

ГРНТИ 29.19.27

DOI: <https://doi.org/10.62724/202520306>

**Дьяков Игорь Алексеевич,**

кандидат технических наук, доцент

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Российская Федерация, 392000, г. Тамбов, [nanogalvanotec@mail.ru](mailto:nanogalvanotec@mail.ru) ORCID ID: 0000-0003-0636-6401

## МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Аннотация.** В статье разработана и представлена **трёхмерная математическая модель**, предназначенная для анализа распределения электрического потенциала в объеме электролита с учетом влияния поляризационных характеристик электродов. Особое внимание уделено катоду, модифицированному углеродными нанотрубками (УНТ), обладающими высокими электропроводными и каталитическими свойствами, что значительно изменяет характер протекания электрохимических процессов на границе раздела фаз. Основой модели является уравнение Лапласа, описывающее стационарное распределение электрического потенциала в проводящей среде. Граничные условия формируются с учетом нелинейной зависимости перенапряжения от плотности тока, а также микроструктурных и геометрических особенностей модифицированной поверхности электрода. Для численного решения задачи используется метод конечных элементов, позволяющий точно моделировать сложные геометрии и неоднородности в электролите. Проведенное моделирование демонстрирует влияние наноструктурирования поверхности на перераспределение плотности тока, снижение локальных перенапряжений и повышение однородности электрохимических процессов. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации конструкции электродов, повышения эффективности электроосаждения, сенсорных систем, аккумуляторов и других устройств электрохимической энергетики. Предложенная модель также может быть адаптирована для анализа систем с другими типами наноструктурированных модификаций.

**Ключевые слова:** математическая модель, электрический потенциал, электролит, поляризация, углеродные нанотрубки, модифицированный катод, уравнение Лапласа, метод конечных элементов, электрохимические процессы, наноструктурирование.

**Введение.** Электрохимические процессы, как известно [1], представляют собой работу по непосредственному превращению электрической энергии в химическую с высоким КПД. Так установление взаимосвязи между концентрациями, электрических и тепловых полей представляет собой довольно объемный математический аппарат. Прохождение электрического тока в электрохимических системах всегда сопровождается омическим падением потенциала в объеме электролита и поляризацией электродов [2], которая складывается из целого ряда перенапряжений [3], параметры которых будут рассмотрены ниже.

Целью предлагаемой статьи является математическое моделирование стационарного электрического поля в электролизере и определение зависимости плотности тока и электроосаждения ионов на катоде, при добавлении в раствор углеродных нанотрубок (УНТ), влияющих на пористую поверхность электрода.

**Анализ процессов в электролизере**

Скорость электрохимической реакции будет различной на разных участках электрода [1], что определяется плотностью тока на поверхности, в соответствии с законом Фарадея. Неравномерность распределения тока на поверхности приводит к возникновению различных потенциалов на разных участках электродов. В общем случае, напряжение, подводимое к электродам электролизера, будет определяться, в соответствии с законом Ома следующим выражением:

$$U = \varphi_{pa} + \varphi_{pk} + \eta_a(i) + \eta_k(i) + IR, \quad (1)$$

где  $\varphi_{pa}$  и  $\varphi_{pk}$  – равновесные потенциалы для анодного и катодного процессов соответственно;  $\eta_a(i)$  и  $\eta_k(i)$  – перенапряжения анодного и катодного процессов;  $IR$  – омическое падение напряжения между электродами.

При прохождении тока в электролизере, прежде всего изменяются такие параметры, как электродвижущая сила и электродные потенциалы и тогда можно записать следующее неравенство [3]:

$$\varepsilon_B > \varepsilon_r, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_B$  – э.д.с. гальванической ванны;  $\varepsilon_r$  – э.д.с. источника тока.

