

## ЕЛЕКТРОХІМІЯ

УДК 544.636.23

**ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ З ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОЮ АДСОРБЦІЄЮ<sup>1</sup> НА ПРОСТИХ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ<sup>◇</sup>**

© 2010 В. В. Нечипорук, В. Д. Юзькова, М. М Ткачук

В роботі проводиться теоретичне дослідження впливу електростатичної адсорбції на стійкість стаціонарних станів і виникнення монотонної нестійкості в електрохімічних системах без пасивації при різноманітних режимах проведення процесу (гальваностатичному, потенціостатичному і режимі постійної різниці потенціалів). Показано, що електростатична адсорбція може бути причиною виникнення множинності стаціонарних станів в гальваностатичному режимі та режимі постійної різниці потенціалів. Побудовані відповідні діаграми статичної біфуркації в областях різних параметрів системи. В потенціостатичному режимі стаціонарні стани системи стійкі.

**Ключові слова:** електроадсорбція, дифузний шар, множинність, стійкість, статична біфуркація.

**Вступ**

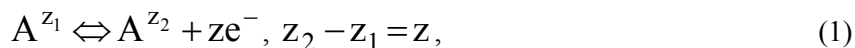
Експериментальне дослідження поведінки багатьох електрохімічних систем виявило на вольт-амперних кривих N- подібні поляризаційні характеристики та області гістерезису, що вказує на можливість виникнення в системі монотонної нестійкості та множинності стаціонарних станів [1-4]. Така поведінка спостерігалась, в основному, в електрохімічних системах, на електроді яких утворюється пасиваційна адсорбційна плівка або тверда фаза, наприклад, при анодному розчиненні металів, що супроводжується пасивацією електроду [5-11].

В той же час, на нашу думку, виникнення нестійкості стаціонарних станів та біфуркації можуть бути пов'язані з такими фізико-хімічними процесами як електроадсорбція і зміна структури подвійного електричного шару (ПЕШ), які відіграють визначальну роль у поведінці системи з електровідновленням аніонів та електроокисненням катіонів [12-17].

В роботі зроблена спроба створити математичну модель такої системи і проаналізувати її методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу [18,19]. Щоб зосередитися на вивченні впливу на стійкість системи електростатичної адсорбції, а не кінетики електродних процесів, в якості об'єкта дослідження була обрана електрохімічна система з простим окисно-відновним електродом. Проаналізовані випадки проведення процесу у трьох режимах: гальваностатичному, потенціостатичному та режимі постійної різниці потенціалів.

**Математична модель системи**

Розглянемо електрохімічну систему, на робочому електроді якої здійснюється електрохімічне окиснення (або відновлення) речовини А згідно схеми:



тобто вивчається система з простим окисно-відновним електродом, де реакція переходу (1) співпадає з сумарною електродною реакцією. Запис реакції у вигляді (1) дозволяє вивчати систему для випадків анодної (швидше протікає пряма стадія процесу (1)) та катодної (швидшою буде зворотна стадія(1)) поляризації електроду.

Розглядається одномірна (два паралельних плоских електроди) ізотермічна система, електроліт якої постійно перемішується.

<sup>1</sup> Електростатична адсорбція (електроадсорбція) – це вид фізичної адсорбції, що зумовлений електростатичними силами взаємодії (притягання чи відштовхування) іонів із зарядженою поверхнею електроду.

<sup>◇</sup> Матеріали статті були представлені на міжнародній конференції "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

Зважаючи на вимушену конвекцію, при математичному описанні системи електроліт доцільно розбити на наступні частини (рис. 1):

- 1) об'єм розчину,
- 2) нерухомий дифузійний шар постійної товщини  $\delta_0$  (вважатимемо його однаковим для всіх частинок),
- 3) ПЕШ, який поділяється на дифузну та щільну частини.

