma T., Ravi K. et al. // Appl. Surface Sci. -2010. -**256**. -P. 2097—2103.
10. Городыский А.В., Юденкова И.Н., Ищенко Н.А. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 10. -С. 1050—1052.
11. Takemori Y., Kambara T., Senda M., Tachi I. // J. Phys. Chem. -1957. -**61**. -P. 968—969.
12. Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. // Вестн. Тамбов. гос. техн. ун-та. -2009. -**15**, №3. -С. 604—614.
13. Gaur H.C., Jindal H.L. // J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. -1967. -**14**. -P. 297—301.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975. -С. 275—279.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Изд-во Химия, 1967.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 01.07.2014