ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2022, том 58, № 9, с. 535–550

УДК 544.654.2

ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ДИСКОВЫЙ ЭЛЕКТРОД: РОЛЬ СОСТАВА И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРА[1]

© 2022 г. **В. М. Волгин[a, b, *], Т. Б. Кабанова[b], В. Н. Андреев[b], А. Д. Давыдов[b, **]**

[a] *Тульский государственный университет, просп. Ленина, 92, Тула, 300012 Россия*

[b] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: volgin@tsu.tula.ru*

***e-mail: davydov@elchem.ac.ru*

Поступила в редакцию 20.02.2022 г.
После доработки 14.03.2022 г.
Принята к публикации 16.03.2022 г.

Проведено теоретическое исследование процессов массопереноса при электроосаждении металла на вращающемся дисковом электроде из раствора, содержащего три сорта ионов (электроактивный катион металла и индифферентный электролит, включающий неэлектроактивные катион и анион). В качестве математической модели использованы приведенные к безразмерному виду уравнения Нернста–Планка в приближении электронейтральности раствора, учитывающие электродиффузионный и конвективный перенос всех сортов ионов. Численное решение математической модели осуществлялось методом конечных объемов с использованием неравномерной сетки. В результате численного решения получены распределения потенциала и концентраций ионов с учетом взаимодействия электрического и гидродинамического полей в растворах с разной концентрацией индифферентного электролита при различных значениях коэффициентов диффузии ионов всех сортов. Получены зависимости предельного тока электроосаждения металла от концентрации индифферентного электролита. При расчетах плотности предельного тока в отсутствие конвекции проведен расчет толщины диффузионного слоя Нернста с учетом эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов при разных концентрациях индифферентного электролита. На нескольких примерах с различным соотношением коэффициентов диффузии аниона и неэлектроактивного катиона электролита сделаны оценки погрешности расчета предельного тока с использованием приближения диффузионного слоя Нернста относительно предельного тока, полученного с учетом конвективного переноса ионов.

Ключевые слова: электровосстановление, массоперенос, предельный ток, численное моделирование, вращающийся дисковый электрод, диффузионный слой Нернста

DOI: 10.31857/S042485702209016X

ВВЕДЕНИЕ

Для количественного описания процессов переноса в электрохимических системах необходимо использовать математические модели, учитывающие электродиффузионный и конвективный перенос всех сортов ионов [1–3]. В рамках теории разбавленных электролитов и приближении электронейтральности среды широко применяются уравнения Нернста–Планка:

$$dc_k/dt = -\mathrm{div}(\mathbf{j}_k), \quad \sum_{k=1}^{N} z_k c_k = 0, \qquad (1)$$

где $c_k, \mathbf{j}_k, z_k$ – концентрация, поток и зарядность ионов k-го сорта, соответственно; t – время; N – количество сортов ионов, присутствующих в растворе.

Потоки ионов, учитывающие электродиффузионный и конвективный механизмы переноса, определяются так:

$$\mathbf{j}_k = -D_k \mathrm{grad}(c_k) - \frac{z_k F D_k c_k}{RT} \mathrm{grad}(\varphi) + c_k \mathbf{v}, \qquad (2)$$

где D_k – коэффициент диффузии ионов k-го сорта; φ – электрический потенциал в растворе; $\mathbf{v}$ – гидродинамическая скорость раствора; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора.

[1] Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

Конвекция раствора электролита приводит к его интенсивному перемешиванию и обеспечивает достижение высоких плотностей тока. При этом концентрации ионов отличаются от их объемных значений только в непосредственной близости от поверхности электрода (в диффузионном слое), где силы вязкости преобладают над силами инерции. Исходя из этого, Нернстом была предложена модель диффузионного слоя, в котором раствор электролита считается неподвижным [4, 5]. При этом отсутствовал метод расчета толщины диффузионного слоя Нернста, и ее можно было определить только экспериментально для конкретных гидродинамических условий. Использование приближения диффузионного слоя Нернста позволило существенно упростить математическое описание процессов переноса за счет исключения конвективного переноса и возможности использования одномерных моделей изменения концентраций и потенциала в диффузионном слое Нернста.

В 1907 г. Эйкеным было получено аналитическое решение задачи одномерного стационарного электродиффузионного переноса в слое неподвижного раствора с тремя сортами ионов (электроактивный катион, катион и анион индифферентного электролита) и установлена зависимость предельной плотности тока от концентрации индифферентного электролита [6].

Уравнения стационарного электродиффузионного переноса в диффузионном слое Нернста, содержащем N сортов ионов, из которых N_e являются электроактивными, могут быть записаны в следующем виде:

$$D_k\left(\frac{dc_k}{dz}+\frac{z_kFc_k}{RT}\frac{d\varphi}{dz}\right)=\frac{i_k}{z_kF},\quad k=1\ldots N_e,$$
$$\frac{dc_k}{dz}+\frac{z_kFc_k}{RT}\frac{d\varphi}{dz}=0,\quad k=N_e+1\ldots N,\quad \sum_{k=1}^{N}z_kc_k=0, \tag{3}$$

где i_k – парциальная плотность тока ионов k-го сорта (условно принято, что катодная плотность тока является положительной); z – пространственная координата по толщине диффузионного слоя Нернста, $z = 0$ на поверхности электрода.

Уравнения (3) являются следствием уравнений (1) для одномерного стационарного переноса в неподвижном растворе.

На внешней границе диффузионного слоя Нернста, имеющего толщину L, значения концентраций всех сортов ионов равны их значениям в объеме раствора электролита, а потенциал в растворе может быть принят равным нулю:

$$c_k(L)=c_{k,\mathrm{b}},\quad \varphi(L)=0. \tag{4}$$

Модель процессов переноса, базирующаяся на концепции диффузионного слоя Нернста (уравнения (3) и (4)), оказалась весьма плодотворной и получила широкое применение при теоретическом исследовании влияния миграции на процессы ионного переноса и определении предельной плотности тока в различных электрохимических системах [7–14]. В дальнейшем эта модель была использована для получения аналитических решений задач стационарного переноса с учетом кинетики электрохимической реакции [15–17], для исследования процессов переноса в системах с гомогенными химическими реакциями [18], в электромембранных системах [19–21], в проточных пористых электродах [22–24].

Однако приближение диффузионного слоя Нернста не в полной мере учитывает особенности процессов переноса в электрохимических системах, что может привести не только к количественным, но и качественным ошибкам. Отметим только три возможные причины таких ошибок:

(1) постоянство электродиффузионных потоков ионов по всей толщине диффузионного слоя (для электроактивных ионов потоки отличны от нуля, а для неэлектроактивных ионов потоки равны нулю);

(2) независимость распределений концентраций и потенциала от коэффициентов диффузии неэлектроактивных ионов;

(3) одинаковая для всех сортов ионов толщина диффузионного слоя.

При учете конвективного переноса из уравнений Нернста–Планка (1) для одномерного стационарного переноса вытекают следующие интегро-дифференциальные уравнения:

$$D_k\left(\frac{dc_k}{dz}+\frac{z_kFc_k}{RT}\frac{d\varphi}{dz}\right)-\int_0^z v_z\frac{dc_k}{dz}dz=\frac{i_k}{z_kF},$$
$$k=1\ldots N_e,$$
$$D_k\left(\frac{dc_k}{dz}+\frac{z_kFc_k}{RT}\frac{d\varphi}{dz}\right)-\int_0^z v_z\frac{dc_k}{dz}dz=0, \tag{5}$$
$$k=N_e+1\ldots N,$$
$$\sum_{k=1}^{N}z_kc_k=0,$$

где v_z – нормальная к поверхности электрода составляющая гидродинамической скорости.

Система уравнений (5) отличается от уравнений переноса в неподвижном растворе (3) наличием конвективных членов $\int_0^z v_z\frac{dc_k}{dz}dz$ и учетом коэффициентов диффузии всех ионов, в том числе неэлектроактивных ионов.

Постоянство электродиффузионных потоков в рамках приближения слоя Нернста является следствием пренебрежения членами, учитывающими конвективный перенос ионов. При наличии конвекции скорость раствора уменьшается

по мере приближения к электроду и становится равной нулю только на его поверхности (во многих случаях нормальная к поверхности электрода составляющая скорости раствора может быть аппроксимирована степенной функцией, например, $v_z = -az^2$). В результате конвективного переноса электромиграционные потоки ионов в диффузионном слое изменяются по толщине диффузионного слоя, соотношение (5): на внешней границе диффузионного слоя диффузионные составляющие потоков равны нулю, а миграционные составляющие отличны от нуля как для электроактивных, так и для неэлектроактивных ионов. При этом соотношения (3) выполняются только на поверхности электрода, в то время как соотношения (5) выполняются как на поверхности электрода, так и во всем диффузионном слое. Граничные условия (4) для уравнений конвективной электродиффузии (5) следует задавать на бесконечности или, по крайней мере, при достаточно больших значениях L, так чтобы конечные размеры расчетной области не оказывали влияния на распределения концентраций ионов и потенциала.

Как видно из уравнений (5), описывающих перенос неэлектроактивных ионов с учетом конвекции, распределения концентраций ионов и потенциала в диффузионном слое зависят от коэффициентов диффузии всех сортов ионов, что при различных значениях коэффициентов диффузии может приводить к формированию нескольких диффузионных слоев (в общем случае $N - 1$ диффузионных слоев, так как в силу электронейтральности раствора независимо могут изменяться концентрации только $N - 1$ ионов). В приближении слоя Нернста вблизи электрода всегда формируется только один стационарный диффузионный слой, так как диффузионная составляющая потоков ионов отлична от нуля по всей толщине этого слоя.

В связи с указанными выше различиями процессов переноса в подвижном и неподвижном растворах возникает проблема: можно ли использовать приближение диффузионного слоя Нернста и определять толщину диффузионного слоя для раствора, содержащего ионы с различными значениями коэффициентов диффузии?

Для решения этой проблемы необходимо знать решение задачи одномерного стационарного переноса с учетом конвекции для раствора, содержащего несколько сортов ионов, которые имеют разные значения коэффициентов диффузии.

Для анализа сформулированной проблемы мы использовали такие модельные условия протекания электрохимических процессов электроосаждения металла, которые позволяют провести детальное сравнение результатов расчетов в рамках диффузионной модели Нернста с результатами современных численных методов решения задач массопереноса с учетом конвекции.