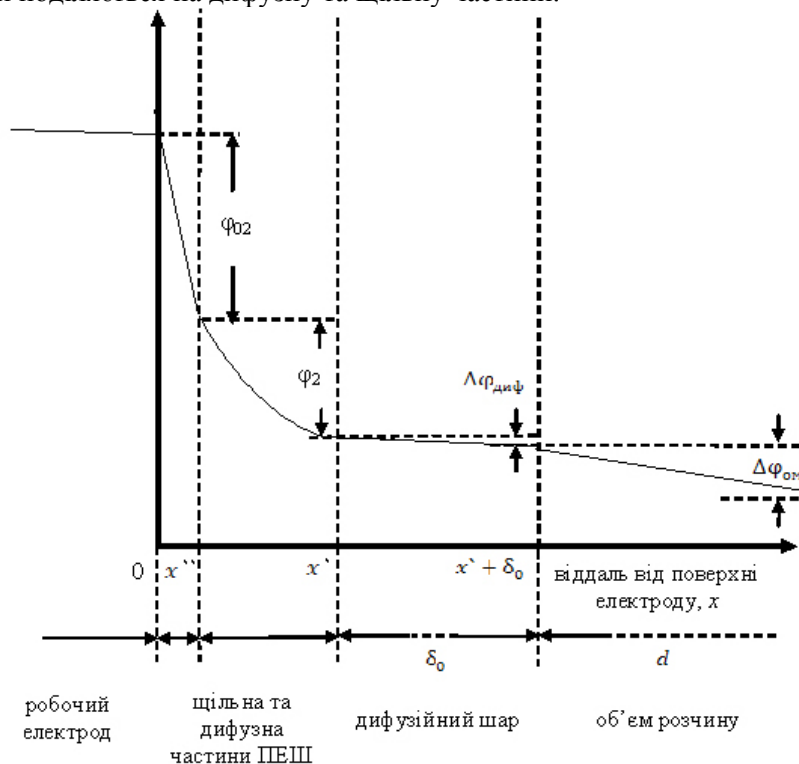


Рис. 1. Схема приелектродного простору робочого електрода та розподіл потенціалу  $\phi$  в ньому.

В об'ємі розчину концентрації всіх компонентів постійні ( $c_i^0 = \text{const}$ ,  $i=1,..n$ ). Омичний стрибок потенціалу в цій частині електроліту розраховується за законом Ома

$$i = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i c_i^0 \frac{\Delta\phi_{\text{ом}}}{d} = \frac{\Delta\phi_{\text{ом}}}{d\rho_0}, \quad (2)$$

де  $i$  – густина струму,  $F$  – стала Фарадея,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура,  $z_i$ ,  $D_i$  – зарядове число та коефіцієнт дифузії  $i$ -го компоненту,  $\Delta\phi_{\text{ом}}$  – омичний стрибок потенціалу в об'ємі розчину,  $d$  – товщина об'єму розчину,  $\rho_0$  – питомий опір електроліту.

Масоперенос в дифузійному шарі, при відсутності хімічних реакцій в розчині, описується наступними рівняннями матеріального балансу:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}, \quad i=1, \dots, n, \quad (3)$$

де  $c_i$  та  $J_i$  – концентрація та потік  $i$ -го компоненту в дифузійному шарі.

Враховуючи, що в дифузійному шарі конвективний потік відсутній і, внаслідок наявності фонового електроліту (концентрації неелектроактивних частинок значно перевищують концентрації електроактивних частинок) міграційним потоком електроактивних частинок можна знехтувати, запишемо рівняння для потоків електроактивних компонентів  $A^{z_1}$  та  $A^{z_2}$

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad i=1,2, \quad (4)$$

та неелектроактивних компонентів

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad i=3, \dots, n. \quad (5)$$

Граничні значення потоків компонентів в стаціонарному стані:  $J_{i,s}|_{x=x'} = J_{i,s}|_{x=x''} = v_i w_s$ ,  $i=1, \dots, n$ , де  $w$  – швидкість електрохімічного процесу (1),  $v_i$  – стехіометричні коефіцієнти учасників реакції (1), взяті зі знаками «+» для окисленої форми ( $A^{Z_2}$ ) і «-» – для відновленої форми речовини ( $A^{Z_1}$ ):  $v_1 = -1$ ,  $v_2 = 1$ ,  $v_3 = \dots = v_n = 0$  (площини  $x = x'$  і  $x = x''$  відповідають границі дифузійний/дифузний шар та зовнішній площині Гельмгольца відповідно).

