

СУЧАСНА ЕЛЕКТРОХІМІЯ



освіта

наука

виробництво

**СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ:
ОСВІТА, НАУКА, ВИРОБНИЦТВО**

Харків 2015

УДК 544.6 : 621.35

ББК 24.57

С 89

Рецензенти : *А.П.Марченко*, д-р техн. наук, проф., проректор
Національного технічного університету «ХПІ»
Ю.В.Холін, д-р хім. наук, проф., проректор
Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна

Друкується за рішенням Вченої ради Національного
технічного університету «ХПІ», протокол № 7 від 03 липня 2015 р.

С 89 Сучасні проблеми електрохімії : освіта, наука, виробництво : збірник
наукових праць. – Харків : НТУ «ХПІ», 2015. – 294 с.

ISBN 978-617-7306-48-0

Надано огляд сучасного стану досліджень з актуальних проблем електрохімії та електрохімічних технологій, зокрема детально висвітлені фундаментальні аспекти, будову і властивості розчинів електролітів, композитні та конверсійні покриття, закономірності перебігу найважливіших у практичному відношенні електрохімічних реакцій, проблеми електрохімічної енергетики та моніторингу довкілля, корозійно-електрохімічні властивості матеріалів, наукові, соціальні та освітянські аспекти технічної електрохімії.

Розраховано на викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів, науковців та фахівців в галузі електрохімії та електрохімічних виробництв.

УДК 544.6 : 621.35

ББК 24.57

© Колектив авторів 2015 р.

© НТУ «ХПІ» 2015 р.

ISBN 978-617-7306-48-0

ЗМІСТ

Від наукових редакторів тематичного збірника наукових праць «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ: ОСВІТА, НАУКА, ВИРОБНИЦТВО»	13
ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	
А.О. Омельчук, Р.М. Пшеничний ФТОРИД-ІОННІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ.....	15
Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ: ФИЛОСОФИЯ СИНЕРГИЗМА.....	17
А.Б. Величенко, О.И. Касьян КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ: ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.....	21
М.С. Хома, М.Р. Чуцман, Б.М. Дацко СТУПІНЬ НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ 17Г1СУ ЗА КОРОЗІЇ В РОЗЧИНАХ ПРИ НАЯВНОСТІ СІРКОВОДНЮ.....	23
Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.Т.М. Аль-Шуучи, Н.Н. Камнева, С.В. Шеховцов, А.И. Маринин, А.П. Крышталъ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОАГУЛЯЦИЯ ОРГАНОЗОЛЕЙ ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀	25
В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Є.В. Тімухін СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДІВ, СУЛЬФІДІВ ТА СУЛЬФОФТОРИДІВ ЛАНТАНІДІВ.....	27
O.N. Kalugin, B. A. Marekha, Iu.V. Voroshylova, O.V. Lukinova, V.A. Koverga, A. Idrissi, A.K. Adya IONIC LIQUIDS AND BINARY MIXTURES BASED ON THEM: FROM MICROSCOPIC STRUCTURE TO NEW FUNCTIONAL MATERIALS IN ELECTROCHEMISTRY.....	29
В.В. Нечипорук, В.В. Міщенчук, Н.В. Хованець, М.М. Ткачук, В.Д. Юзькова МОДЕЛЮВАННЯ НЕСТАЦІОНАРНОЇ МАКРОКІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ КОЛИВНИХ НЕСТІЙКОСТЕЙ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ N-NDR ТИПУ.....	31
Г.Я. Колбасов, С. В. Волков, И.А. Русецкий, В.С. Воробец, И.А. Слободянюк ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.....	33
А.В. Потапенко, В.А. Галагуз, Э.В. Панов ДИФУЗИЯ ЛИТИЯ В КАТОД С/LiFePO ₄ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ РАСТВОРА БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТА ЛИТИЯ.....	35
Д.Г. Королянчук, В.Г. Нефедов ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ.....	37
В.Ф. Варгалюк, С.И. Оковитый, В.А. Полонский, О.С. Стец, А.И. Щукин КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ.....	39
О.І. Кунтий, О.Я. Добровецька, І.В. Салдан, О.В. Решетняк, І.Л. Левчук, С.А. Корній ОДЕРЖАННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ БІМЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ У СЕРЕДОВИЩІ ОРГАНІЧНИХ АПРОТОННИХ РОЗЧИННИКІВ.....	41

УДК 533.72: 541.13

В.В. Нечипорук, В.В. Міщенчук, Н.В. Хованець, М.М. Ткачук, В.Д. Юзькова**МОДЕЛЮВАННЯ НЕСТАЦІОНАРНОЇ МАКРОКІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМ
ВИНИКНЕННЯ КОЛИВНИХ НЕСТІЙКОСТЕЙ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ В
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ N-NDR ТИПУ***Буковинський державний медичний університет*

