

О.І. Гічан

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ КОНЦЕНТРАЦІЙ У ПРИПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ ПРИ ПЕРЕБІГУ ГОМОГЕННОЇ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ПЕРШОГО ПОРЯДКУ В МОДЕЛЬНОМУ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОМУ ПРОЦЕСІ ЗА СТАЦІОНАРНИХ УМОВ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: gichan@meta.ua

У даній теоретичній роботі досліджується модельний електрокаталітичний процес з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок на поверхні плаского електрода і попередньою гомогенною хімічною реакцією першого порядку у дифузійному шарі Нернста. Адсорбційний процес описується ізотермою Фрумкіна. Лімітуючою стадією розглядуваного процесу є попередня гомогенна хімічна реакція. Метою роботи є отримання і аналіз аналітичних виразів для розподілу концентрацій частинок, які беруть участь у гомогенній хімічній реакції першого порядку і мають різні коефіцієнти дифузії. Розглядається випадок стаціонарних умов. Вибрана модельна система належить до N-NDR типу. Її вольт-амперна крива має N-подібну форму з областю негативного диференційного опору (NDR), де виникають динамічні нестійкості. Отримано точний розв'язок системи диференціальних рівнянь, який описує розподіл концентрацій у дифузійному шарі Нернста. Отримані залежності стаціонарних концентрацій на поверхні електрода від ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом θ . Проаналізовані функції градієнтів концентрацій реагуючих частинок від відстані до поверхні електрода та параметра θ . У роботі було показано, що функція розподілу концентрації для електроактивних частинок різко змінюється на внутрішній границі дифузійного шару Нернста. На противагу цьому, функція розподілу концентрації для неелектроактивних частинок змінюється плавно і досягає своїх найбільших значень на зовнішній межі шару Нернста. Залежності стаціонарних концентрацій на поверхні електрода для електроактивних і неелектроактивних частинок від параметра θ мають, як і вольт-амперна крива розглядуваного процесу, N-подібну форму. Проте у даному випадку максимуму кривих відповідають низькі значення θ , а їх мінімуму – високі значення θ . Значення градієнта концентрації електроактивних частинок є найбільшим на внутрішній границі дифузійного шару Нернста. На противагу цьому, градієнт концентрації неелектроактивних частинок прямує до нуля у цій області і досягає найбільших значень на зовнішній межі цього шару. Отримані результати допоможуть у розумінні нелінійної поведінки нерівноважної системи.

Ключові слова: розподіл концентрацій, гомогенна хімічна реакція першого порядку, дифузійний шар Нернста, коефіцієнт дифузії, модельна N-NDR система

ВСТУП

Проблема одночасного перебігу дифузії і гомогенної хімічної реакції першого порядку є важливою для розуміння поведінки оксидних електродів, електрокаталітичних властивостей реакції виділення водню, систем з твердим електролітом зі змішаною провідністю, твердо-оксидних паливних елементів, тонких плівок, пористих електродів тощо [1–8]. Ця проблема досліджувалася і раніше [9]. Коутецкий і Левич запропонували стаціонарну модель для гомогенної хімічної реакції, пов'язаної з електрохімічною реакцією на дисковому

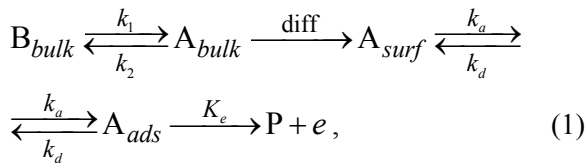
електроді, який обертався. Розглядався випадок, коли гомогенна хімічна реакція мала лінійну кінетику і всі коефіцієнти дифузії були однаковими. Однією з недавніх теоретичних робіт, де чисельними методами досліджувався вплив міграції, дифузії, конвекції та гомогенних хімічних реакцій на електрокаталітичний процес, є робота [10].

Метою даної роботи є отримання і аналіз аналітичних виразів для розподілу концентрацій частинок, які беруть участь у гомогенній хімічній реакції першого порядку і мають різні коефіцієнти дифузії. Вибрана модельна система належить до N-NDR типу

[11]. Це модельний електрокаталітичний процес з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок на поверхні плаского електрода і попередньою гомогенною хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста.

ПОПЕРЕДНЯ ГОМОГЕННА ХІМІЧНА
РЕАКЦІЯ У МОДЕЛЬНОМУ
ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОМУ ПРОЦЕСІ.
СТАЦІОНАРНІ УМОВИ

Схематично модельний процес, де електроактивні частинки одного сорту, що утворюються в результаті попередньої хімічної реакції, а далі дифундують до поверхні електрода, де адсорбуються та електрохімічно окиснюються, можна представити як:



де k_1, k_2 – константи швидкості прямої та оберненої хімічної реакції, а k_a, k_d, K_e константи швидкості адсорбції, десорбції та перенесення електрона відповідно. Припустимо, що стадія перенесення електрона є кінетично необоротною. Лімітуючою стадією розглядуваного процесу є попередня гомогенна хімічна реакція. Докладно розглянемо стадію попередньої гомогенної хімічної реакції першого порядку $V \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A$. Тут А, В – символи речовин, які вступають у реакцію. Речовина А адсорбується на електроді, а потім окиснюється. Речовина В при даному потенціалі не окиснюється. Вважаємо, що речовина В не є у надлишку. Коефіцієнти дифузії частинок А і В є різними. Розподіл концентрацій частинок у дифузійному шарі Нернста можна знайти, розв’язавши наступні диференціальні рівняння:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - k_1 c_B + k_2 c_A, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + k_1 c_B - k_2 c_A. \quad (3)$$

Розглянемо стаціонарний випадок, коли $\frac{\partial c_B}{\partial t} = 0$ та $\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$,

$$D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - k_1 c_B + k_2 c_A = 0, \quad (4)$$

$$D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + k_1 c_B - k_2 c_A = 0. \quad (5)$$