Крім того, в дифузійному шарі виконується умова електронейтральності:

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (6)$$

В дифузійній частині ПЕШ визначальними стають процеси дальнодіючої взаємодії іонів з електростатичним полем зарядженої поверхні електроду, внаслідок чого порушується умова електронейтральності, а концентрація частинок відповідає розподілу Больцмана:

$$c_i'' = c_i' \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right), \quad i=1, \dots, n, \quad (7)$$

де  $c_i''$  – концентрація  $i$ -ї частинки в гельмгольцівському шарі,  $c_i'$  – концентрація  $i$ -ї частинки на межі дифузійний/дифузний шар.

Стрибок потенціалу  $\varphi_2$  (рис. 1) в дифузійній частині ПЕШ визначається електричним полем створеним поверхнею електроду з густиною заряду  $q$ , концентраціями  $c_i'$  та зарядовими числами  $z_i$  всіх іонів дифузного шару:

$$q^2 = 2RT \varepsilon \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n c_i \left( \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right) - 1 \right) = 2RT \varepsilon \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n (c_i'' - c_i'), \quad (8)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність води,  $\varepsilon_0$  - універсальна електрична стала.

В щільній частині ПЕШ стрибок потенціалу  $\varphi_{02}$  змінюється прямо пропорційно густині заряду електроду:

$$q = K_{02} \varphi_{02}, \quad (9)$$

де  $K_{02}$  – диференціальна ємність одиниці площі поверхні щільного шару.

Процеси на поверхні електроду описуються рівнянням балансу заряду (поверхнева густина заряду  $q$  робочого електроду може змінюватися внаслідок неспівпадання фазової густини струму  $i$  та фарадеївського струму  $i_F$ )

$$\frac{dq}{dt} = i - i_F$$

та кінетичним рівнянням електрохімічного процесу (1)

$$w = w_1 - w_2,$$

$$w_1 = k_1 c_1'' \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \varphi_{02}\right),$$

$$w_2 = k_2 c_2'' \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \varphi_{02}\right),$$

де  $w_1$  – анодна та  $w_2$  – катодна складові швидкості процесу (1), а  $k_1$  і  $k_2$  – відповідні константи швидкості,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу.

Ці рівняння потрібно доповнити умовами, що відображають режим проведення процесу:

- для гальваностатичного режиму  $i = i_0 = \text{const}$  ( $i_0 > 0$ , якщо електрод слугує анодом та  $i_0 < 0$ , якщо катодом),

- для потенціостатичного режиму  $\varphi_2 + \varphi_{02} = \varphi_0 = \text{const}$  ( $\varphi_0$  більше рівноважного потенціалу Нернста для робочого окисно-відновного електроду, якщо електрод поляризований як анод і менше цього значення в протилежному випадку),
- для режиму постійної різниці потенціалів  $\varphi_2 + \varphi_{02} + \Delta\varphi_{\text{диф}} + \Delta\varphi_{\text{ом}} = \varphi_0 = \text{const}$  (де  $\Delta\varphi_{\text{диф}}$  – стрибок потенціалу в дифузійному шарі).

### Аналіз математичної моделі

#### Знаходження стаціонарних розв'язків системи та умови множинності стаціонарних станів

Проведемо аналіз математичної моделі на прикладі чотирьохкомпонентної системи ( $n=4$ ), електроліт якої містить два види електроактивних частинок  $A^{z_1}$  і  $A^{z_2}$  та два види іонів фоновому електроліту.

$$\text{В стаціонарному стані } \frac{\partial c_{i,s}}{\partial t} = \frac{dq}{dt} = 0, \quad i=1, \dots, 4.$$

Стаціонарні значення концентрацій  $c_{i,s}$  та стрибка потенціалу  $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$  в дифузійному шарі визначаються з рівнянь (3-5), граничних умов для потоків компонентів та умови електронейтральності (6):

$$c_{j,s} = c_{j,s}^0 + \frac{v_j \delta_0}{D_j} w_s, \quad j=1,2, \quad (10)$$

$$c_{i,s} = c_{i,s}^0 \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\varphi_{\text{диф},s}\right), \quad i=3,4, \quad (11)$$

де  $\delta_0$  – товщина дифузійного шару.

Для знаходження стаціонарних значень величин, що характеризують дифузійний і гельмгольцівський шари ( $c_{i,s}$ ,  $\varphi_{2,s}$ ,  $\varphi_{02,s}$ ) потрібно використати рівняння (7-9).