С учетом суммарного изменения электродных потенциалов под током и омическим падением напряжения, можно записать следующее выражение [3]:

$$\varepsilon_B = \varepsilon_r + \varepsilon_{om} + \varphi_n, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{om} = IR$  – омическое падение напряжения;  $\varphi_n$  – смещение потенциала электрода, которое можно выразить следующей формулой:

$$\varphi_n = \eta_d + \eta_r + \eta_e + \eta_f, \quad (4)$$

где  $\eta_d$ ,  $\eta_r$ ,  $\eta_e$ ,  $\eta_f$  – соответственно диффузионное, реакционное, электрохимическое и фазовое перенапряжения, представляющие собой поляризацию замедленного электродного процесса. Более подробно рассмотрим параметры  $\eta_d$ ,  $\eta_r$ ,  $\eta_e$ ,  $\eta_f$ .

Диффузионное перенапряжение отвечает перенапряжению транспортировки и является частным случаем концентрационной поляризации, когда все стадии электродного процесса, кроме стадии транспортировки протекают обратимо. Значение диффузионной поляризации можно вычислить зная общую электродную реакцию в следующем виде [1]:

$$\eta_d = (RT/zF) \sum_{j=1}^n \ln(a_{j1}/a_j) \nu_j, \quad (5)$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – газовая постоянная;  $z$  – число элементарных зарядов;  $F$  – константа Фарадея;  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты исходных веществ;  $a_{j1}$ ,  $a_j$  – активности веществ под током и в равновесном состоянии соответственно;  $n$  – количество веществ, участвующих в реакции.

Реакционное перенапряжение, как частный случай концентрационной поляризации, реализуется тогда, когда все стадии электродного процесса, кроме стадии чисто химического превращения, протекают обратимо. Уравнение для  $\eta_r$  можно записать в следующем виде:

$$\eta_r = \pm \nu_j (RT/zF) \ln[a_{j1}(j)/a_j], \quad (6)$$

где  $j$  – плотность тока;  $a_{j1}$ ,  $a_j$  – активности исходных веществ и новых, полученных в результате реакции;  $j$  – вещества соответственно. Знак «+» справедлив для замедленности химической стадии, предшествующей акту переноса заряда, а знак «-» соответствует химическому перенапряжению, обусловленному замедленностью химической стадии, следующей за актом разряда.

При малых значениях плотности тока [1], электрохимическое перенапряжение невелико и наблюдается линейная зависимость, определяемая выражением:

$$\eta_e = R_e j, \quad (7)$$

где  $R_e = -RTj/zFj_0$  – поляризационное сопротивление при электрохимическом перенапряжении;  $j_0$  – плотность тока обмена на электрохимической стадии.

При значительной плотности тока основным является катодный процесс и уравнение (7) запишется в следующем виде:

$$\eta_e = a_k + b_k \lg j, \quad (8)$$

где  $a_k$  и  $b_k$  – константы Тафеля [4]. Зависимость (8) справедлива и для анодного процесса, но постоянные Тафеля будут другими.

Фазовое перенапряжение  $\eta_f$  определяется замедленностью стадии построения или разрушения кристаллической решетки и переходом от одной модификации к другой, образованием двумерных и трехмерных зародышей, что обусловлено поверхностной диффузией. Составляющими  $\eta_f$  являются:

$$\eta_f = \eta_3 + \eta_2 + \eta_{sd}, \quad (9)$$

где  $\eta_3$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_{sd}$  – соответственно перенапряжения образования трехмерных и двумерных зародышей, а также перенапряжение, связанное с замедленностью поверхностной диффузии.

Преобладание того или иного вида перенапряжения связано с определенным этапом развития осадка, металла основы, плотности тока и температуры, а значит поляризационные кривые, выражающие связь между параметрами электрохимической системы и потенциалом поляризации имеют различный вид, который можно выразить следующей зависимостью:

$$\varphi_n = \varphi_n(j). \quad (10)$$

Выражение (10) для частных случаев и задач можно представить в следующем виде:

$$\varphi_n = a + bj, \quad (11)$$

$$\varphi_n = a + bj^n, \quad (12)$$

$$\varphi_n = a + b \ln j, \quad (13)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $n$  – постоянные, зависящие от состава электролита, температуры, перемешивания и электродного материала.

Из выражения (10) определим локальное значение плотности тока:

$$j = \sigma (\partial \varphi / \partial n), \quad (14)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность тока (УЭП).