Із рівняння (4) маємо

$$c_A = -\frac{D_B}{k_2} \left(\frac{d^2 c_B}{dx^2} - \frac{k_1}{D_B} c_B \right). \quad (6)$$

Підставляючи (6) в (5), отримаємо

$$-\frac{d^4 c_B}{dx^4} + \left(\frac{k_1}{D_B} + \frac{k_2}{D_A} \right) \frac{d^2 c_B}{dx^2} = 0. \quad (7)$$

Розв’язок рівняння (7) будемо шукати у вигляді $c_B \sim e^{rx}$. Характеристичне рівняння для (7) має вигляд

$$r^2 \left[r^2 - \left(\frac{k_1}{D_B} + \frac{k_2}{D_A} \right) \right] = 0. \quad (8)$$

Коренями цього рівняння будуть значення:

$$r_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{k_1}{D_B} + \frac{k_2}{D_A}}, \quad (9)$$

$$r_{3,4} = 0. \quad (10)$$

Розв’язком рівняння (7) може бути функція:

$$c_B(x) = p_1 \operatorname{ch}rx + p_2 \operatorname{sh}rx + p_3 x + p_0, \quad (11)$$

$$\text{де } r = \sqrt{\frac{k_1}{D_B} + \frac{k_2}{D_A}}.$$

Підставивши (11) в (6), отримаємо вираз для розподілу концентрації частинок А у дифузійному шарі Нернста:

$$c_A(x) = \frac{k_1}{k_2} p_0 + \frac{k_1}{k_2} p_3 x - \frac{D_B}{D_A} p_1 \operatorname{ch}rx - \frac{D_B}{D_A} p_2 \operatorname{sh}rx. \quad (12)$$

Граничними умовами можуть бути:

$$c_B(d) = c_B^\infty, \quad (13)$$

$$c_A(d) = c_A^\infty, \quad (14)$$

d – товщина дифузійного шару Нернста, c_B^∞ , c_A^∞ – рівноважні концентрації, які співпадають з об'ємними c_B^0 , c_A^0 .

$$c_B^\infty k_1 = c_A^\infty k_2. \quad (15)$$

Частинка В не розряджається на електроді, вона є електрохімічно неактивною, тому градієнт концентрації речовини В на межі фаз обертається на нуль:

$$D_B \frac{dc_B}{dx} \Big|_{x=0} = 0. \quad (16)$$

Швидкість адсорбції-десорбції електроактивних частинок А на поверхні електрода дорівнює їх дифузійному потоку:

$$D_A \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=0} = v_1. \quad (17)$$

За стаціонарних умов швидкість адсорбції-десорбції v_1 у розглядуваному модельному процесі (1) має вигляд [11–17]:

$$v_1 = \Gamma k_a \exp(\gamma \theta_{st} / 2) c_A^{st}(0) (1 - \theta_{st}) - \Gamma k_d \exp(-\gamma \theta_{st} / 2) \theta_{st}. \quad (18)$$

Тут $c_A^{st}(0) = c_A(0)$ – стаціонарна концентрація частинок А на поверхні електрода, θ – ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом, Γ – максимальна поверхнева концентрація при $\theta = 1$, γ – атракційна постійна. Позитивне значення γ відповідає притяганню, а негативне – відштовхуванню між адсорбованими частинками. Якщо $v_1 = 0$, то з рівняння (18) отримаємо ізотерму Фрумкіна:

$$B c_A^{st}(0) = \frac{\theta_{st}}{1 - \theta_{st}} e^{-\gamma \theta_{st}}, \quad \text{де } B = k_a / k_d -$$

константа адсорбційної рівноваги [18]. При $\gamma = 0$ ізотерма Фрумкіна переходить в ізотерму Ленгмюра. Ми розглядаємо випадок N-NDR системи з притягуючою адсорбат-адсорбат взаємодією.

Підставивши вирази (11) і (12) у граничні умови (13–17), запишемо систему рівнянь для визначення коефіцієнтів p_1, p_2, p_3, p_0 у виразах для розподілу концентрацій частинок В (11) і частинок А (12):

$$p_1 chrd + p_2 shrd + p_3 d + p_0 = c_B^\infty, \\ -\frac{D_B}{D_A} p_1 chrd - \frac{D_B}{D_A} p_2 shrd + \frac{k_1}{k_2} p_3 d + \frac{k_1}{k_2} p_0 = c_A^\infty, \quad (21)$$

$$-\frac{D_B}{D_A} r p_2 + \frac{k_1}{k_2} p_3 = \frac{v_1}{D_A},$$

$$r p_2 + p_3 = 0.$$

Розв'язком системи (21) будуть такі значення коефіцієнтів p_1, p_2, p_3, p_0 :

$$p_1 = \frac{v_1}{D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)} \frac{thrd}{r}, \quad (22)$$

$$p_2 = -\frac{v_1}{r \cdot D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)}, \quad (23)$$

$$p_3 = \frac{v_1}{D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)}, \quad (24)$$

$$p_0 = c_B^\infty - \frac{v_1 \cdot d}{D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)}. \quad (25)$$

СТАЦІОНАРНІ ЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ НА ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДА ТА СТАЦІОНАРНІ ЗНАЧЕННЯ ФАРАДЕЇВСЬКОГО СТРУМУ І ПОТЕНЦІАЛУ ЕЛЕКТРОДА

На поверхні електрода стаціонарна концентрація частинок А задовольняє рівнянню:

$$c_A^{st}(0) = -\frac{D_B}{D_A} p_1 + \frac{k_1}{k_2} p_0. \quad (26)$$

Підставивши у (26) значення коефіцієнтів (22) та (25) і врахувавши (15), матимемо вираз:

$$c_A^{st}(0) = c_A^\infty - \frac{v_1 \cdot d}{D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)} \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \frac{thrd}{rd} \right). \quad (27)$$