Густина струму задовольняє рівнянню:

$$i_s = i_{F,s} = zFw_s \quad (12)$$

та виразу, що відображає режим проведення процесу

$$i_s = i_0, \quad \varphi_2 + \varphi_{02} = \varphi_0, \quad \varphi_2 + \varphi_{02} + \Delta\varphi_{\text{диф}} + \Delta\varphi_{\text{ом}} = \varphi_0, \quad (13)$$

Слід зазначити, що величини, які описують досліджувану систему взаємопов'язані, тому для їх визначення необхідно розв'язати систему алгебраїчних рівнянь (7-13) (для визначення 13-и шуканих величин  $c_{i,s}$ ,  $c_{j,s}$ ,  $c_{k,s}$  ( $i=1,2$ ;  $j=3,4$ ;  $k=1, \dots, 4$ ),  $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$ ,  $\varphi_{2,s}$ ,  $\varphi_{02,s}$ ,  $i_s$ ,  $q_s$  потрібна система з такої ж кількості алгебраїчних рівнянь):

$$\left\{ \begin{array}{l} F_i \equiv c_{i,s} - c_{i,s}^0 - \frac{v_i \delta_0}{D_j} w_s = 0, \quad i=1,2 \\ F_j \equiv c_{j,s} - c_{j,s}^0 \exp\left(-\frac{z_j F}{RT} \Delta\varphi_{\text{диф},s}\right) = 0, \quad j=3,4 \\ F_5 \equiv \sum_{i=1}^n z_i c_{i,s} = 0, \quad n=4, \\ F_{k+5} \equiv c_k - c_k^0 \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} \varphi_2\right) = 0, \quad k=1, \dots, 4, \\ F_{10} \equiv q_s^2 - 2RT\epsilon\epsilon_0 \sum_{i=1}^n (c_{i,s} - c_{i,s}^0) = 0, \\ F_{11} \equiv q_s - K_{02} \varphi_{02,s} = 0, \\ F_{12} \equiv i_s - zFw_s = 0, \\ F_{13} \equiv i_s - i_0 = 0 \quad / \quad \varphi_{2,s} - \varphi_{02,s} - \varphi_0 = 0 \quad / \quad \varphi_{2,s} + \varphi_{02,s} + \Delta\varphi_{\text{диф},s} + i_s d\rho_0 - \varphi_0 = 0. \end{array} \right. \quad (14)$$

Система рівнянь (14) визначає стаціонарні значення величин, що характеризують систему (стаціонарний стан) і може мати один або кілька розв'язків. Стан, який реалізується в системі, задається початковими умовами та значеннями контрольованих параметрів. Змінюючи один із контрольованих параметрів системи (наприклад  $c_i^0$ ,  $T$ ,  $i_0$  або  $\varphi_0$ ), можна досягнути певного його критичного значення – точки статичної біфуркації (біфуркації сідло-вузол). В цій точці стійкий стаціонарний стан типу вузол переходить в стаціонарний стан типу сідло. Так як режим типу сідла нестійкий, то навіть незначні збурення (які завжди виникають у будь-якій фізичній системі) спричиняють вихід системи із стаціонарного стану в заданому напрямку. При відомих допущеннях відносно розв'язку динамічної системи (наприклад його кінечності) завжди існує два нових стійких стаціонарних стани, що створює для системи можливість вибору. При цьому стан в який потрапить система однозначно визначається початковими умовами. Перейшовши в один із стійких станів, система перебуває в ньому нескінченно довго. Проте, якщо з допомогою зовнішнього збурення, перевести систему в «сферу притягання» альтернативного стійкого стану, вона перейде в нього і залишиться там.

Існування в системі біфуркації сідло-вузол проявляється тим, що в певній області параметрів системи на вольт-амперній кривій знятій при зростанні потенціалу електрода, а потім при його спаданні спостерігається петля гістерезису.