Наиболее простой и достаточно широко используемой электрохимической системой, в которой обеспечивается равнодоступность поверхности электрода, является вращающийся дисковый электрод (**ВДЭ**). Поэтому для определенности далее будем рассматривать решение указанных проблем на примере ВДЭ. При этом предполагаем, что условия проведения процесса электроосаждения металла в достаточной степени соответствуют условиям равнодоступности поверхности ВДЭ. Полученные результаты могут быть перенесены на другие типы электрохимических систем с конвективным переносом.

Как известно, аналитическое решение системы уравнений (5) с граничными условиями (4) возможно только для двух случаев. Впервые аналитическое решение задачи об ионном переносе к ВДЭ для **раствора с избытком индифферентного электролита**, когда миграционным переносом электроактивных ионов можно пренебречь, было получено Левичем [1]. Для этого случая поток электроактивных ионов удовлетворяет следующему уравнению:

$$D_1 \frac{dc_1}{dz} - \int_0^z v_z \frac{dc_1}{dz} dz = \frac{i_1^\infty}{z_1 F}, \tag{6}$$

где i_1^∞ – плотность тока при избытке индифферентного электролита.

Для режима предельного тока, когда концентрация электроактивных ионов на поверхности ВДЭ становится равной нулю, и с учетом того, что толщина диффузионного слоя существенно меньше толщины гидродинамического пограничного слоя, распределение концентрации электроактивного иона вблизи ВДЭ описывается следующим уравнением [1]:

$$c_1(z) = \frac{c_{1,\mathrm{b}}}{0.89} \int_0^{2\mathrm{Sc}_1^{1/3} z/\delta_0} \exp\left(-u^3\right) du, \tag{7}$$

где $\mathrm{Sc}_1 = \nu / D_1$ – число Шмидта, определенное по коэффициенту диффузии электроактивного иона; ν – кинематическая вязкость раствора; $\delta_0 = 3.6\sqrt{\nu/\omega}$ – толщина гидродинамического пограничного слоя; ω – угловая скорость вращения ВДЭ.

Из соотношения (7) следует известное уравнение Левича для предельной плотности тока:

$$\begin{aligned} i_{1,\mathrm{lim}}^\infty &= z_1 F D_1 \left.\frac{dc_1}{dz}\right|_{z=0} = \frac{2 z_1 F D_1 c_{1,\mathrm{b}}}{0.89\delta_0} \mathrm{Sc}_1^{1/3} = \\ &= 0.62 z_1 F D_1^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{1,\mathrm{b}}. \end{aligned} \tag{8}$$

Без учета конвекции, т.е. в рамках приближения диффузионного слоя Нернста, из уравнения (6) при $v_z = 0$ имеем следующее выражение для предельной плотности тока:

$$i_{1,\lim}^{\infty,\mathrm{N}} = z_1 F D_1 \left.\frac{dc_1}{dz}\right|_{z=0} = z_1 F D_1 c_{1,\mathrm{b}} / L_\infty, \quad (9)$$

где L_∞ – толщина диффузионного слоя Нернста при избытке индифферентного электролита.

Толщина диффузионного слоя Нернста может быть определена из условия равенства предельных плотностей тока, полученных с учетом (8) и без учета (9) конвекции:

$$L_\infty = \frac{0.89\delta_0}{2\mathrm{Sc}_1^{1/3}} = 1.61 D_1^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (10)$$

Для бинарного электролита из системы уравнений (5) могут быть исключены миграционные члены и получено уравнение, совпадающее по форме с уравнением (6):

$$D_{\mathrm{eff}} \frac{dc_1}{dz} - \int_0^z v_z \frac{dc_1}{dz} dz = \frac{i_1^0}{z_1 F} \frac{D_{\mathrm{eff}}}{(1 - z_1/z_2) D_1}, \quad (11)$$

где $D_{\mathrm{eff}} = \dfrac{(z_1 - z_2) D_1 D_2}{z_1 D_1 - z_2 D_2}$ – эффективный коэффициент диффузии бинарного электролита; i_1^0 – плотность тока в бинарном электролите (концентрация индифферентного электролита равна нулю).

Решение уравнения (11) для бинарного электролита отличается от решения уравнения (7) для раствора с избытком индифферентного электролита только тем, что число Шмидта определяется по эффективному коэффициенту диффузии, а не по коэффициенту диффузии электроактивного иона:

$$c_1(z) = \frac{c_{1,\mathrm{b}}}{0.89} \int_0^{2\mathrm{Sc}_{\mathrm{eff}}^{1/3} z/\delta_0} \exp\left(-u^3\right) du, \quad (12)$$

где $\mathrm{Sc}_{\mathrm{eff}} = \nu / D_{\mathrm{eff}}$ – число Шмидта, определенное по эффективному коэффициенту диффузии бинарного электролита.

Из соотношений (6) и (11) следует, что предельная плотность тока при избытке индифферентного электролита равна $i_{1,\lim}^\infty = z_1 F D_1 (dc_1/dz)|_{z=0}$, а в бинарном электролите она определяется как $i_{1,\lim}^0 = (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 (dc_1/dz)|_{z=0}$. Другими словами, в выражение для предельной плотности тока в бинарном растворе входит член $(1 - z_1/z_2)$, учитывающий влияние миграционного переноса. Используя соотношение (12) для определения значения производной концентрации электроактивного иона на поверхности ВДЭ, получаем следующее соотношение для предельной плотности тока в бинарном электролите:

$$\begin{aligned} i_{1,\lim}^0 &= (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 \left.\frac{dc_1}{dz}\right|_{z=0} = \\ &= \frac{2 z_1 F D_1 c_{1,\mathrm{b}}}{0.89\delta_0} (1 - z_1/z_2) \mathrm{Sc}_{\mathrm{eff}}^{1/3} = \\ &= (1 - z_1/z_2) \frac{D_1^{1/3}}{D_{\mathrm{eff}}^{1/3}} 0.62 z_1 F D_1^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{1,\mathrm{b}} = \\ &= (1 - z_1/z_2) \frac{D_1^{1/3}}{D_{\mathrm{eff}}^{1/3}} i_{1,\lim}^\infty. \end{aligned} \quad (13)$$

Без учета конвекции, т.е. в рамках приближения диффузионного слоя Нернста, из уравнения (1) при $v_z = 0$ имеем следующее выражение для предельной плотности тока:

$$\begin{aligned} i_{1,\lim}^{0,\mathrm{N}} &= (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 \left.\frac{dc_1}{dz}\right|_{z=0} = \\ &= (1 - z_1/z_2) z_1 F D_1 c_{1,\mathrm{b}} / L_0, \end{aligned} \quad (14)$$

где L_0 – толщина диффузионного слоя Нернста в бинарном электролите.

Толщина диффузионного слоя Нернста для бинарного раствора L_0, определяется из условия равенства предельных плотностей тока (13) и (14):

$$L_0 = \frac{0.89\delta_0}{2\mathrm{Sc}_{\mathrm{eff}}^{1/3}} = 1.61 D_{\mathrm{eff}}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} = (D_{\mathrm{eff}}/D_1)^{1/3} L_\infty. \quad (15)$$

Из соотношений (7) и (12) следует, что при одинаковых значениях коэффициентов диффузии ионов, присутствующих в растворе, распределения концентрации электроактивного иона в бинарном растворе и при избытке индифферентного электролита совпадают, и толщины слоев Нернста одинаковы. Однако предельные плотности тока отличаются в $(1 - z_1/z_2)$ раз из-за миграционного переноса электроактивного иона в бинарном растворе, в то время как при избытке фона миграционный перенос отсутствует.

При произвольной концентрации индифферентного электролита аналитическое решение имеется только для раствора с тремя сортами однозарядных ионов (электроактивный и неэлектроактивный катионы, неэлектроактивный анион), имеющих одинаковые значения коэффициентов диффузии. При этих условиях было получено следующее соотношение, устанавливающее зависимость предельной плотности тока от концентрации индифферентного электролита [28]:

$$i_{1,\lim} = 2 i_{1,\lim}^\infty \left(M - \sqrt{M(M-1)}\right), \quad (16)$$

где $i_{1,\lim}^\infty = 0.62 z_1 F D_1^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{1,\mathrm{b}}$ – предельная плотность тока при бесконечно большой концентрации индифферентного электролита; $M = (c_{1,\mathrm{b}} + c_{3,\mathrm{b}})/c_{1,\mathrm{b}}$ –

относительная концентрация индифферентного электролита; c_3 – концентрация неэлектроактивного катиона.

Соотношение (16) по форме совпадает с решением Эйкена для слоя неподвижного электролита [6]:

$$i_{1,\lim}^{\mathrm{N}} = 2i_{1,\lim}^{\infty,\mathrm{N}}\left(M - \sqrt{M(M-1)}\right), \qquad (17)$$

в котором предельная плотность тока $i_{1,\lim}^{\infty,\mathrm{N}} = z_1 F D_1 c_{1,\mathrm{b}} / L_\infty$ определяется по толщине диффузионного слоя для электроактивного иона L_∞ (10).

В соотношениях (16) и (17) член $M - \sqrt{M(M-1)}$ учитывает влияние миграции на предельную плотность тока при различной концентрации индифферентного электролита: при изменении M от 1 (бинарный электролит) до бесконечности (избыток индифферентного электролита) значение этого члена изменяется от 1 до 0.5.

Харкацем [29] предложен приближенный метод, позволяющий решать задачу при различных значениях коэффициентов диффузии ионов. При этом предельная плотность тока определяется соотношением (17), но толщина диффузионного слоя определяется по коэффициенту диффузии D^*, значение которого изменяется при изменении концентрации индифферентного электролита от эффективного коэффициента диффузии бинарного электролита (при нулевой концентрации фона) до коэффициента диффузии электроактивного иона (при избытке индифферентного электролита):

$$D^* = D_{\mathrm{eff}} K + D_1 (1 - K), \qquad (18)$$

где $K = 1/M$ – коэффициент, характеризующий относительную концентрацию индифферентного электролита и изменяющийся от 0 до 1. Назовем D^* эффективным коэффициентом диффузии раствора с тремя сортами ионов (электроактивный катион, неэлектроактивный катион, анион).