Підставивши у (27) значення v_1 з рівняння (18), отримаємо наступний вираз:

$$c_A^{st}(0) = \frac{c_A^\infty + \Gamma k_d \theta_{st} e^{-\gamma \theta_{st}/2} \Psi}{1 + (1 - \theta_{st}) \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st}/2} \Psi}, \quad (28)$$

$$\text{де } \Psi = \frac{d}{D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)} \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \frac{thrd}{rd} \right).$$

При $D_B = D_A = D$ маємо

$$\Psi = \frac{d}{D} \frac{k_2}{k_1 + k_2} \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{thrd}{rd} \right).$$

Враховуючи те, що $\frac{D_A}{d} = m_c$ є швидкістю масоперенесення, функцію Ψ можна записати у вигляді $\Psi = \frac{\Psi_0}{m_c}$, де

$$\Psi_0 = \frac{\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \frac{thrd}{rd}}{\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A}}.$$

Остаточно вираз для стаціонарної концентрації частинок А на поверхні електрода запишеться як:

$$c_A^{st}(0) = \frac{m_c c_A^\infty + \Gamma k_d \theta_{st} e^{-\gamma \theta_{st}/2} \Psi_0}{m_c + (1 - \theta_{st}) \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st}/2} \Psi_0}. \quad (29)$$

При $D_B = D_A = D$ маємо

$$\Psi_0 = \frac{k_1 + k_2 \frac{thrd}{rd}}{k_1 + k_2}.$$

Вираз для стаціонарної концентрації частинок В на поверхні електрода знайдемо з рівняння:

$$c_B^{st}(0) = p_1 + p_0. \quad (30)$$

Підставивши у нього значення коефіцієнтів p_1, p_0 , отримаємо вираз:

$$c_B^{st}(0) = c_B^\infty + \frac{v_1 \cdot d}{D_A \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{D_B}{D_A} \right)} \left(\frac{thrd}{rd} - 1 \right). \quad (31)$$

Стаціонарні значення фарадеївського струму і потенціалу електрода знайдемо, як і у роботах [11–17], з рівняння (32) для зміни ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом:

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = v_1(t) - v_2(t), \quad (32)$$

де $v_2(t) = \Gamma K_e(t) \theta(t) = \Gamma k_e \exp(\alpha b E(t)) \theta(t)$ – швидкість перенесення електрона, α – фактор симетрії електронного переносу в напрямку окиснення, E – потенціал електрода, $b = F / RT$, F – постійна Фарадея, R – газова постійна, T – абсолютна температура.

За стаціонарних умов, $\frac{d\theta}{dt} = 0$,

$v_1 = v_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}) \theta_{st}$. Тоді з рівняння (27) можна знайти вираз для стаціонарного значення потенціалу електрода:

$$E_{st} = (\alpha b)^{-1} \ln \frac{\frac{m_c}{\Psi_0} (c_A^\infty - c_A^{st}(0))}{\Gamma k_e \theta_{st}}. \quad (33)$$

Стаціонарне значення фарадеївського струму знайдемо з виразу $i_{fst} = F v_2$, тоді:

$$i_{fst} = F \frac{m_c}{\Psi_0} (c_A^\infty - c_A^{st}(0)). \quad (34)$$

Вирази для стаціонарних значень фарадеївського струму і потенціалу електрода мають такий же вигляд, як і у роботах [11–17], але у даному випадку функція масопереносу m_c^* записується як $m_c^* = m_c / \Psi_0$. У згаданих вище роботах розглядався випадок, коли речовина В була у надлишку і коефіцієнти дифузії частинок А і

В були однаковими. Тоді функція масопереносу для плаского електрода мала вигляд $m_c^* = m_c / G_0$, де $m_c = D / d$, $G_0 = th\sqrt{\tau_d k} / \sqrt{\tau_d k}$, $\tau_d = d^2 / D$ – час релаксації дифузії, $k = k_1 + k_2$ – ефективна швидкість попередньої гомогенної хімічної реакції. У випадку, коли коефіцієнти дифузії частинок А і В різні, ефективна константа швидкості є складною функцією коефіцієнтів дифузії та констант швидкостей k_1 та k_2 . В граничному випадку, коли $k_1 \ll k_2$ ($c_A^0 \ll c_B^0$), ефективна константа швидкості дорівнює k_2 . У роботі [19] було показано, що у загальному випадку функція масопереносу залежить від транспортного процесу (міграція, дифузія) для електроактивних частинок, геометрії електрода та граничних умов поза електродною поверхнею.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 а зображена стаціонарна поляризаційна крива модельного процесу. Вона має N-подібну форму з областю негативного диференційного опору (NDR), де виникають динамічні нестійкості [11–17]. Як показують розрахунки, густина струму модельного процесу збільшується як при збільшенні значення D_A / D_B , так і при зменшенні параметра $c_A^\infty / c_B^\infty = k_1 / k_2$. Точкам 1 і 3 на кривій відповідають значення ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом θ , які лежать поблизу мінімуму та максимуму вольт-амперної кривої. Точка 2 лежить на її спадаючій ділянці. На величину струму впливають два протилежні фактори: збільшення потенціалу і зменшення концентрації електроактивних частинок у приелектродному шарі за рахунок процесу адсорбції, що нелінійно залежить від потенціалу. Коли швидкість дифузії електроактивних частинок дорівнює швидкості процесів, що відбуваються на електроді, на вольт-амперній кривій з'являється максимум. Він є наслідком конкуренції між процесами адсорбції та дифузії. Коли швидкість споживання реагуючих частинок переважає, фарадеївський струм зменшується через недостатню швидкість доставки останніх з дифузійного шару, у той час, коли потенціал збільшується.

На рис. 1 б і в зображені залежності стаціонарних значень концентрацій частинок А та В на поверхні електрода від значень ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом. Точкам на цих кривих відповідають ті ж значення θ , що і на рис. 1 а. Як видно з рис. 1 б, в, ця залежність для частинок А та В, як і вольт-амперна крива розглядуваного процесу має N-подібну форму. Проте у даному випадку максимуми кривих відповідають низькі значення θ , а їх мінімуму – високі значення θ .