Необхідною умовою статичної біфуркації (виникнення множинності стаціонарних станів) є заперечення умов основної теореми теорії неявних функцій, тобто рівність нулю Якобіана системи (4.14):

$$\det J = 0, \quad J = \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial c_{1,s}} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial q_s} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_{13}}{\partial c_{1,s}} & \dots & \frac{\partial F_{13}}{\partial q_s} \end{vmatrix}, \quad (4.15)$$

де частинні похідні шукаються по всіх змінних стану системи:  $c_{i,s}$ ,  $c_{j,s}$ ,  $c_{k,s}$  ( $i=1,2$ ;  $j=3,4$ ;  $k=1,..,4$ ),  $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$ ,  $\varphi_{2,s}$ ,  $\varphi_{02,s}$ ,  $i_s$ ,  $q_s$ .

#### Аналіз гальваностатичного режиму

Дослідження системи на появу множинності стаціонарних станів через статичну біфуркацію в гальваностатичному режимі полягає у відшуванні чисельного розв'язку рівнянь (4.14, 4.15) для різних значень заданих параметрів системи. Існування такого розв'язку означає, що в системі реалізується монотонна нестійкість. Область її прояву зображена на діаграмі статичної біфуркації, яка побудована в площині кінетичних параметрів системи  $k_1 - k_2$  (рис. 2). Побудова діаграми в даному параметричному просторі обумовлена значною залежністю поведінки системи від кінетичних констант, на відміну від інших заданих параметрів, наприклад початкових концентрацій компонентів.

Чисельний розв'язок шукався при таких значеннях параметрів:  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $\varepsilon = 81$ ;  $F = 9.648 \cdot 10^4$  Кл/моль  $T = 298$  К;  $R = 8.312$  Дж/моль·К;  $\delta = 10^{-5}$  м;  $D_1 = D_2 = 2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с;  $\alpha = 0.5$ ;  $z_1 = 2$ ;  $z_2 = 3$ ;  $z_3 = 1$ ;  $z_4 = -1$ ;  $c_1^0 = 5$  моль/м<sup>3</sup>,  $c_2^0 = 20$  моль/м<sup>3</sup>;  $c_3^0 = 20$  моль/м<sup>3</sup>;  $c_4^0 = 90$  моль/м<sup>3</sup>;  $K_{02} = 0.7$  Ф/м<sup>2</sup>,  $i_0 = 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>.

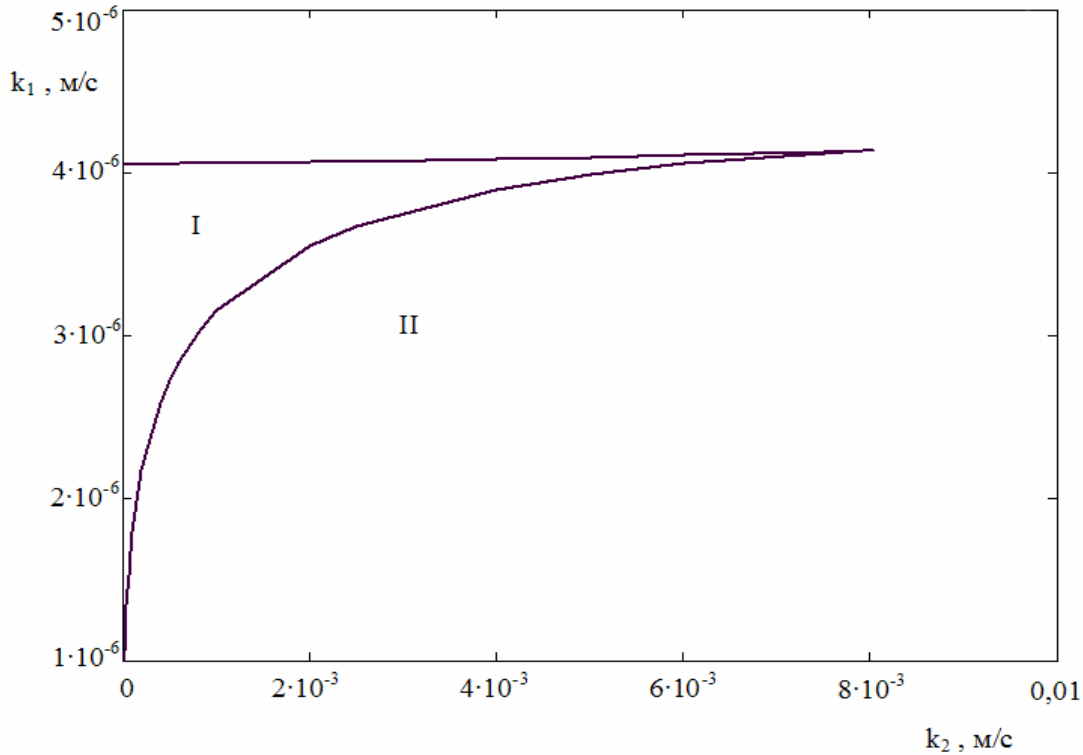


Рис. 2. Діаграма статичної біфуркації в області параметрів  $k_1 - k_2$ .