В работе [29] на основании рассмотрения нескольких частных случаев сделано заключение, что использование приближения слоя Нернста, толщина которого L определяется по значению D^* (18):

$$L = 1.61(D^*)^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} = (D^*/D_1)^{1/3} L_\infty,$$

дает хорошее соответствие с результатами численного решения. В общем случае решение таких задач требует более детального анализа. Кроме того, соотношение (18) не учитывает коэффициент диффузии катиона индифферентного электролита.

В предельных случаях бинарного электролита и избытка индифферентного электролита плотность тока может быть выражена через значение производной концентрации электроактивного иона на поверхности электрода, как при учете конвективного переноса (уравнения (8), (13)), так и в рамках приближения диффузионного слоя Нернста (уравнения (9), (14)). Это позволяет определять толщину диффузионного слоя Нернста с использованием следующего соотношения (при условии, что концентрация электроактивного иона на поверхности электрода равна нулю):

$$L = \frac{c_{1,\mathrm{b}}}{(dc_1/dz)_{z=0}}. \qquad (19)$$

Такой способ определения толщины диффузионного слоя Нернста, базирующийся на линейной аппроксимации распределения концентрации, используется в ряде работ [3–6]. Важное достоинство этого способа состоит в том, что он позволяет обеспечить одинаковое значение предельной плотности тока для решений с учетом и без учета конвективного переноса ионов как для бинарного электролита, так и при избытке индифферентного электролита. Однако известно, что даже малые концентрации индифферентного электролита могут приводить к существенным изменениям градиента концентрации электроактивного иона на электроде и лишь небольшим изменениям предельной плотности тока [27]. Это в определенной степени ограничивает возможности использования соотношения (19).

При произвольной концентрации индифферентного электролита уравнения ионного переноса не могут быть сведены к уравнениям конвективной диффузии. При этом миграционный перенос ионов может приводить к существенному изменению распределений концентраций ионов вблизи электрода, а следовательно, и толщины диффузионного слоя. При существенных различиях в значениях коэффициентов диффузии ионов вблизи электрода может формироваться не один, а несколько диффузионных слоев ($N-1$, если считать раствор электронейтральным). В то же время если конвективный перенос ионов не учитывается, то в стационарных условиях всегда формируется только один диффузионный слой. Эти различия ставят вопрос о допустимости использования приближения слоя Нернста при рассмотрении процессов ионного переноса в растворах с произвольной концентрацией индифферентного электролита [30].

В общем случае при учете конвекции для определения распределений концентраций и потенциала требуется использовать численные методы. Методы решения задач электродиффузионного переноса с учетом конвекции в многокомпонентных электрохимических системах достаточно хорошо разработаны [25–31]. Однако, систематические исследования влияния транспортных свойств раствора и концентрации индифферентного электролита на процессы переноса и, в частности, на

предельную плотность тока, а также допустимости использования приближения диффузионного слоя Нернста для электрохимических систем с конвективным переносом, не проводились.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию процессов переноса при электровосстановлении катионов металла на вращающемся дисковом электроде из раствора, содержащего три сорта ионов (электроактивный катион металла, неэлектроактивные катион и анион), с целью установления закономерностей влияния состава раствора и ионных коэффициентов диффузии на предельную плотность тока с учетом конвекции и оценки возможности использования приближения диффузионного слоя Нернста.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим трехкомпонентную электрохимическую систему, содержащую электроактивные однозарядные катионы M^+, неэлектроактивные однозарядные катионы C^+ и анионы A^-.

Будем считать, что на катоде протекает модельная электрохимическая реакция:

$$M^+ + e^- \rightarrow M\downarrow. \tag{20}$$

В одномерном приближении уравнения, описывающие процессы переноса вблизи ВДЭ, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_M}{\partial t} &= D_M\frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} + \frac{FD_M}{RT}\frac{\partial}{\partial z}\left(c_M\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) - v_z\frac{\partial c_M}{\partial z},\\
\frac{\partial c_C}{\partial t} &= D_C\frac{\partial^2 c_C}{\partial z^2} + \frac{FD_C}{RT}\frac{\partial}{\partial z}\left(c_C\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) - v_z\frac{\partial c_C}{\partial z},\\
\frac{\partial c_A}{\partial t} &= D_A\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{FD_A}{RT}\frac{\partial}{\partial z}\left(c_A\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) - v_z\frac{\partial c_A}{\partial z},
\end{aligned} \tag{21}$$

где z – координата нормальная к поверхности ВДЭ, начало координат расположено на поверхности ВДЭ; t – время; c_k, D_k – концентрация и коэффициент диффузии ионов k-го сорта соответственно; v_z – нормальная к поверхности ВДЭ составляющая гидродинамической скорости; k – нижний индекс, обозначающий сорт иона (M для электроактивного катиона, A для неэлектроактивного аниона, C для неэлектроактивного катиона).

В рамках приближения электронейтральности раствора выполняется следующее соотношение:

$$c_M + c_C - c_A = 0. \tag{22}$$

Нормальная к поверхности ВДЭ составляющая гидродинамической скорости определяется с использованием следующего соотношения:

$$v_z = -0.51\omega\sqrt{\omega/\nu}\,z^2, \tag{23}$$

где $\omega = 2\pi n/60$ – угловая скорость ВДЭ; n – количество оборотов ВДЭ в минуту; ν – кинематическая вязкость раствора.

Граничные условия для системы уравнений (21) могут быть заданы в следующем виде:

– в объеме раствора электролита ($z = \infty$)

$$c_M = c_{M,b},\quad c_A = c_{A,b},\quad c_C = c_{C,b},\quad \varphi = 0, \tag{24}$$

где b – нижний индекс, обозначающий концентрации в объеме раствора электролита:

– на ВДЭ ($z = 0$)

$$\begin{aligned}
N_M &= -D_M\left(\frac{\partial c_M}{\partial z} + \frac{F}{RT}c_M\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) = -\frac{i}{F},\\
N_C &= -D_C\left(\frac{\partial c_C}{\partial z} + \frac{F}{RT}c_C\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) = 0,\\
N_A &= -D_A\left(\frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{F}{RT}c_A\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) = 0,
\end{aligned} \tag{25}$$

где i – плотность тока электрохимической реакции (19); N_k – поток ионов k-го сорта на поверхности ВДЭ.

Кинетику электрохимической реакции (20) будем задавать с использованием уравнения [32]:

$$i = -i_0\left[\exp\left(\frac{\alpha F\eta}{RT}\right) - c_{M,0}\Big/c_{M,b}\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right)\right], \tag{26}$$

где i_0, α, $\eta = E - E_{eq}$ – плотность тока обмена, коэффициент переноса и перенапряжение электрохимической реакции (20) соответственно; $E = u - \varphi_0$ и E_{eq} – потенциал электрода и равновесный потенциал электрода соответственно; u – приложенный к ВДЭ потенциал; φ_0 – потенциал в растворе у поверхности ВДЭ; 0 – нижний индекс, обозначающий значения переменных на поверхности ВДЭ.

Для удобства численного решения и анализа результатов примем, что $E_{eq} = 0$, и приведем уравнения математической модели к безразмерному виду. При этом в качестве единицы концентрации будем использовать концентрацию электроактивного катиона в растворе $c_{M,b}$, в качестве единицы потенциала RT/F, а в качестве единицы длины будем использовать толщину диффузионного слоя, которая, согласно теории Левича, определяется следующим соотношением:

$$\delta = 1.61D_M^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}. \tag{27}$$

В результате перехода к безразмерным переменным будем иметь:

$$\frac{\partial C_{\mathrm{M}}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{\mathrm{M}}}{\partial Z^2} + \frac{\partial}{\partial Z}\left(C_{\mathrm{M}}\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right) + aZ^2\frac{\partial C_{\mathrm{M}}}{\partial Z},$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{C}}}{\partial \tau} = \bar{D}_{\mathrm{C}}\frac{\partial^2 C_{\mathrm{C}}}{\partial Z^2} + \bar{D}_{\mathrm{C}}\frac{\partial}{\partial Z}\left(C_{\mathrm{C}}\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right) + aZ^2\frac{\partial C_{\mathrm{C}}}{\partial Z}, \quad (28)$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial \tau} = \bar{D}_{\mathrm{A}}\frac{\partial^2 C_{\mathrm{A}}}{\partial Z^2} - \bar{D}_{\mathrm{A}}\frac{\partial}{\partial Z}\left(C_{\mathrm{A}}\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right) + aZ^2\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial Z},$$

$$C_{\mathrm{M}} + C_{\mathrm{C}} - C_{\mathrm{A}} = 0, \quad (29)$$

где C_k, $\bar{D}_k$ – безразмерные концентрация и коэффициент диффузии k-го компонента; Z – безразмерное расстояние от поверхности ВДЭ; Φ – безразмерный потенциал в растворе; τ – безразмерное время; $a = 0.51\times1.61^3 = 2.128373$ – константа.

Взаимосвязь между размерными и безразмерными переменными устанавливается с помощью следующих соотношений:

$$C_k = \frac{c_k}{c_{\mathrm{M,b}}},\quad Z = \frac{z}{\delta},\quad \tau = \frac{D_{\mathrm{M}}}{\delta^2}t,\quad \bar{D}_k = \frac{D_k}{D_{\mathrm{M}}},\quad \Phi = \frac{F\varphi}{RT},$$

$$V_Z = \frac{\delta v_z}{D_{\mathrm{M}}} = -0.51\times1.61^3 Z^2 = -aZ^2. \quad (30)$$

Граничные условия (24)–(26) в безразмерном виде примут вид:

– в объеме раствора электролита ($Z = \infty$)

$$C_{\mathrm{M}} = 1,\quad C_{\mathrm{C}} = \varepsilon,\quad C_{\mathrm{A}} = 1+\varepsilon,\quad \Phi = 0, \quad (31)$$

– на ВДЭ ($Z = 0$)

$$\bar{N}_{\mathrm{M}} = -\left(\frac{\partial C_{\mathrm{M}}}{\partial Z} + C_{\mathrm{M}}\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right) = -I,$$

$$\bar{N}_{\mathrm{C}} = -\bar{D}_{\mathrm{C}}\left(\frac{\partial C_{\mathrm{C}}}{\partial Z} + C_{\mathrm{C}}\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right) = 0, \quad (32)$$

$$\bar{N}_{\mathrm{A}} = -\bar{D}_{\mathrm{A}}\left(\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial Z} - C_{\mathrm{A}}\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right) = 0,$$

$$I = I_0\left[-\exp(\alpha H) + C_{\mathrm{M,0}}\exp(-(1-\alpha)H)\right], \quad (33)$$

где $\bar{N}_k = N_k/N_{\mathrm{M,dif}}$ – безразмерное значение потока k-го компонента на поверхности ВДЭ; $N_{\mathrm{M,dif}} = D_{\mathrm{M}}c_{\mathrm{M,b}}/\delta$ – предельный диффузионный поток катионов металла; $I = i/i_{\mathrm{M,dif}}$ – безразмерная плотность тока электрохимической реакции; $i_{\mathrm{M,dif}} = FN_{\mathrm{M,dif}}$ – предельный диффузионный ток катионов металла; $I_0 = i_0/i_{\mathrm{M,dif}}$ – безразмерная плотность тока обмена электрохимической реакции; $H = F\eta/(RT)$ – безразмерное перенапряжение; $U = Fu/(RT)$ – безразмерный приложенный к ВДЭ потенциал; $\varepsilon = c_{\mathrm{C,b}}/c_{\mathrm{M,b}}$ – относительная концентрация индифферентного электролита.