Таким чином, аналізуючи форму вольт-амперної кривої, можна сказати, що для точок, які лежать поблизу її мінімуму, значення концентрацій реагуючих частинок А і В є найбільшими, і навпаки – для точок, які лежать поблизу її максимуму, ці значення будуть найменшими.

На рис. 2 представлені криві розподілу концентрацій частинок А і В у дифузійному шарі Нернста за стаціонарних умов для вибраних значень θ (точки 1, 2 і 3 на рис. 1). Як видно з рис. 2, концентрації частинок А і В при $x = d$ виходять на свої рівноважні значення, які співпадають з об'ємними. Проте для частинок А і В цей процес відбувається по різному. Різка зміна функції $c_A(x)$ відбувається на внутрішньої межі дифузійного шару Нернста, тобто при $x \rightarrow 0$. На противагу цьому, функція $c_B(x)$ змінюється більш плавно зі зміною значень x . Це можна пояснити, виходячи з поняття товщини шару реакції, $d_r = \sqrt{D/k}$, який для кожної з реагуючих частинок є різним. Як відомо, товщина шару реакції відповідає відстані, яку долає частинка за середній час її життя. Середній час життя частинки обернено пропорційний швидкості реакції, що веде до загибелі частинки. Шар розчину, в якому спостерігається зсув рівноваги хімічної реакції, викликаної перебігом електродного процесу, називається реакційним шаром. Точки перетину кривих $C_A(x)$ та $C_B(x)$ з віссю ординат ($x = 0$) дають стаціонарні значення концентрацій частинок А і В на поверхні електрода (див. рис. 1 б, в).

Рис. 3 відображає особливості розподілу концентрацій частинок А і В у дифузійному шарі Нернста при зміні відстані від поверхні електрода x та ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом θ .

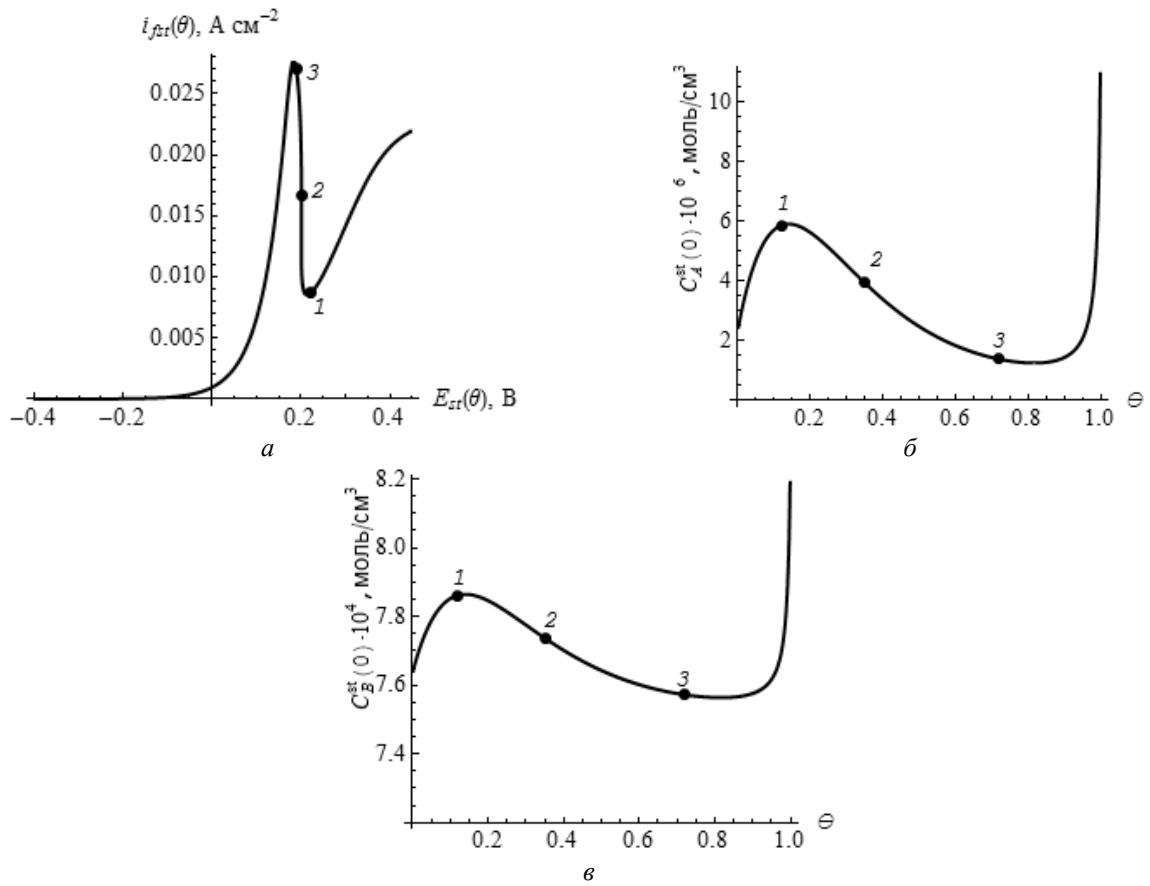


Рис. 1. Стационарна поляризаційна крива модельного процесу (а); залежності від θ стаціонарних концентрацій частинок А (б) та В (в) на поверхні електрода. Точкам на кривих відповідають такі значення θ : 1 – 0.12; 2 – 0.35; 3 – 0.72. Тут і на рис. 2 та 3 використаними значеннями параметрів системи були: $\Gamma = 10^{-9}$ моль·см $^{-2}$; $\gamma = 8$; $\Gamma k_a = 0.1$ см·с $^{-1}$; $\Gamma k_d = 10^{-5}$ моль/см 2 ·с $^{-1}$; $k_e = 10$ с $^{-1}$; $\alpha = 0.5$; $F = 96484$ Кл/моль; $R = 8.314$ Дж/моль·К; $T = 300$ К; $b = 38.7$ В $^{-1}$; $D_A = 2 \cdot 10^{-5}$ см 2 /с; $D_B = 10^{-5}$ см 2 /с; $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см; $c_A^\infty = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/см 3 ; $c_B^\infty = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/см 3 ; $k_1 = 1$ с $^{-1}$; $k_2 = 100$ с $^{-1}$