Розроблено математичну модель нестационарної електрохімічної кінетики для електровідновлення аніонів на обертовому дисковому електроді (ОДЕ). В моделі вперше враховано комплексний вплив процесів релаксації в дифузійній частині подвійного електричного шару і масопереносу шляхом міграції, конвекції і дифузії на кінетику електродних реакцій. Модель апробована на прикладі електровідновлення персульфат-іонів на ОДЕ в умовах осциляцій «фрумкінського типу». Спостерігається узгодження результатів моделювання з експериментом, особливо щодо форми та амплітуди коливань. Результати модельних випробувань доводять, що розглянуті процеси є причиною виникнення коливань «фрумкінського типу» в електрохімічних системах.

Серед задач, які стоять перед сучасною хімічною наукою важливе місце займає ліквідація розриву між теорією та експериментом. Одним із шляхів такого зближення є моделювання процесу, що вивчається, в рамках різних теоретичних підходів. При цьому, критерієм справедливості теорії є узгодженість модельного розрахунку із експериментом.

В системах з низьким значенням іонної сили (за концентрацій іонів менших ніж децимолярні) зростає вплив на кінетику електродних реакцій процесів, які відбуваються в дифузійній частині подвійного електричного шару [1]. Кількісне врахування такого впливу переважно здійснювалося в рамках теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна.

В роботі ставиться завдання:

- комплексно описати вплив на нестационарну макрокінетику електродних реакцій релаксаційних процесів в дифузійній частині подвійного електричного шару і масообміну за рахунок конвекції, міграції та дифузії;

- здійснити апробацію моделі на прикладі електровідновлення персульфат-аніонів на обертовому дисковому електроді в умовах осциляцій «Фрумкінського типу».

Всі рівняння моделі базуються на основі апробованих і загальновідомих теорій: будови подвійного електричного шару (модель Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема), уповільненого розряду-іонізації, масопереносу.

Теорії подвійного електричного шару (ПЕШ) Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема та уповільненого розряду-іонізації є феноменологічними, в той же час квантово-механічні моделі ПЕШ та електрохімічної кінетики (які розвивалися починаючи з Маркуса, Левича, Догонадзе, Кузнецова тощо) при моделюванні відновлення персульфат-іону дають на даний час лише якісні узгодження [2-3]. Крім того, моделювання складних нестационарних процесів із використанням квантово-механічного під-

ходу призвело б значного математичного ускладнення і, очевидно, було б малоефективним для кількісного розв'язку поставлених задач, а тому нами не використовувалося.

В моделі припускається ізотермічність (термостат) та одномірність системи, а також існування стаціонарної вимушеної конвекції поблизу обертового дискового електроду. Перенос іонів лімітується в пограничному дифузійному шарі постійної товщини, а електроліт представлявся у вигляді:

1) об'єму розчину з постійними концентраціями всіх компонентів, які задовольняють умову електронейтральності, а омичне падіння напруги описується законом Ома;

2) дифузійного пограничного шару, в якому строго описано переміщення частинок в рамках теорії масопереносу з допомогою рівнянь матеріального балансу з врахуванням механізмів переносу речовини завдяки дифузії, міграції, конвекції та умови електронейтральності. Стаціонарна конвекція біля обертового дискового електроду (ОДЕ) описана з допомогою гідродинамічних рівнянь Нав'є-Стокса та неперервності, розв'язок яких одержано в роботах [4-5].

3) дифузійна та щільна частина ПЕШ моделювалася на основі рівнянь теорії Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема із врахуванням зміни заряду поверхні робочого електроду зумовленого неспівпадінням фарадеївського та фазового струмів (рівняння балансу заряду).

В електрохімічній комірці підтримувався режим постійної різниці потенціалів між робочим та допоміжним електродами.

Модель апробована на прикладі електровідновлення персульфат-іонів на ОДЕ в умовах осциляцій «Фрумкінського типу». Механізм електродної реакції відновлення персульфат-іону є двох стадійним [6].

Параметри моделі: частота обертання та площа ОДЕ, температура, значення підключеного опо-

ру, концентрації іонів електроліту відповідають експериментальним даним [7].