Учитывая выражения (10) и (14), получим граничное условие на границе электрод-электролит [3]:

$$\varphi + \varphi_n [\sigma (\partial \varphi / \partial n)] \Big|_s = \Phi_3, \quad (15)$$

где  $\varphi$  – потенциал внутренней по отношению к электролиту обкладки двойного электрического слоя;  $\Phi_3$  – потенциал внешней обкладки двойного электрического слоя.

Учитывая линейную зависимость (15), можно получить граничное условие 3-го рода:

$$\varphi + c [\sigma (\partial \varphi / \partial n)] \Big|_s = \Phi_3, \quad (16)$$

где  $c$  – удельная поляризуемость металла.

Если поляризация отсутствует, то выражение (16) примет вид граничного условия 1-го рода:

$$\varphi \Big|_s = \Phi_3, \quad (17)$$

В данной работе рассматриваются процессы электрохимического осаждения металлов, в которых распределение потенциальной функции на поверхности электродов определяется геометрией системы с учетом поляризации электродов, а значит граничные условия на поверхности электрод-электролит задаются выражениями (15) или (16), представляющими собой задачу Неймана для уравнения Пуассона [4].

Так, для ионной атмосферы, образующейся на поверхности катода в результате электроосаждения УНТ, в полярных координатах, уравнение Пуассона можно записать в следующем виде [1]:

$$\Delta\varphi = - (4\pi/D) \rho, \quad (18)$$

где  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $D$  – диэлектрическая проницаемость электролита;  $\rho$  – плотность заряда ионов в ионной атмосфере. При этом закон Ома в дифференциальной форме для плотности тока на катоде электролизера можно, в декартовых координатах, записать в следующем виде [5]:

$$\vec{j}(x,y,z) = \sigma \vec{E} = -\sigma \text{grad } \varphi(x,y,z), \quad (19)$$

где  $\vec{j}$  – вектор плотности тока катода,  $\sigma$  – электропроводность электролита,  $\vec{E}$  – вектор напряженности электрического поля,  $\varphi$  – потенциал,  $x,y,z$  – координаты рассматриваемой точки. Если ввести функцию  $p = f(x,y,z)$ , то (19) переписывается в виде:

$$\vec{j}(p) = -\sigma \text{grad } \varphi(p), \quad p \in \Omega, \quad (20)$$

где  $\Omega$  - область электролита в электролизере.

Математическая модель формируется в виде краевой задачи для уравнения Пуассона относительно потенциала электрического поля в объеме электролита, в котором выполняется закон Ома и имеются определенные краевые условия (КУ) для изолятора ванны и электродов. Так, для изолятора ванны, где ток равен нулю, КУ определяются в виде [5]:

$$j(p) = 0, \quad p \in S_i, \quad (21)$$

где  $S_i$  – граница изолятора.

Для анода и катода плотность тока характеризуется граничными условиями уравнения электрохимической кинетики Батлера-Фольмера [6]:

$$j(p) = j_{e0}[\exp(\alpha_a F \eta_{se}/RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_{se}/RT)], \quad p \in S_e, \quad e = a, k, \quad (22)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\eta_{se}$  – поверхностное перенапряжение;  $\alpha_a, \alpha_c$  – кажущиеся коэффициенты переноса анода и катода соответственно;  $j_{e0}$  – плотность тока обмена, сильно зависящая от состава на границе раздела фаз и от температуры. В уравнении (22) первый экспоненциальный член выражает скорость анодного, а второй – катодного процессов, что наглядно иллюстрируется на рисунке 1 [1].

Из данных графиков видно, что более высокие значения  $j_0$  дают более высокое значение плотности тока, при заданном значении поверхностного перенапряжения и температуры.