При значеннях параметрів, які належать замкненій області I цього рисунку, в системі реалізується множинність стаціонарних станів (існує два стійких стаціонарних стани і один нестійкий), а значення параметрів з області II (при відсутності інших типів поведінки крім множинності) зумовлюють перехід системи в стійкий стаціонарний стан.

#### Аналіз потенціостатичного режиму

Дослідимо можливість виникнення множинності стаціонарних станів у системі при потенціостатичному режимі проведення процесу. Для цього визначимо, чи може виконуватися рівняння (15), тобто чи може визначник системи (14), обчислений в стаціонарному стані, дорівнювати нулю. Вираз для детермінанту зведено до наступного:

$$\det J = \frac{4D_1 D_2}{\delta_0^4} \left( 1 - \frac{v_1 \delta_0}{D_1} \frac{w_{1,s}}{c_{1,s}} + \frac{v_2 \delta_0}{D_2} \frac{w_{2,s}}{c_{2,s}} - \frac{v_1 \delta_0}{D_1} \frac{i_s}{zF} (z_1 + \alpha z) M \right), \quad (16)$$

де  $\rho_s = F \sum_{i=1}^4 z_i c_{i,s} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \phi_{2,s}\right)$  – стаціонарне значення густини заряду в

гельмгольцівському шарі, 
$$M = \frac{F \sum_{i=1}^4 c_i \left(1 - \frac{c_{k,s}}{c_{k,s}^0}\right)}{1 + \frac{K_{02}(-q_s)}{\epsilon \epsilon_0 \rho_s}}, \quad C_1 = 1, \quad C_2 = \frac{v_2 D_1}{v_1 D_2},$$

$$C_3 = z_3 c_{3,s} \frac{z_1 + z_2 C_2}{z_3^2 c_{3,s} + z_4^2 c_{4,s}}, \quad C_4 = z_4 c_{4,s} \frac{z_1 + z_2 C_2}{z_3^2 c_{3,s} + z_4^2 c_{4,s}}.$$

Оскільки величини  $v_2 > 0$ , а  $v_1 < 0$ , то перші три доданки, які входять у вираз для детермінанту, завжди додатні. Останній доданок  $-\frac{4D_2 v_1 i_s}{\delta_0^3 z F} (z_1 + \alpha z) M$  може бути як

додатнім, так і від'ємним, але для спектру чисельних значень параметрів, які відповідають реальним фізичним системам, він менший за інші на 5-30 порядків.

Таким чином, детермінант (16) завжди додатній, а отже досліджувана система в потенціостатичному режимі еволюціонує до стійкого стаціонарного стану.

Аналіз режиму постійної різниці потенціалів

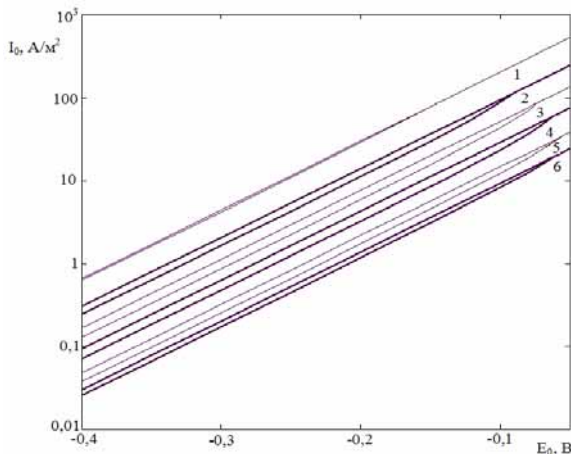
Спрогнозуємо можливість реалізації статичної біфуркації у досліджуваній системі в режимі постійної різниці потенціалів. Для цього розв'яжемо рівняння (4.14,4.15) при різних значеннях заданих параметрів системи.