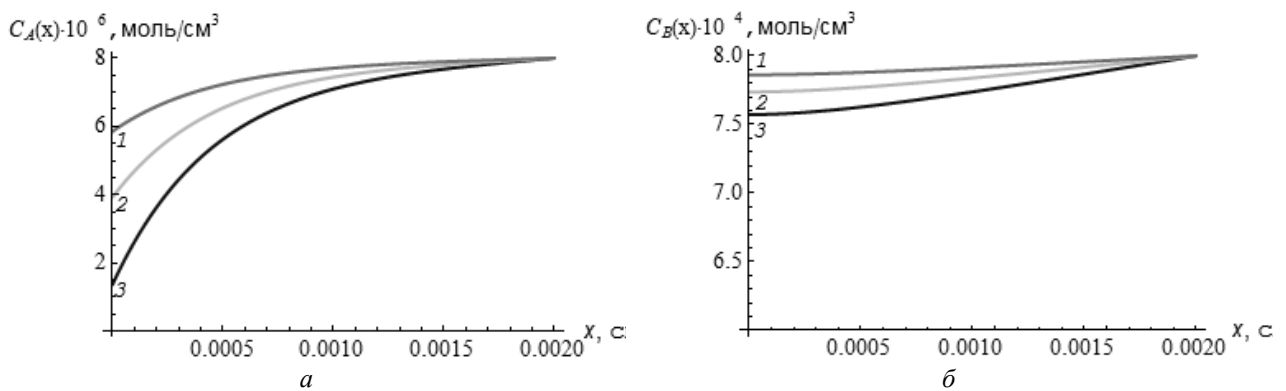


Рис. 2. Криві розподілу концентрацій частинок А (а) і В (б) у дифузійному шарі Нернста за стаціонарних умов. Значення змінної θ є фіксованими і такими як для точок 1, 2 і 3 з рис. 1

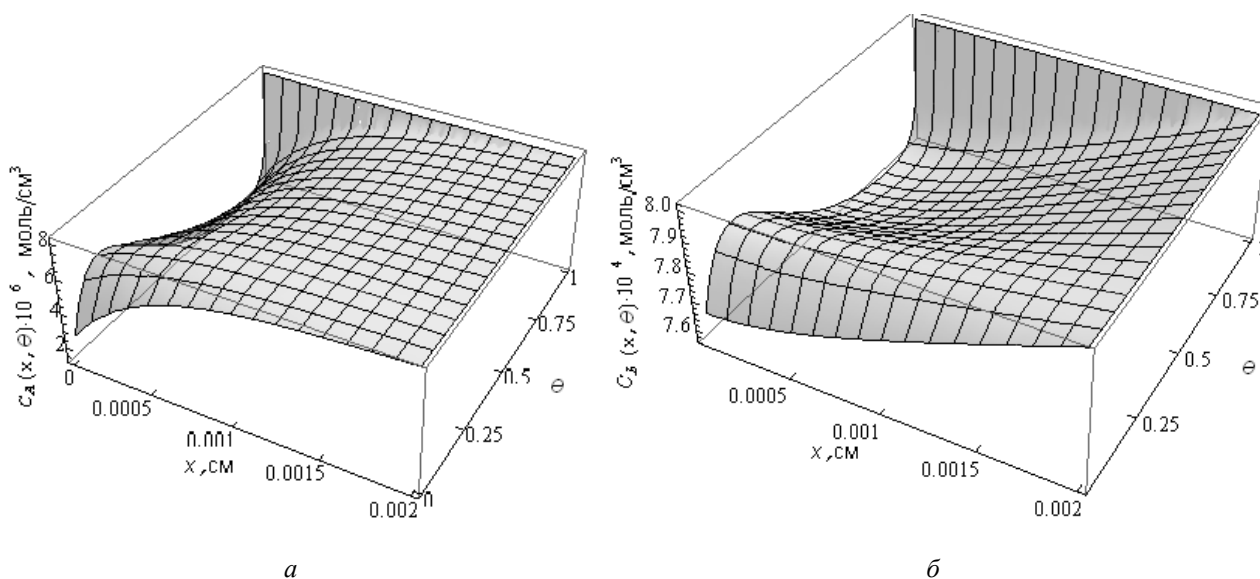


Рис. 3. Розподіл концентрацій частинок А (а) і В (б) у дифузійному шарі Нернста за стаціонарних умов для модельного процесу

Як видно з рис. 3 при $x < d$, меншим значенням параметра θ відповідають більші значення функцій $C_A(x, \theta)$ та $C_B(x, \theta)$, тобто, чим більшим є ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом, тим меншими є концентрації частинок А і В у реакційному шарі. Цей факт також відображає рис. 4, де

зображені п'ять контурів функцій $C_A(x, \theta)$ та $C_B(x, \theta)$.

Швидкість зміни функцій $C_A(x, \theta)$ та $C_B(x, \theta)$ по координаті x відображає рис. 5. Тут зображені градієнти функцій $C_A(x, \theta)$ та $C_B(x, \theta)$, а саме величини $C_A'(x, \theta) = \partial C_A(x, \theta) / \partial x$ та $C_B'(x, \theta) = \partial C_B(x, \theta) / \partial x$ в залежності від значень змінних x та θ .