В качестве начальных условий будем принимать равномерные распределения концентраций вблизи поверхности ВДЭ, значения которых равны их объемным значениям:

$$C_{\mathrm{M}}(Z,0) = 1,\quad C_{\mathrm{C}}(Z,0) = \varepsilon,\quad C_{\mathrm{A}}(Z,0) = 1+\varepsilon. \quad (34)$$

В результате решения предлагаемой математической модели могут быть определены распределения концентраций и потенциала, а также получены зависимости плотности тока от приложенного потенциала ВДЭ при различных значениях параметров.

Предлагаемая математическая модель описывает нестационарный конвективный электродиффузионный перенос всех сортов ионов. При исключении конвективных членов $aZ^2\partial C_k/\partial Z$ из системы уравнений (28) получаем систему уравнений процессов переноса в неподвижном растворе, т.е. в диффузионном слое Нернста. При исключении из системы уравнений (28) производных по времени получаем систему уравнений, описывающих процессы переноса в стационарных условиях.

МЕТОД ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

Ввиду нелинейности уравнений переноса, обусловленной миграционными членами, аналитическое решение предлагаемой модели не может быть получено. Численное решение предложенной математической модели осуществлялось методом конечных объемов [33] с использованием неравномерной сетки. Размер расчетной области принимался равным $Z_{\max} = 5$, что обеспечивало независимость результатов расчета от конечного размера расчетной области. При расчетах использовалась сетка, состоящая из 1000–10000 узлов, шаг которой изменялся в геометрической прогрессии от 10^{-6} (у поверхности ВДЭ) до 0.05 (на внешней границе расчетной области).

Вследствие существенной нелинейности уравнений переноса при решении стационарной задачи обеспечить сходимость итерационного процесса возможно лишь при использовании достаточно хорошего начального приближения распределений концентраций и потенциала, что представляет собой довольно сложную задачу. Для улучшения сходимости итерационного численного решения был использован метод установления, предусматривающий получение стационарного решения в результате численного решения нестационарной задачи до момента окончания переходного процесса и установления стационарных распределений концентраций и потенциала.

Для каждого конечного объема использовались следующие разностные уравнения, обладающие свойством консервативности:

$$C_{k,j}^{n+1} = C_{k,j}^{n} - \frac{2\Delta\tau}{h_j + h_{j+1}}\left(\bar{N}_{k,j+}^{n+1} - \bar{N}_{k,j-}^{n+1}\right),$$
$$\sum_{k=1}^{3} z_k C_{k,j}^{n+1} = -\frac{2\Delta\tau}{h_j + h_{j+1}}\sum_{k=1}^{3} z_k\left(\bar{N}_{k,j+}^{n+1} - \bar{N}_{k,j-}^{n+1}\right) = 0, \quad (35)$$

где h_j – шаг j-го элемента сетки, $\Delta\tau$ – шаг по времени; j – нижний индекс, обозначающий номер конечного объема; n – верхний индекс, обозначающий номер шага по времени; $\bar{N}_{k,j+}^{n+1}$, $\bar{N}_{k,j-}^{n+1}$ – потоки ионов через правую и левую границы j-го конечного объема, соответственно; z_k – зарядность ионов k-го сорта.

В соответствии с уравнениями (31), граничные условия на внешней границе расчетной области ($Z = 5$) задавались в следующем виде:

$$C_{\mathrm{M},J}^{n+1} = 1,\ \ C_{\mathrm{C},J}^{n+1} = \varepsilon,\ \ C_{\mathrm{A},J}^{n+1} = 1 + \varepsilon,\ \ \Phi_J^{n+1} = 0, \quad (36)$$

где J – номер узла сетки, расположенного на внешней границе расчетной области.

На поверхности ВДЭ использовались следующие уравнения, выражающие граничные условия (32):

$$C_{k,0}^{n+1} = C_{k,0}^{n} - \frac{2\Delta\tau}{h_1}\left(\bar{N}_{k,0+}^{n+1} - \bar{N}_{k,0}^{n+1}\right),$$
$$\sum_{k=1}^{3} z_k C_{k,0}^{n+1} = -\frac{2\Delta\tau}{h_1}\sum_{k=1}^{3} z_k\left(\bar{N}_{k,0+}^{n+1} - \bar{N}_{k,0}^{n+1}\right) = 0. \quad (37)$$

Потоки через границы конечных объемов рассчитывались с использованием следующих соотношений:

$$\bar{N}_{k,j+}^{n+1} = -\bar{D}_k\left(\frac{c_{k,j+1}^{n+1} - c_{k,j}^{n+1}}{h_{j+1}} + z_k\frac{c_{k,j}^{n+1} + c_{k,j+1}^{n+1}}{2}\frac{\Phi_{j+1}^{n+1} - \Phi_j^{n+1}}{h_{j+1}}\right) - aZ_j^2 C_{k,j+1}^{n+1},$$
$$\bar{N}_{k,j-}^{n+1} = -\bar{D}_k\left(\frac{c_{k,j}^{n+1} - c_{k,j-1}^{n+1}}{h_j} + z_k\frac{c_{k,j-1}^{n+1} + c_{k,j}^{n+1}}{2}\frac{\Phi_j^{n+1} - \Phi_{j-1}^{n+1}}{h_j}\right) - aZ_j^2 C_{k,j}^{n+1},$$
$$\bar{N}_{\mathrm{M},0}^{n+1} = -I^{n+1},\ \ \bar{N}_{\mathrm{C},0}^{n+1} = \bar{N}_{\mathrm{A},0}^{n+1} = 0, \quad (38)$$

где $Z_j = \sum_{m=1}^{j} h_m$ – расстояние j-го расчетного узла от поверхности ВДЭ.

Итерационное численное решение нелинейных разностных уравнений осуществлялось методом Ньюмена [2] до получения решения с заданной точностью. Детальное описание процедуры численного решения приведено в предыдущих работах [21, 34, 35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Математическая модель рассматриваемой электрохимической системы, приведенная к безразмерному виду и включающая систему уравнений (28), (29) с граничными условиями (31)–(33) и начальными условиями (34), содержит 5 безразмерных параметров (два коэффициента диффузии $\bar{D}_\mathrm{A}$, $\bar{D}_\mathrm{C}$; два параметра электрохимической реакции I_0, α; один параметр состава раствора ε), характеризующих свойства системы, и один параметр U, характеризующий условия проведения процесса (при достаточно больших значениях этого параметра достигается предельная плотность тока). Для упрощения анализа рассматриваемой системы примем, что $\alpha = 0.5$ и $I_0 = 1$, т. к. нас в первую очередь будет интересовать режим предельного тока, соответствующий уменьшению концентрации электроактивного катиона металла на поверхности ВДЭ до нуля при достаточно больших значениях приложенного потенциала U.

Таким образом, предельная плотность тока зависит только от трех параметров: коэффициентов диффузии $\bar{D}_\mathrm{A}$, $\bar{D}_\mathrm{C}$ и относительной концентрации индифферентного электролита ε. Состав раствора может быть задан и с использованием других параметров: посредством отношения суммарной концентрации катионов к концентрации электроактивных катионов $M = (c_{\mathrm{M,b}} + c_{\mathrm{C,b}})/c_{\mathrm{M,b}} = 1 + \varepsilon$ [6] или отношения концентрации электроактивных катионов к суммарной концентрации катионов $K = c_{\mathrm{M,b}}/(c_{\mathrm{M,b}} + c_{\mathrm{C,b}}) = 1/M = 1/(1 + \varepsilon)$ [29]. Мы будем использовать разные выражения для относительной концентрации индифферентного электролита (M, K и ε) для удобства сравнения результатов с другими работами.

На рис. 1 представлены зависимости предельной плотности тока осаждения металла от параметра K, характеризующего состав раствора, полученные в результате численного решения при различных значениях коэффициентов диффузии ионов. Кроме того, на этом рисунке представлены приближенные аналитические аппроксимации, предложенные Харкацем в [29]. Для слоя Нернста решение для предельной плотности тока, полученное Эйкеным в безразмерных переменных, имеет вид:

$$I_{\lim} = \frac{2\left(1 - \sqrt{1 - K}\right)}{K}\frac{1}{\Delta}, \quad (39)$$

где $\Delta = (\bar{D}^*)^{1/3}$ – безразмерная толщина диффузионного слоя Нернста, зависящая от безразмерно-

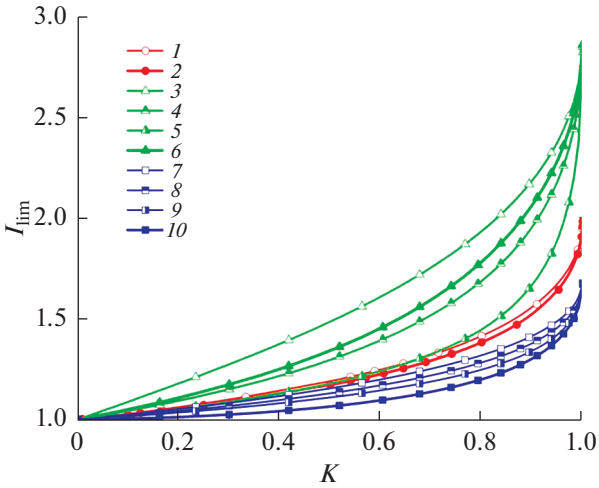

Рис. 1. Зависимости предельной плотности тока от концентрации индифферентного электролита при различных значениях коэффициентов диффузии ионов: (*1*, *2*) $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$; (*3–6*) $\bar{D}_A = 0.2$; (*7–10*) $\bar{D}_A = 5$; (*3*, *7*) $\bar{D}_C = 0.2$; (*4*, *8*) $\bar{D}_C = 1$; (*5*, *9*) $\bar{D}_C = 5$; (*1*, *3–5*, *7–9*) решение с учетом конвекции; (*2*, *6*, *10*) аналитическое решение (39) без учета конвекции в диффузионном слое Нернста, толщина которого определялась с использованием соотношения (40).