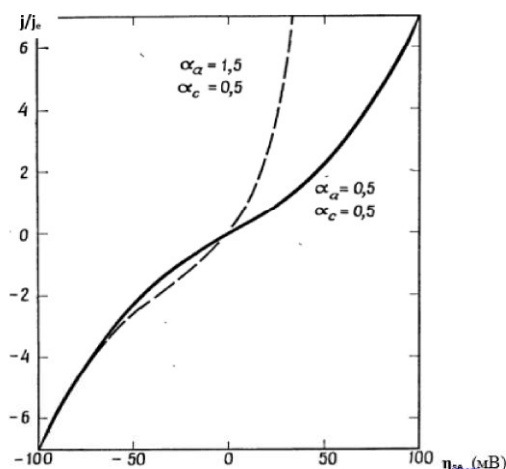


Рисунок 1. Зависимость плотности тока от поверхностного перенапряжения при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Поскольку в процессе электропереноса, объемом исследования, имеющего наиболее важное информативное значение, является катод, то при моделировании анода, левое слагаемое выражения (22) упрощается до линейного вида и его краевые условия ограничиваются КУ 1-го рода.

Зависимость плотности тока от концентрации ионов в электролите и на границах электродов определяется формулой Нернста [6]:

$$j(p) = [nF/\gamma_e(1 - t_e)][D_e(c_0 - c_e)/\delta_d], \quad p \in S_e, \quad e = a, k, \quad (23)$$

где  $\gamma_e$  – коэффициент активности ионов;  $D_e$  – коэффициент диффузии ионов;  $\delta_d$  – толщина диффузионного слоя на границе электрод-электролит;  $c_0, c_e$  – соответственно концентрации ионов в глубине электролита и на границе электрода;  $t_e$  – число переноса.

Концентрационное перенапряжение на электродах можно записать следующим выражением:

$$\eta_{ce}(p) = (RT/nF)\ln(c_e/c_0), \quad p \in S_e, \quad e = a, k, \quad (24)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции.

Полная поляризация электродов определяется выражением:

$$\eta_{0e}(p) = \eta_{ce}(p) + \eta_{se}(p), \quad p \in S_e, \quad e = a, k, \quad (25)$$

где  $\eta_{0e}(p)$  – полная поляризация электрода.

Полная поляризация электродов зависит от граничного потенциала на электродах [7]:

$$\eta_{0e}(p) = \varphi_e - \varphi(p), \quad p \in S_e, \quad e = a, k, \quad (26)$$

где  $\varphi_e$  – потенциал металла электродов;  $\varphi(p)$  – граничный потенциал, определяемый в трехмерной области путем решения граничного интегрального уравнения, построенного по функциям Грина [4] методом граничных элементов (МГЭ).

Алгоритм решения задачи:

1. Из графика на рисунке 1 определяем начальное значение плотности тока на границах электродов  $j_1(p)$ ,  $p \in S_e$ ,  $e = a, k$ .

2. Из формулы (23) определяются концентрации ионов на границах электродов  $c_e(p)$ ,  $p \in S_e$ ,  $e = a, k$ .

3. Из формулы (24) определяются концентрационные перенапряжения  $\eta_{ce}(p)$ .

4. Из выражений (25), (26) определяются значения полной поляризации  $\eta_{0e}(p)$  и граничного потенциала  $\varphi(p)$  на электродах.

5. Из уравнений (18), (20) по вычисленным значениям  $\varphi(p)$  рассчитываются новые значения плотности тока  $j_2(p)$ .

6. В качестве очередного приближения плотности тока принимается выражение:

$$j^n(p) = k j^{n-1}(p) + (1-k) j^n(p), \quad (27)$$

где  $k \in (0,1)$  – коэффициент, присваиваемый при проведении вычислительного процесса из условия наилучшей сходимости итерационного процесса;  $n$  – номер итерации.

7. Пункты 1 – 6 повторяются до выполнения условия:

$$|j^n(p) - j^{n-1}(p)| < \varepsilon, \quad \text{для всех } p \in S_e, \quad e = a, k; \quad \varepsilon - \text{заданная погрешность.}$$

Для выражения (26) будем определять потенциал на границе катода с помощью непрямого метода граничных элементов (НМГЭ) [4], дискретная форма уравнений которого определяется выражениями:

$$p(x_{0p}) = \sum_{g=1}^N \left( \int_{\Delta S} G(\mathbf{x}_{0p}, \xi) \mathbf{N}(\xi) dS \right) \varphi(n, g), \quad (28)$$

$$u(x_{0p}) = \beta \varphi(x_{0p}) + \sum_{g=1}^N \left( \int_{\Delta S} F(\mathbf{x}_{0p}, \xi) \mathbf{N}(\xi) dS \right) \varphi(n, g), \quad (29)$$