Обчислення проводилися за допомогою програми MathCAD при таких спільних значеннях параметрів:  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $\epsilon = 81$ ;  $F = 9.648 \cdot 10^4$  Кл/моль  $T = 298$  К;  $R = 8.312$  Дж/моль·К;  $\delta_0 = 10^{-5}$  м;  $D_1 = D_2 = 2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с;  $\alpha = 0.5$ ;  $K_{02} = 0.3$  Ф/м<sup>2</sup>;  $z_1 = 2$ ;  $z_2 = 3$ ;  $z_3 = 1$ ;  $z_4 = -1$ ;  $c_1^0 = 10$  моль/м<sup>3</sup>,  $c_2^0 = 10$  моль/м<sup>3</sup>;  $c_3^0 = 100$  моль/м<sup>3</sup>;  $c_4^0 = 150$  моль/м<sup>3</sup>;  $\epsilon^0 = 0$  В,  $d = 5 \cdot 10^{-2}$  м.

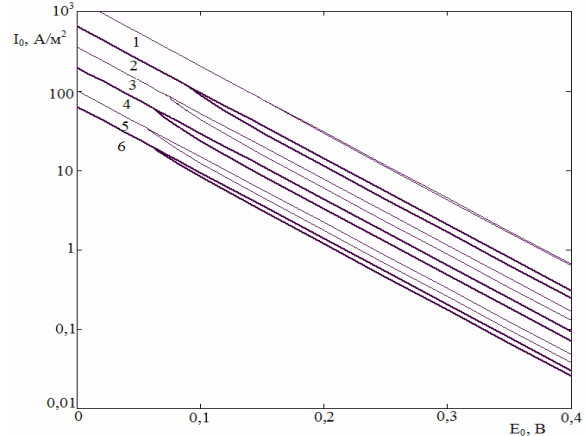
За результатами розрахунків побудовані біфуркаційні діаграми в площині параметрів системи  $I_0 - E_0$  (рисунки 3 і 4).

Для побудови діаграм множинності стаціонарних станів в площині параметрів струм обміну  $I_0$  - стандартний електродний потенціал  $E_0$ , необхідно переписати вирази для констант швидкостей  $k_1$  і  $k_2$ , використовуючи вказані параметри та потенціал нульового заряду відносно водневого електроду  $\epsilon^0$ . Константи швидкостей  $k_1$  і  $k_2$  та параметри  $I_0$ ,  $E_0$ ,  $\epsilon^0$  пов'язані наступними рівностями:

$$k_1 = \frac{I_0}{F c_2^{0^{1-\alpha}} c_1^{0^\alpha} \exp\left(\frac{\alpha F (E_0 - \epsilon^0)}{RT}\right)}; \quad k_2 = \frac{I_0}{F c_2^{0^{1-\alpha}} c_1^{0^\alpha} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F (E_0 - \epsilon^0)}{RT}\right)}$$



**Рис. 3.** Діаграми статичної біфуркації в області параметрів  $I_0 - E_0$ .  $z_1 = 2$ ;  $z_2 = 3$ ;  $z_3 = 1$ ;  $z_4 = -1$ . Значення  $\phi_0$ : 1) 3 В; 2) 2,5 В; 3) 2 В; 4) 1,5 В; 5) 1 В; 6) 0,75 В.



**Рис. 4.** Діаграми статичної біфуркації в області параметрів  $I_0 - E_0$ .  $z_1 = -2$ ;  $z_2 = -3$ ;  $z_3 = -1$ ;  $z_4 = 1$ . Значення  $\phi_0$ : 1) -3 В; 2) -2,5 В; 3) -2 В; 4) -1,5 В; 5) -1 В; 6) -0,75 В.

Вибір  $I_0$ ,  $E_0$ ,  $\varepsilon^0$  в якості біфуркаційних параметрів обумовлений тим, що вказані величини повністю характеризують простий окисно-відновний електрод (значення  $I_0$ ,  $E_0$  характеризують окисно-відновну систему, а  $\varepsilon^0$  залежить від виду металу, з якого виготовлений електрод і рН середовища).