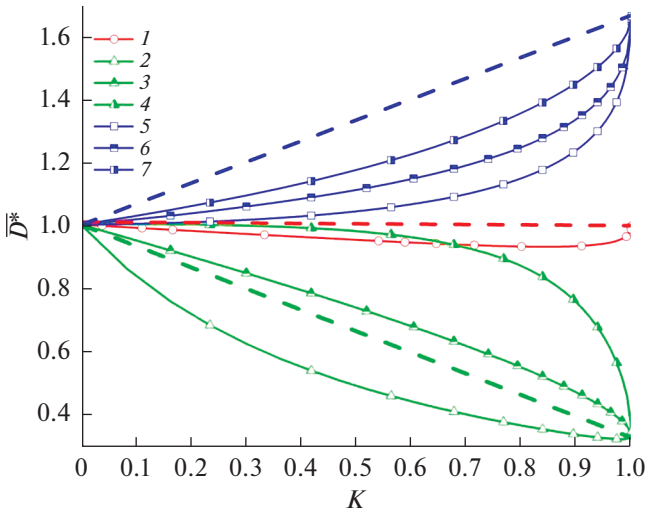

Рис. 2. Зависимости безразмерного коэффициента диффузии, используемого для определения толщины диффузионного слоя Нернста, от концентрации индифферентного электролита при различных значениях коэффициентов диффузии ионов: (*1*) $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$; (*2–4*) $\bar{D}_A = 0.2$; (*5–7*) $\bar{D}_A = 5$; (*2*, *5*) $\bar{D}_C = 0.2$; (*3*, *6*) $\bar{D}_C = 1$; (*4*, *7*) $\bar{D}_C = 5$. Пунктирные линии обозначают приближение Харкаца.

го эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов $\bar{D}^* = D^*/D_M$.

В работе [29] была предложена линейная аппроксимация для эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов (18), которая в безразмерном виде при принятых значениях параметров может быть представлена так:

$$\bar{D}^* = \bar{D}_{MA}K + 1 - K = 1 + K\left(\bar{D}_A - 1\right)/\left(\bar{D}_A + 1\right), \quad (40)$$

где $\bar{D}_{MA} = \bar{D}_{eff} = D_{eff}/D_M = 2\bar{D}_A/\left(1 + \bar{D}_A\right)$ – безразмерный эффективный коэффициент диффузии соли MA, в растворе которой проводится электроосаждение металла M.

Из рис. 1 следует, что предельный ток увеличивается с уменьшением относительной концентрации индифферентного электролита (с увеличением *K*) и зависимость эта нелинейная. Наиболее чувствителен предельный ток в области малых концентраций индифферентного электролита (больших *K*). В этом нет качественных различий между результатами расчетов с учетом конвекции и без него. Однако учет конвекции показывает, что величина предельной плотности тока зависит от коэффициентов диффузии ионов всех сортов, а не только от коэффициента диффузии разряжающегося катиона. При этом уменьшение коэффициентов диффузии неэлектроактивных ионов приводит к усилению электрического поля и увеличению предельного тока. Наибольшее влияние на предельную плотность тока оказывает коэффициент диффузии аниона (рис. 1, кривые *5* и *7*).

Для определения плотности предельного тока в отсутствие конвекции рассчитывали толщину диффузионного слоя Нернста с учетом эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов при разных относительных концентрациях индифферентного электролита.

Используя значения предельной плотности тока, полученные в результате численного моделирования процессов переноса с учетом конвекции, с помощью соотношения (39) можно определить безразмерную толщину диффузионного слоя Нернста и безразмерный эффективный коэффициент диффузии раствора с тремя сортами ионов:

$$\bar{D}^* = \Delta^3 = \left[2\left(1 - \sqrt{1 - K}\right)/\left(KI_{\lim}\right)\right]^3. \quad (41)$$

На рис. 2 представлены зависимости $\bar{D}^*$, рассчитанные на основе результатов численного моделирования и с использованием линейной аппроксимации (40).

Результаты этого рисунка показывают влияние состава раствора с тремя сортами ионов и ионных коэффициентов диффузии на величину коэффициента диффузии, используемого для расчета толщины диффузионного слоя Нернста. Видно, что даже при одинаковых значениях коэффициентов диффузии ионов, эффективный

коэффициент диффузии раствора с тремя сортами ионов отличается от 1 (рис. 2, кривая *1*) при конечных концентрациях индифферентного электролита. Очевидно, это должно быть связано с изменением распределений концентраций ионов вблизи ВДЭ в результате взаимодействия электрического и гидродинамического полей в растворах с разной концентрацией индифферентного электролита. При $\bar{D}_A = 5$ расчетные значения $\bar{D}^*$ существенно меньше значений, полученных по соотношению (40) (рис. 2, кривые *5–7*). Причем при увеличении коэффициента диффузии неэлектроактивного катиона $\bar{D}_C$ значения $\bar{D}^*$ увеличиваются, приближаясь к значениям, рассчитанным по соотношению (40). При $\bar{D}_A = 0.2$ расчетные значения $\bar{D}^*$ существенно меньше значений, полученных по соотношению (40) только при $\bar{D}_C = 0.2$ (рис. 2, кривая *2*). При увеличении $\bar{D}_C$ соотношение (40) дает заниженные значения $\bar{D}^*$ (рис. 2, кривые *3*, *4*). Из полученных результатов следует, что коэффициент диффузии неэлектроактивного катиона $\bar{D}_C$, который не входит в соотношение (40), оказывает заметное влияние на толщину диффузионного слоя Нернста и значение эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов.

При предельной плотности тока и ненулевой концентрации индифферентного электролита граничные условия (32) могут быть записаны в следующем виде:

$$C_{M,0} = 0,\ \ \frac{\partial C_C}{\partial Z} + C_{A,0}\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0,\qquad \frac{\partial C_A}{\partial Z} - C_{A,0}\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0. \tag{42}$$

При этом предельная плотность тока может быть определена с использованием следующего соотношения:

$$I_{\lim} = (\partial C_M/\partial Z)\big|_{Z=0}. \tag{43}$$

Из соотношений (42), (43) и условия электронейтральности получаем следующие уравнения:

$$\left.\frac{\partial C_M}{\partial Z}\right|_{Z=0} = I_{\lim},\ \ \left.\frac{\partial C_C}{\partial Z}\right|_{Z=0} = -\frac{I_{\lim}}{2},\qquad \left.\frac{\partial C_A}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \frac{I_{\lim}}{2},\ \ \left.\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \frac{I_{\lim}}{2C_{A,0}}. \tag{44}$$

При **наличии индифферентного электролита** концентрация неэлектроактивных катионов на поверхности ВДЭ всегда больше, чем в объеме раствора. Поэтому концентрация анионов на поверхности ВДЭ в режиме предельного тока $C_{A,0} = C_{C,0} > 0$ всегда больше нуля, а следовательно, электрическое поле на поверхности ВДЭ имеет конечное значение. Вследствие этого миграционная составляющая потока электроактивных катионов на поверхности ВДЭ равна нулю.

В **бинарном электролите** из граничных условий (42) второе уравнение следует исключить. Из оставшихся двух уравнений и условия электронейтральности следуют такие соотношения:

$$\left.\frac{\partial C_M}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \left.\frac{\partial C_A}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \frac{I_{\lim}}{2},\ \ \left.\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \infty. \tag{45}$$

В бинарном растворе миграционная составляющая потока электроактивных катионов на поверхности отлична от нуля, так как уменьшение поверхностной концентрации катионов компенсируется увеличением электрического поля.

Небольшие добавки индифферентного электролита не приводят к сильным изменениям предельной плотности тока (рис. 1). В связи с этим следует ожидать скачкообразного изменения производной концентрации электроактивного катиона на поверхности ВДЭ при переходе от бинарного раствора к раствору с небольшим количеством индифферентного электролита. Действительно, из соотношений (44), (45) и выражения для предельной плотности тока (39) получаем следующие уравнения для производной $\partial C_M/\partial Z$ на поверхности ВДЭ для бинарного электролита (46) и электролита с тремя сортами ионов (47):

$$\left.\frac{\partial C_M}{\partial Z}\right|_{Z=0} = \frac{1}{\Delta}, \tag{46}$$

$$\left.\frac{\partial C_M}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 2\left(1-\sqrt{1-K}\right)\big/(K\Delta). \tag{47}$$

Из соотношения (47) следует, что при малых концентрациях индифферентного электролита ($K \to 1$, $\varepsilon \to 0$) значение производной $\partial C_M/\partial Z$ на поверхности ВДЭ равно $2/\Delta$, в то время как в бинарном растворе оно имеет в два раза меньшее значение (46). При больших концентрациях индифферентного электролита ($K \to 0$, $\varepsilon \to \infty$) значение производной стремится к предельному значению $1/\Delta$. Соотношение (47) свидетельствует о существенно нелинейном распределении концентрации электроактивного катиона вблизи электрода при малых концентрациях индифферентного электролита и невозможности использования безразмерной формы соотношения (19) для определения толщины диффузионного слоя Нернста.