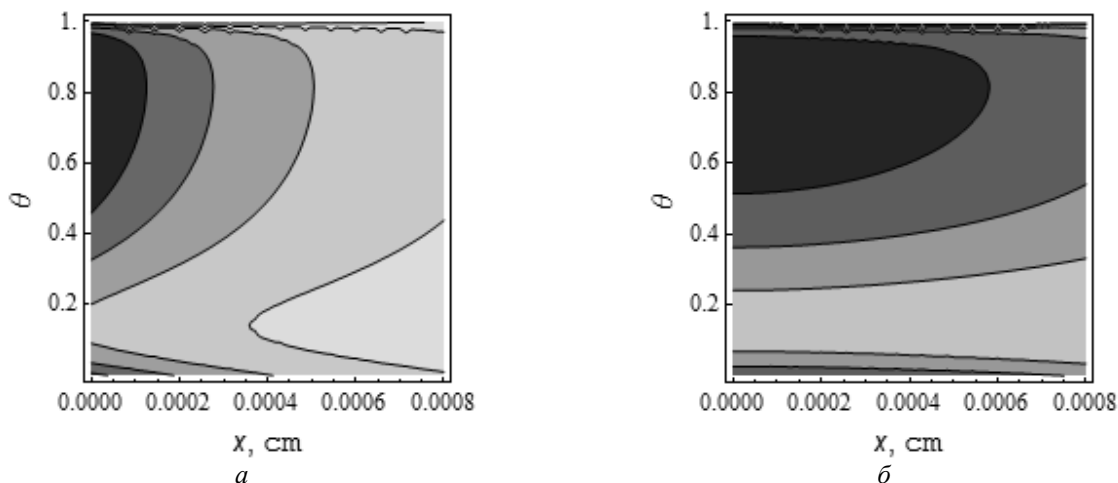


Рис. 4. Контурні функції $C_A(x, \theta)$ (а) і $C_B(x, \theta)$ (б) у реакційному шарі. Значення функції вздовж контуру є сталим. Темніші області відповідають меншим значенням функції

Як видно з рис. 5, значення градієнта концентрації електроактивних частинок А є найбільшим при $x \rightarrow 0$, тобто на внутрішній межі дифузійного шару Нернста. На

протилежну цьому, градієнт концентрації частинок В обертається на нуль у цій області і досягає найбільших значень на зовнішній межі цього шару, тобто при $x \rightarrow d$.

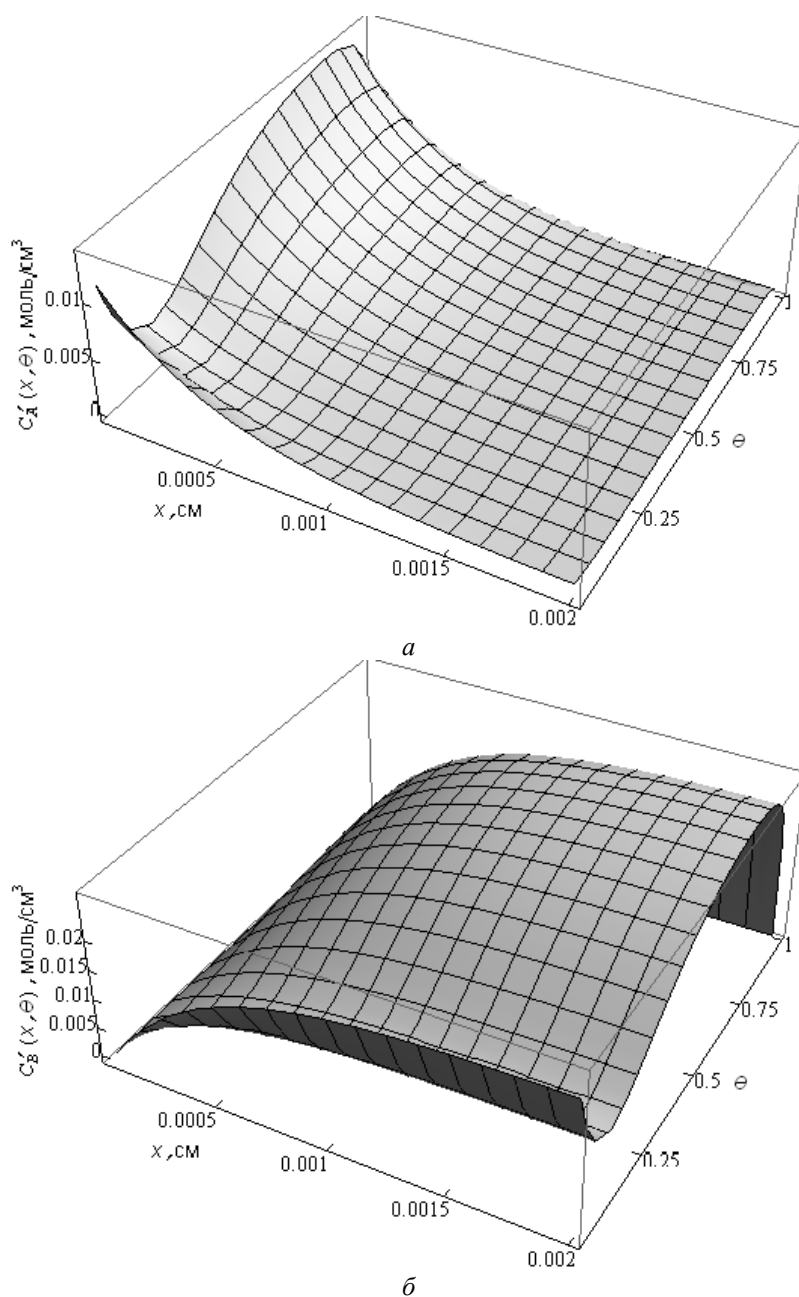


Рис. 5. Градієнти концентрацій електроактивних частинок А (а) і частинок В (б) у дифузійному шарі Нернста за стаціонарних умов для модельного процесу

ВИСНОВКИ

Таким чином, на основі виконаних у роботі аналітичних розрахунків та чисельного моделювання було встановлено особливості розподілу концентрацій у дифузійному шарі Нернста при перебігу у ньому попередньої гомогенної хімічної реакції першого порядку у модельному електрокаталітичному процесі на поверхні