Одержана модель, що представлена системою алгебраїчних, звичайних диференціальних та диференціальних рівнянь в частинних похідних

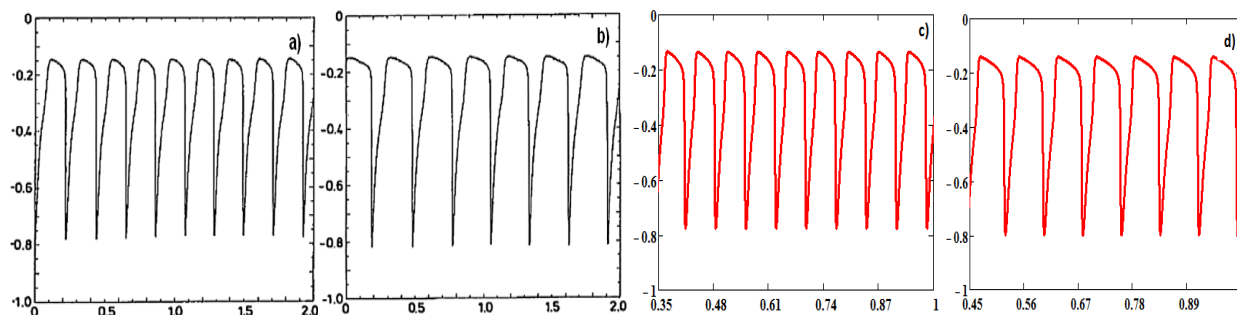


Рис. 1. Експериментальні [6] (рис. 1а, 1б) і розраховані (рис. 1с, 1д) дані коливань струму на мідному ОДЕ. Значення фіксованого потенціалу: $-0,9009\text{V}$ (1а, 1с); $-0,9053\text{V}$ (1б, 1д).

Таким чином, результати модельних досліджень показали, що виникнення коливань «фрумкінського» типу може бути пояснено комплексним врахуванням впливу процесів релаксації в дифузійній частині ПЕШ і масопереносу на нестационарну кінетику електродних реакцій.

Спостерігається неузгодженість щодо частоти, залишалася не виявленою кількісна оцінка зсуву потенціалу нульового заряду зумовленого специфічною адсорбцією катіонів. Причиною цього є нехтування впливом специфічної адсорбції на будову ПЕШ та на кінетику процесів. Крім того, як показано в роботі [8], описання щільної частини ПЕШ є складнішим завданням, ніж описання дифузійного шару Гуї-Чепмена, оскільки потребує врахування ефекту діелектричного насичення (залежності діелектричної проникності від напруженості), електрострикції (стиснення шару молекул води при збільшенні напруженості) та сил відображення, що відповідають фізичній адсорбції розчинника.

Тим не менше, вивчення коливання в таких системах є хорошим полігоном для перевірки макроскопічних теорій будови ПЕШ та впливу процесів, які в ньому відбуваються, на кінетику електро-

розв'язана методом кінечних елементів.

Результати теоретичних розрахунків непогану узгоджуються з експериментом [7], особливо для амплітуди і форми коливань (рис.1).

дних реакцій.

Список літератури:

1. V. V. Mishchenchuk, V.V. Nechporuk, M. M. Tkachuk, V. D. Yuz`kova, *Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions*, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 153-166.
2. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, *Exploring the molecular features of cationic catalysis phenomenon: Peroxodisulfate reduction at a mercury electrode*, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2005) 1181-129.
3. Nazmutdinov R. R., Glukhov D.V., Tsirlina G.F., Petrii O.A. *Molecular approach to the description of the reduction reaction of the persulfate ions on mercury electrode* // *Russ. J. Electroanal. Chem.* 38 (2002). 812-824.
4. V.G. Levich, *Physicochemicalhydrodynamics*, Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1962.
5. Pleskov Y. C., Pelinovsky C. Y. *Rotating disk electrode*. - M.: Nauka, 1972. - 344 P.
6. Thomberg T. *The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes* / T. Thomberg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 582. P. 130-143.
7. W. Wolf, M. Purgand, J. Ye, M. Eiswirth, K. Doblhofer. *Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate*. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 96 (1992) 1797.
8. J. Ross Macdonald, Carl A. Barlow, *Theory of Double-Layer Differential Capacitance in Electrolytes*, *Journal of Chemical physics* 36 (1962) 3062-3080.

SIMULATION OF UNSTEADY MACROKINETICS AND THE MECHANISM OF OCCURRENCE OF OSCILLATORY INSTABILITY OF STATIONARY STATES IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS SUCH AS N-NDR TYPE

Nechporuk V.V., Mishchenchuk V.V., Khovanets N.V., Tkachuk M.M., Yuz`kova V.D.

Mathematical model of non-stationary electrochemical kinetics for the electroreduction of anions on rotating disk electrode (RDE) has been elaborated. This model is the first that takes into account the complex influence of the relaxation processes in the diffuse part of the electrical double layer and the mass transfer due to migration, convection and diffusion on the kinetics of electrode reactions. The model was tested on the example of the electroreduction of persulfate ions on RDE in terms of «Frumkin's type» oscillations. Good agreement of our theoretical results with experiment is observed, especially for amplitude and form of the oscillations. Results of the model testing proved that the processes which we considered are the cause of the emergence of «Frumkin's type» oscillations in electrochemical systems.

Key words: oscillations, electroreduction of anions, rotating disk electrode, diffuse layer