На рис. 3 представлены распределения концентрации электроактивного катиона и её производной вблизи ВДЭ при различной концентрации индифферентного электролита. В работах Ньюмена [25, 26] и Вейна [27] при переходе к безразмерным переменным вместо соотношения (27) было ис-

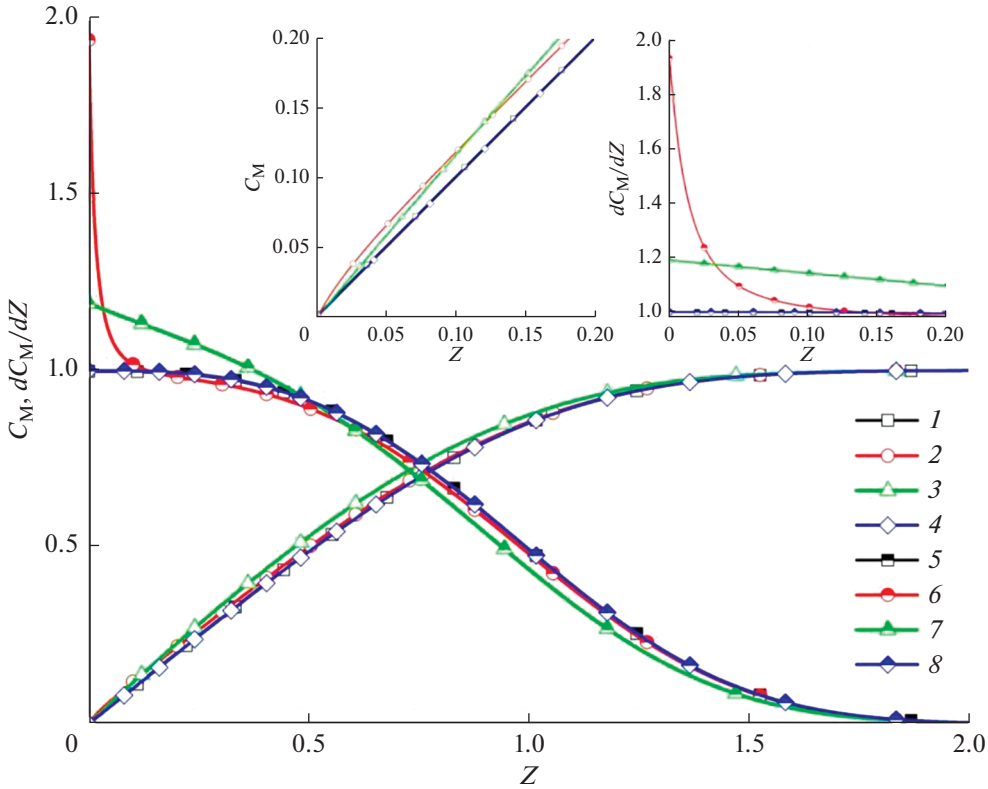

Рис. 3. Распределения концентрации электроактивного катиона (*1–4*) и ее производной (*5–8*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$ и различных значениях концентрации индифферентного электролита: (*1*, *5*) $\varepsilon = 0$ (бинарный электролит); (*2*, *6*) $\varepsilon = 10^{-3}$; (*3*, *7*) $\varepsilon = 1$; (*4*, *8*) $\varepsilon = 10^3$.

пользовано другое соотношение, отличающиеся значением численного коэффициента:

$$\delta^* = (3/0.51)^{1/3} D_M^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} = 1.8052 D_M^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (48)$$

Для сравнения полученных в данной работе результатов с результатами, приведенными в работах [25–27], безразмерные расстояния от поверхности ВДЭ следует уменьшить в 1.61/1.8052 = = 0.8919 раз, а значения безразмерных производных концентраций и потенциала увеличить в 1.8052/1.61 = 1.1212 раз. Использование в качестве масштаба при переходе к безразмерным переменным толщины диффузионного слоя (27) позволяет получить более простое выражение для безразмерной плотности тока:

$$I = \left(\frac{\partial C_M}{\partial Z} + C_M \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right)\Bigg|_{Z=0}, \quad (49)$$

в то время как при использовании безразмерной переменной $Z = z/\delta^*$ правую часть соотношения (49) необходимо умножать на численный коэффициент:

$$I = 1.1212 \left(\frac{\partial C_M}{\partial Z^*} + C_M \frac{\partial \Phi}{\partial Z^*} \right)\Bigg|_{Z^*=0}. \quad (50)$$

Распределения концентрации электроактивного катиона и ее производной **в бинарном растворе** (рис. 3, кривые *1* и *5*) **и при избытке индифферентного электролита** (рис. 3, кривые *4* и *8*) практически совпадают и значение производной $\partial C_M/\partial Z$ на поверхности ВДЭ равно 1. Эти результаты совпадают с приближенным решением в рамках диффузионного слоя Нернста для безразмерной концентрации разряжающихся катионов:

$$C_M = \frac{1}{K}\left[1 + \left(1 - \sqrt{1-K}\right)(Z/\Delta - 1) - \right.$$
$$\left. - \frac{1-K}{1 + \left(1 - \sqrt{1-K}\right)(Z/\Delta - 1)} \right]. \quad (51)$$

При этом безразмерная толщина диффузионного слоя Нернста равна 1. Таким образом, в предельных случаях бинарного электролита и раствора с избытком индифферентного электролита приближение диффузионного слоя Нернста выполняется с высокой точностью. Однако при конечных концентрациях индифферентного электролита даже при одинаковых значениях коэффициентов диффузии всех сортов ионов производная

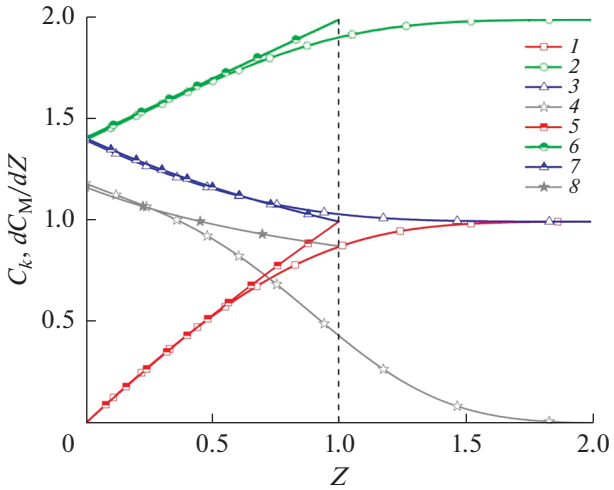

Рис. 4. Распределения концентраций ионов (*1–3*, *5–7*) и производной концентрации электроактивного катиона (*4*, *8*) и вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$ и $\varepsilon = 1$: (*1–4*) численное решение с учетом конвекции; (*5–8*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии (41); (*1*, *5*) C_M; (*2*, *6*) C_A; (*3*, *7*) C_C. Вертикальная пунктирная линия обозначает внешнюю границу диффузионного слоя Нернста.

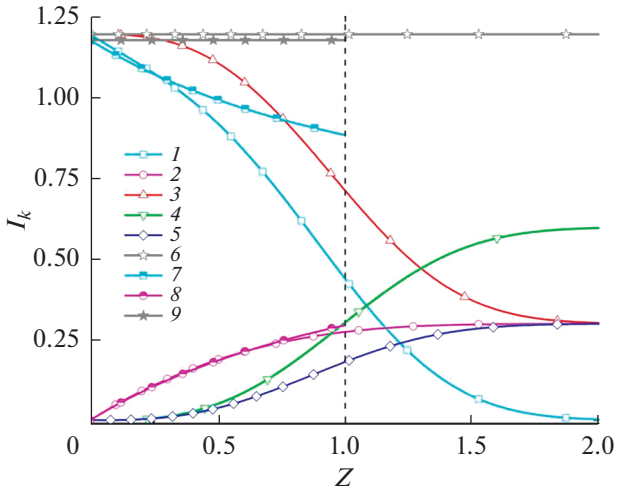

Рис. 5. Распределения парциальных плотностей тока ионов (*1–5*, *7*, *8*) и плотности тока (*6*, *9*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$ и $\varepsilon = 1$: (*1–6*) численное решение с учетом конвекции; (*7–9*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *7*) $I_{M,dif}$; (*2*, *8*) $I_{M,mig}$; (*3*) I_M; (*4*) I_A; (*5*) I_C.

$\partial C_M/\partial Z$ на поверхности ВДЭ может принимать значения существенно большие 1, что свидетельствует о нарушении допущений, используемых в приближении диффузионного слоя Нернста. Так при $\varepsilon = 10^{-3}$ производная $\partial C_M/\partial Z$ на поверхности ВДЭ принимает значение, равное 1.94 (рис. 3, кривая *6*), что очень хорошо согласуется с соотношением (47). В то же время в бинарном электролите значение $\partial C_M/\partial Z$ на поверхности ВДЭ равно 1 (рис. 3, кривая *5*), что хорошо согласуется с соотношением (46).

Относительная погрешность определения предельной плотности тока, рассчитанной с учетом конвективного переноса и в рамках приближения диффузионного слоя Нернста, зависит от концентрации индифферентного электролита и достигает наибольшего значения при приблизительно равных концентрациях электроактивного и индифферентного электролитов. Поэтому анализ влияния коэффициентов диффузии на распределения концентраций и парциальных плотностей тока проведем на примере раствора с одинаковой концентрацией электроактивного и индифферентного электролитов, т.е. при $\varepsilon = 1$ ($K = 0.5$).

По значению производной концентрации на поверхности электрода (которая при отсутствии миграции пропорциональна току) можно определить толщину диффузионного слоя (см. уравнение (19)).

На рис. 4–13 представлены распределения концентраций ионов, производной концентрации электроактивного катиона (рис. 4, 6, 8, 10 и 12) и парциальных плотностей тока (рис. 5, 7, 9, 11 и 13) при различных значениях коэффициентов диффузии ионов ($\bar{D}_A = \bar{D}_C = 1$ на рис. 4 и 5; $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$ на рис. 6 и 7; $\bar{D}_A = 0.2$, $\bar{D}_C = 5$ на рис. 8 и 9; $\bar{D}_A = 5$, $\bar{D}_C = 0.2$ на рис. 10 и 11; $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 5$ на рис. 12 и 13), рассчитанные с учетом и без учета конвективного переноса.