плаского електрода. Розглядався загальний випадок, коли частинки, які беруть участь у хімічній реакції, мають різні коефіцієнти дифузії. У роботі було показано, що функція розподілу концентрації для електроактивних частинок $C_A(x)$ різко змінюється на внутрішній межі дифузійного шару Нернста, тобто при $x \rightarrow 0$. На противагу цьому, функція розподілу концентрації для неелектроактивних частинок $C_B(x)$ зміню-

ється плавно і досягає своїх найбільших значень на зовнішній межі шару Нернста, тобто при $x \rightarrow d$. Залежності стаціонарних концентрацій на поверхні електрода для частинок А та В від ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом θ мають, як і вольт-амперна крива розгляданого процесу, N-подібну форму. Проте у даному випадку максимуму кривих відповідають низькі значення θ , а їх мінімуму – високі значення θ . Значення градієнта концентрації

електроактивних частинок А є найбільшим при $x \rightarrow 0$, тобто на внутрішній межі дифузійного шару Нернста. На противагу цьому, градієнт концентрації частинок В обертається на нуль у цій області і досягає найбільших значень на зовнішній межі цього шару, тобто при $x \rightarrow d$. Отримані результати допоможуть у розумінні нелінійної поведінки на межі поділу електрод/електроліт за стаціонарних умов.

Особенности распределения концентраций в приповерхностном слое в ходе гомогенной химической реакции первого порядка в модельном электрокаталитическом процессе при стационарных условиях

О.И. Гичан

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, gichan@meta.ua

В данной теоретической работе исследуется модельный электрокаталитический процесс с потенциалазависимости адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц на поверхности плоского электрода и предшествующей гомогенной химической реакцией первого порядка в диффузионном слое Нернста. Адсорбционный процесс описывается изотермой Фрумкина. Лимитирующей стадией рассматриваемого процесса является предшествующая гомогенная химическая реакция. Цель работы заключается в получении и анализе аналитических выражений для распределения концентраций частиц, которые участвуют в гомогенной химической реакции первого порядка и имеют разные коэффициенты диффузии. Рассматривается случай стационарных условий. Выбранная модельная система принадлежит к N-NDR типу. Ее вольт-амперная кривая имеет N-образную форму с областью негативного дифференциального сопротивления (NDR), где возникают динамические неустойчивости. Получено точное решение системы дифференциальных уравнений, которое описывает распределения концентраций в диффузионном слое Нернста. Получены зависимости стационарных концентраций на поверхности электрода от степени покрытия електродной поверхности адсорбатом θ . Проанализированы функции градиентов концентраций реагирующих частиц от расстояния до поверхности электрода и параметра θ . В работе было показано, что функция распределения концентраций для электроактивных частиц резко изменяется на внутренней границе диффузионного слоя Нернста. В противоположность этому, функция распределения концентраций для неэлектроактивных частиц изменяется плавно и достигает своих наивысших значений на внешней границе слоя Нернста. Зависимости стационарных концентраций на поверхности электрода для электроактивных и неэлектроактивных частиц от параметра θ имеют, как и вольт-амперная кривая рассматриваемого процесса, N-образную форму. Однако в данном случае максимуму кривых отвечают низкие значения θ , а их минимуму – высокие значения θ . Значение градиента концентраций электроактивных частиц наибольшее на внутренней границе диффузионного слоя Нернста. В противоположность этому, градиент концентраций неэлектроактивных частиц стремится к нулю в этой области и достигает наибольших значений на внешней границе этого слоя. Полученные результаты помогут в понимании нелинейного поведения неравновесной системы.

Ключевые слова: распределение концентраций, гомогенная химическая реакция первого порядка, диффузионный слой Нернста, коэффициент диффузии, модельная N-NDR система

Peculiarities of the concentration distribution in the near-electrode layer in a course of homogeneous chemical reaction of the first order in a model electrocatalytic process under steady-state conditions

O.I. Gichan

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, gichan@meta.ua

In this theoretical study, the model electrocatalytic process with potential-dependent adsorption/desorption of electroactive species on planar electrode surface and a preceding homogeneous chemical reaction of first order in the Nernst diffusion layer is investigated. The adsorption process is described by the Frumkin isotherm. The limiting stage of the process under consideration is a preceding homogeneous chemical reaction. The purpose of the work is to obtain and analyze the analytical expressions for the concentration distributions of species taking part of a homogeneous chemical reaction of first order with different diffusion coefficients. The case of stationary conditions is considered. The chosen model system belongs to the N-NDR type of system. The system's voltammetric curve has the N-shaped form with the region of the negative differential resistance (NDR), where dynamic instabilities occur. An exact solution of a system of differential equations describing the concentration distribution in the Nernst diffusion layer was obtained. The dependences of electrode surface stationary concentrations on the coverage by adsorbate θ were obtained. The functions of concentration gradients of reactive species depending on a distance to electrode surface and the parameter θ were analyzed. It was shown that the function of concentration distribution for electroactive species changes sharply on inner side of the Nernst diffusion layer. In contrast to this, the function of concentration distribution for non-electroactive species changes smoothly and reaches its greatest value on outer side of the Nernst diffusion layer. The curves of the dependences of electrode surface stationary concentrations for electroactive and for non-electroactive species on the parameter θ as well as the system's voltammetric curve have N-shaped form. But in this case the maxima of the curves correspond to low values of θ and their minima correspond to high values of θ . The value of the concentration gradient of electroactive particles reaches its maximum value on inner side of the Nernst diffusion layer. In contrast to this, the concentration gradient of non-electroactive particles turns to zero in this area and reaches its maximum value on outer side of the Nernst diffusion layer. The obtained results can be applied for a better understanding of the non-linear behavior of non-equilibrium system.