где  $p(x_{0p})$  – потенциал  $p$ -го граничного элемента, с координатами средней точки  $(x_{0p})_i$ ;  $u(x_{0p})$  – нормальная составляющая скорости вдоль единичного вектора внешней нормали к линейному элементу на поверхности;  $\beta = 1/2$ , если граничная точка не принадлежит углу или ребру;  $\mathbf{N}(\xi)$  – матрица базисных функций, являющаяся функцией

переменной интегрирования  $\xi$ ;  $\xi$  – точка действия единичного источника  $e(\xi)$ ;  $G(x_{0p}) = [1/4\pi k](1/r)$  – функция Грина, определяемая 3-й формулой для точки, лежащей внутри исследуемого тела;  $r^2 = (x-\xi)_i (x-\xi)_i = y_i y_i$  – координаты исследуемой точки;  $\varphi(x_{0p})$  – фиктивный потенциал граничной точки  $\varphi(x_{0p})$ ;  $F(x_{0p})$  – функция Грина для скорости изменения потенциала вдоль нормали  $n$ ;  $\varphi(n,q)$  – трехмерный вектор-столбец узловых значений с компонентами  $\varphi_r, \varphi_s, \varphi_t$ .

В матричном виде выражение (28) запишется:

$$p(x_{0p}) = \sum_{q=1}^N \int_{\Delta S} \begin{bmatrix} G11 & G12 & G13 \\ G21 & G22 & G23 \\ G31 & G32 & G33 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N1 \\ N2 \\ N3 \end{bmatrix} dS \begin{bmatrix} \varphi_r \\ \varphi_s \\ \varphi_t \end{bmatrix}, \quad (30)$$

где элементы  $N1, N2, N3$  матрицы базисных функций [8];  $G11...G33$  – матрица функции Грина [4].

**Заключение.** В данной работе был подробно представлен анализ электрохимических процессов в электролизере с добавлением УНТ. Представленная математическая модель позволяет посредством последовательных действий вышеизложенного алгоритма получить соответствующие функции зависимостей распределения тока катода по его поверхности.

Используемый непрямой метод граничных элементов позволяет значительно уменьшить объем вычислений и увеличить быстродействие обрабатываемых операций при нахождении тока катода как на его поверхности так и внутри объема.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А. Г. Физическая химия [Текст] / Стромберг А. Г., Семченко Д. П. – М.: Высшая школа, 1973. – 480 с.
2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия [Текст] / Антропов Л. И. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
3. Диссертация Дьяков И. А. [Текст]
4. Бенерджи П. Метод граничных элементов в прикладных науках [Текст] / Бенерджи П., Баттерфилд Р. – М.: Мир, 1984. – 494 с.
5. Пискунов Н. С. Дифференциальное и интегральное исчисления [Текст] / Пискунов Н. С. – М.: Наука, 1978. – 575 с.
6. Методы граничных элементов [Текст] / Бреббия К. [и др.]. – М.: Мир, 1987. – 524 с.
7. Болотнов А. М. Численное моделирование электрических полей анодной защиты некоторых электрохимических систем [Текст] / Болотнов А. М., Иванов В. Т. – М.: Электрохимия, 1996. – 697 с.
8. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике [Текст] / Зенкевич О. – М.: Мир, 1975. – 271 с.

#### REFERENCES

1. Stromberg A. G. Fizicheskaya himiya [Physical Chemistry]. M.: Vysshaya shkola, (1973): - (In Rus)
2. Antropov L. I. Teoreticheskaya elektrohimiya [Theoretical electrochemistry]. M.: Vysshaya shkola, (1984): - (In Rus)
3. Dissertaciya D'yakov I. A. [Dissertation of Dyakov I. A.]
4. Benerdzhii P. Metod granichnyh elementov v prikladnyh naukah [The method of boundary elements in applied sciences]. M.: Mir, (1984): - (In Rus)
5. Piskunov N. S. Differentsial'noe i integral'noe ischisleniya [Differential and integral calculus]. M.: Nauka, (1978): - (In Rus)