Даже при равенстве коэффициентов диффузии всех сортов ионов распределения концентраций вблизи ВДЭ заметно отклоняются от линейного распределения, положенного в основу приближения диффузионного слоя Нернста. Это отчетливо видно по кривым $\partial C_M/\partial Z$ (рис. 4, кривые *4*, *8*). В результате использования приближения диффузионного слоя Нернста получается значение предельного тока, отличающееся от предельного тока, полученного с учетом конвективного переноса ионов (рис. 5, кривые *6* и *9*). Различия в значениях коэффициентов диффузии ионов влияют на распределение электрического поля вблизи ВДЭ, а следовательно, на миграционный перенос ионов. Это оказывает влияние не только на распределения концентраций, но и на величину предельного тока. При $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$ погрешность расчета предельного тока с исполь-

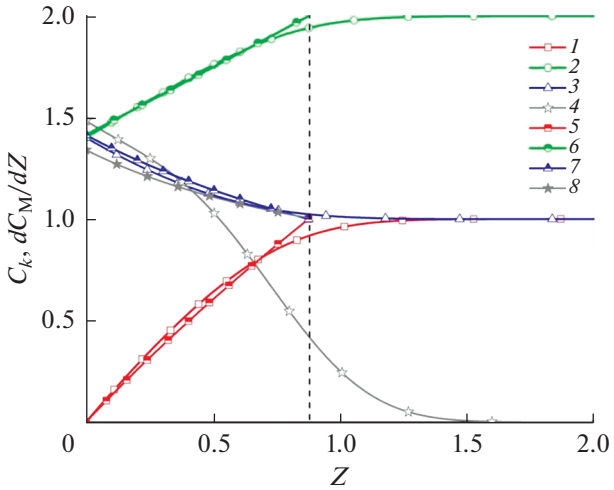

Рис. 6. Распределения концентраций ионов (*1–3*, *5–7*) и производной концентрации электроактивного катиона (*4*, *8*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$ и $\varepsilon = 1$: (*1–4*) численное решение с учетом конвекции; (*5–8*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *5*) C_M; (*2*, *6*) C_A; (*3*, *7*) C_C.

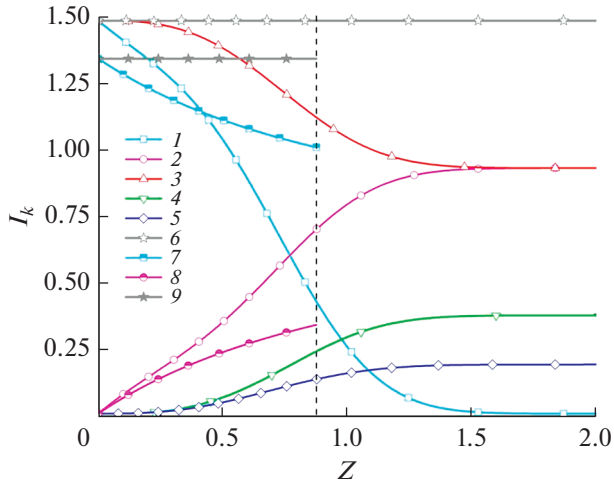

Рис. 7. Распределения парциальных плотностей тока ионов (*1–5*, *7*, *8*) и плотности тока (*6*, *9*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 0.2$ и $\varepsilon = 1$: (*1–6*) численное решение с учетом конвекции; (*7–9*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *7*) $I_{M,dif}$; (*2*, *8*) $I_{M,mig}$; (*3*) I_M; (*4*) I_A; (*5*) I_C.

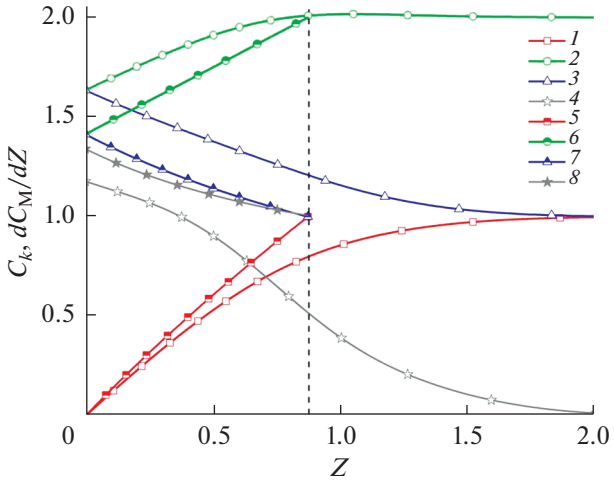

Рис. 8. Распределения концентраций ионов (*1–3*, *5–7*) и производной концентрации электроактивного катиона (*4*, *8*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = 0.2$, $\bar{D}_C = 5$ и $\varepsilon = 1$: (*1–4*) численное решение с учетом конвекции; (*5–8*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *5*) C_M; (*2*, *6*) C_A; (*3*, *7*) C_C.

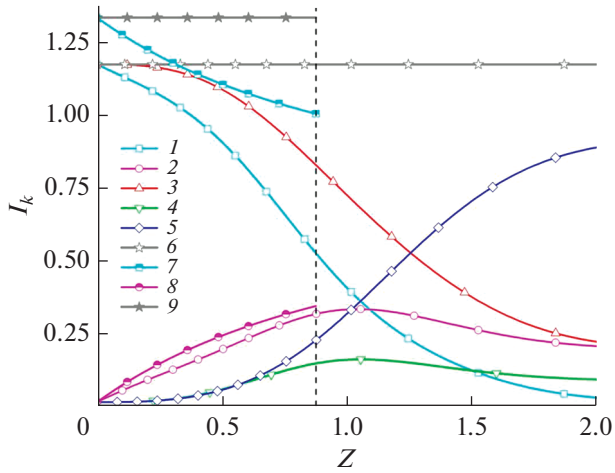

Рис. 9. Распределения парциальных плотностей тока ионов (*1–5*, *7*, *8*) и плотности тока (*6*, *9*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = 0.2$, $\bar{D}_C = 5$ и $\varepsilon = 1$: (*1–6*) численное решение с учетом конвекции; (*7–9*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *6*) $I_{M,dif}$; (*2*, *8*) $I_{M,mig}$; (*3*) I_M; (*4*) I_A; (*5*) I_C.

зованием приближения диффузионного слоя Нернста составляет около −10% (рис. 6, 7), а при $\bar{D}_A = 0.2$, $\bar{D}_C = 5$ использование приближения Нернста дает погрешность предельного тока приблизительно +14% (рис. 8, 9). Иными словами, изменение коэффициента диффузии неэлектроактивного катиона от $\bar{D}_C = 0.2$ до $\bar{D}_C = 5$ приводит к изменению предельного тока почти на 25%.

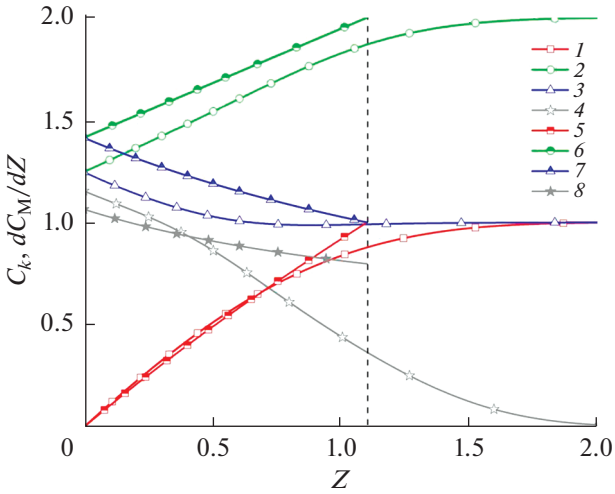

Рис. 10. Распределения концентраций ионов (*1–3*, *5–7*) и производной концентрации электроактивного катиона (*4*, *8*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = 5$, $\bar{D}_C = 0.2$ и $\varepsilon = 1$: (*1–4*) численное решение с учетом конвекции; (*5–8*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *5*) C_M; (*2*, *6*) C_A; (*3*, *7*) C_C.

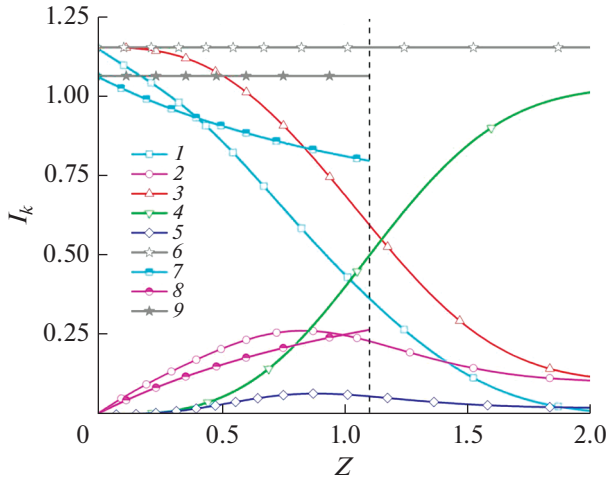

Рис. 11. Распределения парциальных плотностей тока ионов (*1–5*, *7*, *8*) и плотности тока (*6*, *9*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = 5$, $\bar{D}_C = 0.2$ и $\varepsilon = 1$: (*1–6*) численное решение с учетом конвекции; (*7–9*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *6*) $I_{M,dif}$; (*2*, *8*) $I_{M,mig}$; (*3*) I_M; (*4*) I_A; (*5*) I_C.

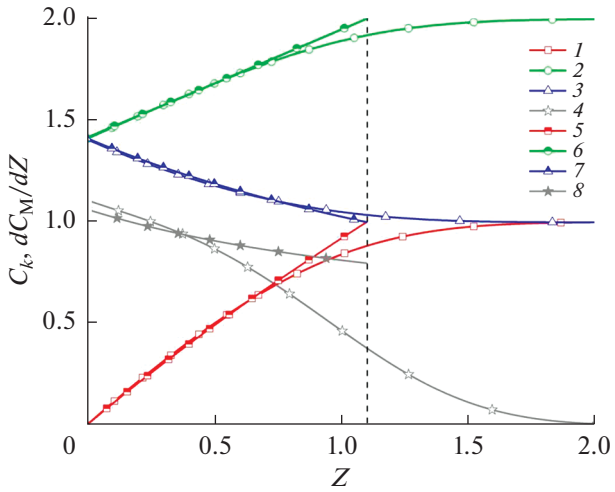

Рис. 12. Распределения концентраций ионов (*1–3*, *5–7*) и производной концентрации электроактивного катиона (*4*, *8*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 5$ и $\varepsilon = 1$: (*1–4*) численное решение с учетом конвекции; (*5–8*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *5*) C_M; (*2*, *6*) C_A; (*3*, *7*) C_C.