Keywords: concentration distribution, first order homogeneous chemical reaction, Nernst diffusion layer, diffusion coefficient, model N-NDR system

ЛІТЕРАТУРА

1. Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Bueno P. et al. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 452, N 2. – P. 229–234.
2. Bisquert J. Beyond the quasistatic approximation: Impedance and capacitance of an exponential distribution of traps // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 235203.
3. Schiller R., Balog J., Nagy G. Continuous-time random-walk theory of interfering diffusion and chemical reaction with an application to electrochemical impedance spectra of oxidized Zr-1%Nb // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123, N 9. – P. 094704.
4. Jukic A., Metikos-Hukovic M. The hydrogen evolution reaction on pure and polypyrrole-coated GdNi₄Al electrodes // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48, N 25–26. – P. 3929–3937.
5. Boukamp B.A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances // Solid State Ionics. – 2004. – V. 169, N 1–4. – P. 65–73.
6. Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics // Solid State Ionics. – 2003. – V. 157, N 1–4. – P. 29–33.
7. Boukamp B.A., Verbraeken M., Blank D.H.A., Holtappels P. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177, N 26–32. – P. 2539–2541.
8. Nielsen J., Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes // J. Electrochim. Acta. – 2014. – V. 115. – P. 31–45.

9. Коутецкий Я., Левич В.Г. Применение вращающегося дискового электрода к изучению кинетических и каталитических процессов в электрохимии // Журнал физической химии. – 1958. – Т. 32, N 7. – С. 1565–1575.
10. Volgin V.M., Davydov A.D. Effect of migration on homogeneous redox electrocatalysis at rotating disk electrode // *Electrochim. Acta*. – 2018. – V. 259. – P. 56–65.
11. Гічан О.І. До питання про вплив фізико-хімічних параметрів на частоту спонтанних електрохімічних коливань // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2017. – Т. 8. № 3. – С. 225–249.
12. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On stability of model electrocatalytic process with Frumkin adsorption isotherm occurring on spherical electrode // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48, N 2. – P. 154–162.
13. Гічан О.І. Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми // Доповіді НАН України. – 2013. – № 11. – С. 67–74.
14. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Bulk concentration and dynamic stability of a model electrochemical system with a preceding chemical reaction // *Electrochim. Acta*. – 2013. – V. 112. – P. 957–966.
15. Pototskaya V.V., Gichan O.I. Role of ohmic losses in appearance of dynamic instabilities in model electrochemical system with cylindrical electrode under potentiostatic conditions // *Russ. J. Electrochem.* – 2014. – V. 50, N 11. – P. 1009–1019.
16. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Can a form of electrode/electrolyte interface change the ranges of dynamic instabilities? // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2016. – V. 48 (B). – P. 7–12.
17. Гічан О.І. Динамічні нестійкості на зарядженій границі: вплив масопереносу // Доповіді НАН України. – 2016. – № 10. – С. 47–53.
18. Frumkin A.N. Die Kapillarkurve der höheren Fettsauren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1925. – V. 116. – С. 466–473.
19. Michel R., Montella C. Diffusion–convection impedance using an efficient analytical approximation of the mass transfer function for a rotating disk // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – V. 736. – P. 139–146.

REFERENCES

1. Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Bueno P., Longo E., Bulhões L.O.S. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1998. **452**(2): 229.
2. Bisquert J. Beyond the quasistatic approximation: Impedance and capacitance of an exponential distribution of traps. *Phys. Rev. B*. 2008. **77**: 235203.
3. Schiller R., Balog J., Nagy G. Continuous-time random-walk theory of interfering diffusion and chemical reaction with an application to electrochemical impedance spectra of oxidized Zr-1%Nb. *J. Chem. Phys.* 2005. **123**(9): 094704.
4. Jukic A., Metikos-Hukovic M. The hydrogen evolution reaction on pure and polypyrrole-coated GdNi₄Al electrodes. *Electrochim. Acta*. 2003. **48**(25–26): 3929.
5. Boukamp B.A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid State Ionics*. 2004. **169**(1–4): 65.
6. Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics*. 2003. **157**(1–4): 29.
7. Boukamp B.A., Verbraeken M., Blank D.H.A., Holtappels P. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? *Solid State Ionics*. 2006. **177**(26–32): 2539.
8. Nielsen J., Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes *Electrochim. Acta*. 2014. **115**: 31.
9. Koutetskiy Y., Levich V.G. Primeneniye vrashchayushchegosya diskovogo elektroda k izucheniyu kineticheskikh i kataliticheskikh protsessov v elektrokhimii. *Zhurn. Fiz. Khimii*. 1958. **32**: 1565. [in Russian].
10. Volgin V.M., Davydov A.D. Effect of migration on homogeneous redox electrocatalysis at rotating disk electrode. *Electrochim. Acta*. 2018. **259**: 56.
11. Gichan O.I. On the problem of physical-chemical parameters influence on frequency of spontaneous electrochemical oscillations. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2017. **8**(3): 225 [in Ukrainian].
12. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On stability of model electrocatalytic process with Frumkin adsorption isotherm occurring on spherical electrode. *Russ. J. Electrochem.* 2012. **48**(2): 154.
13. Gichan O.I. Peculiarities of the Hopf instability onset on a charged interface of planar, cylindrical, and spherical forms. *Dopovidi NAN Ukraine*. 2013. **11**: 67. [in Ukrainian].

14. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Bulk concentration and dynamic stability of a model electrochemical system with a preceding chemical reaction. *Electrochim. Acta*. 2013. **112**: 957.
15. Pototskaya V.V., Gichan O.I. Role of ohmic losses in appearance of dynamic instabilities in model electrochemical system with cylindrical electrode under potentiostatic conditions. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**(11): 1009.
16. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Can a form of electrode/electrolyte interface change the ranges of dynamic instabilities? *Bulgarian Chemical Communications*. 2016. **48**(B): 7.
17. Gichan O.I. Dynamic instabilities on a charged boundary: influence of mass transfer. *Dopovidi of NAS of Ukraine*. 2016. **10**: 47. [in Ukrainian].
18. Frumkin A.N. Die Kapillarkurve der höheren Fettsauren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1925. **116**: 466.
19. Michel R., Montella C. Diffusion–convection impedance using an efficient analytical approximation of the mass transfer function for a rotating disk. *J. Electroanal. Chem.* 2015. **736**: 139.

Надійшла 14.05.2018, прийнята 14.08.2018