6. Metody granichnyh elementov [Boundary element methods]. M.: Mir, (1987): - (In Rus)
7. Bolotnov A. M. Chislennoe modelirovanie elektricheskikh polej anodnoj zashchity nekotoryh elektrohimiicheskikh sistem [Numerical simulation of electric fields of anode protection of some electrochemical systems]. M.: Elektrohimiya, (1996): - (In Rus)
8. Zenkevich O. Metod konechnykh elementov v tekhnike [The finite element method in engineering]. M.: Mir, (1975): - (In Rus)

## КӨМІРТЕК НАНОТҮТІКШЕЛЕРІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН КАТОД ЖАҒДАЙЫНДАҒЫ ЭЛЕКТРОЛИТ КӨЛЕМІНДЕГІ ЭЛЕКТРЛІК ПОТЕНЦИАЛДЫҢ ТАРАЛУЫН МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

**Аннотация.** Бұл мақалада көміртегі нанотүтікшелерімен модификацияланған катод жағдайында электролит көлеміндегі электрлік потенциалдың таралуын математикалық модельдеу мәселесі қарастырылады. Зерттеудің мақсаты – электролиттің ішінде орын алатын физикалық процестерді сипаттайтын математикалық модель құру арқылы потенциалдың таралу заңдылықтарын анықтау. Бұл модельде электролитті өткізгіш орта ретінде қарастырып, Лаплас теңдеуі негізінде есептеулер жүргізілді. Катодтың беті көміртегі нанотүтікшелерімен модификацияланған жағдайда, электр өрісінің таралуы мен тығыздықтарының өзгерістері ескерілді. Есептеу нәтижелері электролит ішінде потенциалдың таралуының бірқатар ерекшеліктерін, атап айтқанда катодтың құрылымына байланысты аймақтардағы айырмашылықтарды көрсетті. Математикалық модельдеу нәтижелері нақты тәжірибелік деректермен салыстырылып, жақсы үйлесімділік байқалды. Ұсынылған тәсіл электрохимиялық процестерді оңтайландыруда, соның ішінде катодтық беттердің нанокұрылымдық модификациясын жобалауда маңызды құрал бола алады. Зерттеу нәтижелері электрохимия, материалтану және энергия сақтау жүйелері салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

**Кілттік сөздер:** математикалық модель, электрлік потенциал, электролит, поляризация, көміртекті нанотүтікшелер, модификацияланған катод, Лаплас теңдеуі, ақырлы элементтер әдісі, электрохимиялық процестер, нанокұрылым.

## MATHEMATICAL MODELING OF THE ELECTRIC POTENTIAL DISTRIBUTION IN THE VOLUME OF AN ELECTROLYTE IN THE PRESENCE OF A CATHODE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

**Abstract.** This paper presents a comprehensive mathematical model aimed at analyzing the distribution of electric potential within an electrolyte volume, taking into account the polarization behavior of electrodes. Particular attention is paid to a cathode modified with carbon nanotubes (CNTs), which possess exceptional electrical conductivity and catalytic properties, significantly influencing the electrochemical processes occurring at the electrode–electrolyte interface. The model is based on the Laplace equation, which governs the steady-state distribution of electric potential in a conductive medium. Boundary conditions are formulated to reflect the nonlinear dependence of overpotential on current density, as well as the geometrical and microstructural characteristics of the CNT-modified surface. The finite element method is applied to numerically solve the problem, enabling accurate simulation of complex geometries and electrolyte heterogeneities. The simulation results highlight how nanostructuring of the electrode surface leads to a more uniform current distribution, reduced local overpotentials, and improved electrochemical performance. The findings can be utilized

for optimizing electrode design in applications such as electroplating, electrochemical sensors, batteries, and other energy storage or conversion systems. The proposed model is adaptable for studying other types of nanostructured electrode modifications, thus expanding its applicability to a wide range of electrochemical technologies.

**Keywords:** mathematical model, electric potential, electrolyte, polarization, carbon nanotubes, modified cathode, Laplace equation, finite element method, electrochemical processes, nanostructuring.