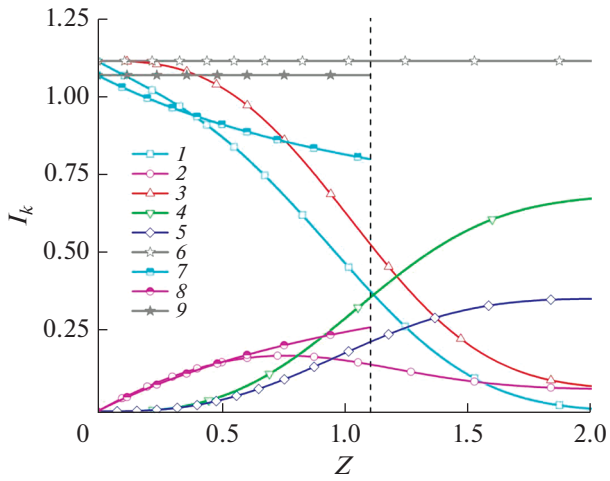

Рис. 13. Распределения парциальных плотностей тока ионов (*1–5*, *7*, *8*) и плотности тока (*6*, *9*) вблизи ВДЭ при $\bar{D}_A = \bar{D}_C = 5$ и $\varepsilon = 1$: (*1–6*) численное решение с учетом конвекции; (*7–9*) численное решение в слое Нернста, толщина которого определялась по эффективному коэффициенту диффузии [29]; (*1*, *6*) $I_{M,dif}$; (*2*, *8*) $I_{M,mig}$; (*3*) I_M; (*4*) I_A; (*5*) I_C.

Однако это не учитывается в модели Нернста, так как поток неэлектроактивного катиона в диффузионном слое Нернста равен нулю и коэффициент диффузии этого катиона не оказывает влияния на распределение электрического поля и концентраций в диффузионном слое.

ВЫВОДЫ

В результате теоретического анализа массопереноса при электрохимическом осаждении металла на вращающемся дисковом электроде в растворе с тремя сортами ионов (разряжающиеся катионы металла и ионы индифферентного

электролита) получены распределения вблизи ВДЭ ионных концентраций и их производных, парциальных ионных плотностей тока и электрического потенциала. Расчеты выполнены с учетом и без учета конвекции (диффузионная модель Нернста) электролита, при различных концентрациях индифферентного электролита и различных соотношениях ионных коэффициентов диффузии.

Численное решение предложенной математической модели осуществлялось методом конечных объемов с использованием неравномерной сетки. Решение учитывало электродиффузионный и конвективный перенос ионов всех сортов. Для сравнения представлены некоторые результаты аналитических решений в рамках диффузионной модели Нернста.

Показано, что при учете конвекции величина предельной плотности тока зависит от коэффициентов диффузии ионов всех сортов, а не только от коэффициента диффузии разряжающегося катиона. Наибольшее влияние оказывает коэффициент диффузии аниона. Уменьшение коэффициента диффузии неэлектроактивных катионов приводит к усилению электрического поля и увеличению предельного тока.

Для определения плотности предельного тока в отсутствие конвекции проведен расчет толщины диффузионного слоя Нернста с использованием эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов при разных концентрациях индифферентного электролита.

Проведенное численное моделирование с учетом конвекции позволило определить значение эффективного коэффициента диффузии раствора с тремя сортами ионов и толщину диффузионного слоя Нернста. Определена зависимость эффективного коэффициента диффузии от концентрации индифферентного электролита и показано ее отличие от зависимости, полученной с использованием линейной аппроксимации.

Показано, что в предельных случаях бинарного электролита и раствора с избытком индифферентного электролита приближение диффузионного слоя Нернста выполняется с высокой точностью. При конечных концентрациях индифферентного электролита, даже при одинаковых значениях коэффициентов диффузии всех сортов ионов, нарушаются допущения, используемые в приближении диффузионного слоя Нернста, и при расчетах массопереноса необходимо применять численные методы. Сделаны оценки погрешности расчета предельного тока с использованием приближения диффузионного слоя Нернста относительно предельного тока, полученного с учетом конвективного переноса ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959. 700 с. [Levich, V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1962.]
2. Ньюмен, Д. *Электрохимические системы*. М.: Мир, 1977. 464 с. [Newman, J.S., *Electrochemical Systems*, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, 1973.]
3. Ibl, N. and Dossenbach, O., *Convective Mass Transport*, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Boston, MA: Springer, 1983, p. 133-237.
4. Nernst, W., Theorie der reaktionsgeschwindigheit in heterogenen systemen, *Z. Phys. Chem.*, 1904, vol. 47, p. 52.
5. Brunner, E., Reaktionsgeschwindigheit in heterogenen systemen, *Z. Phys. Chem.*, 1904, vol. 47, p. 56.
6. Eucken, A., Über den stationären zustand zwischen polarisierten wasserstoffelektroden, *Z. Phys. Chem.*, 1907, vol. 59, no. 1, p. 72.
7. Aten, A.H.W., Sur l'allure des lignes courant-tension dans l'électrolyse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, vol. 42, no. 4, p. 337.
8. Slendyk, L., Polarographic studies with the dropping mercury cathode. – Part XXI. – Limiting currents of electrodeposition of metals and of hydrogen, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1931, vol. 3, p. 385.
9. Mac Gillavry, D. and Rideal, E.K., On the theory of limiting currents. I. Polarographic limiting currents, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, vol. 56, no. 10, p. 1013.
10. Mac Gillavry, D., On the theory of limiting currents: II. Limiting currents of cells without and with an indifferent electrolyte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, vol. 56, no. 11, p. 1039.
11. Mac Gillavry, D., On the theory of limiting currents: III. General solutions with excess of one indifferent electrolyte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, vol. 57, no. 1, p. 33.
12. Hsueh, L. and Newman, J., The role of bisulfate ions in ionic migration effects, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.*, 1971, vol. 10, no. 4, p. 615.
13. Hornut, J.M., Valentin, G., and Storck, A., The film model for determining the effect of ionic migration in electrochemical systems, *J. Appl. Electrochem.*, 1985, vol. 15, no. 2, p. 237.
14. Sokirko, A.V., General problem of limiting diffusion-migration currents in a system with ions of three arbitrary charge numbers, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 364, p. 51.
15. Pritzker, M.D., Steady-state multicomponent diffusion and migration to a planar electrode: Part 1. Analytical

solution for the case of a single reacting species, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1990, vol. 296, p. 1.

16. Sokirko, A.V. and Bark, F.H., Diffusion-migration transport in a system with Butler-Volmer kinetics, an exact solution, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, no. 12, p. 1983.
17. Bortels, L., Van den Bossche, B., Deconinck, J., Vandeputte, S., and Hubin, A., Analytical solution for the steady-state diffusion and migration involving multiple reaction ions. Application to the identification of Butler-Volmer kinetic parameters for the ferri-/ferrocyanide redox couple, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 429, p. 139.
18. Hicks, M.T. and Fedkiw, P.S., Effects of supporting electrolyte on the mass-transfer limited current for coupled chemical-electrochemical reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 424, p. 75.
19. Spiegler, K.S., Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces. *Desalination*, 1971, vol. 9, no. 4, p. 367.
20. Sistat, P. and Pourcelly, G., Steady-state ion transport through homopolar ion-exchange membranes: an analytical solution of the Nernst–Planck equations for a 1 : 1 electrolyte under the electroneutrality assumption, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 460, p. 53.
21. Volgin, V.M. and Davydov, A.D., Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 259, p. 110.
22. Sioda, R.E., Current-potential dependence in the flow electrolysis on a porous electrode, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, vol. 34, p. 399.
23. Trainham, J.A. and Newman, J., A flow-through porous electrode model: application to metal-ion removal from dilute streams, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, no. 10, p. 1528.
24. Milshtein, J.D., Tenny, K.M., Barton, J.L., Drake, J., Darling, R.M., and Brushett, F.R., Quantifying mass transfer rates in redox flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 11, p. E3265.
25. Newman, J., Effect of ionic migration on limiting currents, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.*, 1966, vol. 5, no. 4, p. 525.
26. Newman, J., The effect of migration in laminar diffusion layers, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1967, vol. 10, no. 7, p. 983.
27. Wein, O., The effect of migration in laminar diffusion layers, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1988, vol. 53, no. 4, p. 697.
28. Малев, В.В., Дурдин, Я.В. К зависимости предельного тока на вращающийся дисковый электрод от концентрации постороннего электролита. *Электрохимия*. 1966. Т. 2. С. 1354. [Malev, V.V. and Durdin, Ya.V., Dependence of limiting current on a rotating disk electrode on concentration of indifferent electrolyte, *Elektrokhimiya,* 1966, vol. 2, p. 1354.]
29. Харкац, Ю.И. К расчету зависимости предельного тока от концентрации индифферентного электролита в задаче с конвективным переносом. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 1132. [Kharkats, Yu.I., Calculation of limiting currents as function of base-electrolyte concentration in situation with convective transport, *Soviet Electrochem.*, 1978, vol. 14, p. 984.]
30. Volgin, V.M., Kabanova, T.B., and Davydov, A.D., Theoretical analysis of mass transfer during anodic dissolution of tungsten rotating disk electrode in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 336, Art. 135705.
31. Никоненко, В.В., Лебедев, К.А., Сулейманов, С.С. Влияние конвективного слагаемого в уравнении Нернста–Планка на характеристики переноса ионов через слой раствора или мембраны. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 170. [Nikonenko, V.V., Lebedev, K.A., and Suleimanov, S.S., Influence of the convective term in the Nernst–Planck equation on properties of ion transport through a layer of solution or membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 160.]
32. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высш. шк., 1975. 416 с. [Damaskin, B.B. and Petrii, O.A., *Introduction to Electrochemical Kinetics* (in Russian), M.: Vyssh. Shkola, 1975.]
33. Moukalled, F., Mangani, L., and Darwish, M., *The Finite Volume Method In Computational Fluid Dynamics*, Cham: Springer, 2016.
34. Volgin, V.M. and Davydov, A.D., Numerical simulation of steady state ion transfer to rotating disk electrode: accuracy and computational efficiency, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, p. 171.
35. Volgin, V.M. and Davydov, A.D., Effect of migration on homogeneous redox electrocatalysis at rotating disk electrode, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 56.