На рис. 3 та 4 у напівлогарифмічному масштабі представлено ряд діаграм статичної біфуркації для різних діапазонів значень різниці потенціалів: від 0,75 до 3 В та від -3 до -0,75 В відповідно. Ці рисунки є симетричними, причому рис. 3 відповідає анодній поляризації електроду, а рис. 4 – катодній. Область множинності стаціонарних станів відповідає замкненим частинам кожної з діаграм (два стійких стаціонарних стани і один нестійкий), а за їх межами існує один стійкий стаціонарний стан.

### Обговорення результатів і висновки

Дослідження створеної математичної моделі за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показали, що зміна якісної поведінки системи з електроадсорбцією зумовлюється двома основними факторами: режимом проведення процесу та зарядом частинок, що приймають участь у реакції (1).

Знайдено, що:

- в потенціостатичному режимі стаціонарні стани системи стійкі,
- в гальваностатичному режимі та режимі постійної різниці потенціалів електроадсорбція викликає монотонну нестійкість в електрохімічних системах з електроокисненням катіонів та електровідновленням аніонів, що відображається гістерезисною петлею на вольт-амперній кривій.

Побудовані діаграми множинності стаціонарних станів для гальваностатичного режиму та режиму постійної різниці потенціалів у площинах різних параметрів системи. Для режиму постійної різниці потенціалів показано симетричність діаграм для випадків анодної і катодної поляризації електроду відносно знаків зарядів усіх компонентів та прикладеної різниці потенціалів (рис. 3 і 4).

Діаграми в області біфуркаційних параметрів  $I_0 - E_0$  дають можливість визначити межі критичних параметрів (концентрацій та скачка потенціалу в режимі постійної різниці потенціалів) для конкретного типу окисно-відновної системи. Наприклад, для окисно-відновної системи  $V^{2+}/V^{3+}$  ( $E_{V^{2+}/V^{3+}}^0 = -0.3$  В [20]), нехтуючи відмінністю числових значень коефіцієнтів дифузії електроактивних катіонів від модельних, згідно рис. 3, множинність настає в області значень  $I_0$  від 0,1 до 5 А/м<sup>2</sup>, відповідно до концентрації компонентів  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  та прикладеної різниці потенціалів (0,75-3 В).

Теоретичне значення проведеного дослідження, окрім вищесказаного, полягає в тому, що: по-перше, виділена роль електроадсорбції як дестабілізуючого фактора (не залежно від складних кінетичних механізмів та міграційних процесів, значення яких у виникненні монотонної нестійкості вже з'ясовано). По-друге, дослідження закономірностей появи нестійкостей стаціонарних станів представляє собою необхідний етап вивчення кооперативних явищ, оскільки самоорганізація системи у вигляді релаксаційних коливань та детермінованого хаосу є можливою лише при наявності нестійкості.

### Список літератури

1. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур. Москва-Ижевск: Ин-т комп. исслед., НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004. 256 с.
2. Николис Г, Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
3. Стрижак П.Е. Детерминированный хаос в химии. К.: Академперіодика, 2002. 286 с.
4. Сазоу Д., Пагитсас М. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 5. С. 535.
5. Talbot J.B., Oriani R.A., DiCarlo M.J. // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. № 7. P. 1545.



6. Griffin G.L. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. №1. P.18.
7. Нечипорук В.В., Юзькова В.Д., Ткачук М.М. // Науковий вісник Чернівецького університету. 2006. Вип. 307. С.125-129.
8. Нечипорук В.В. Ткачук М.М., Юзькова В.Д. // Электрохимия. 2007. Т.43. № 9. С. 1103.
9. Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., Ткачук М.М. // Укр. Хім. Журн. 2007. Т.73. № 10. С. 103.
10. Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Хованець Н.В. // Науковий вісник Чернівецького університету. 2008. Вип. 401. С. 211.
11. Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surface Science. 1984. Vol.137. P. 151.
12. Гохштейн А. Я., Фрумкин А.Н. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144, № 4. С. 821.
13. Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Николаева-Федорович Н.В. // Доклады АН СССР. 1961. Т. 136. С. 1158.
14. Гохштейн А.Я., Фрумкин А.Н. // Доклады АН СССР. 1960. Т. 132, № 2. С. 388.
15. Гохштейн А.Я. // Доклады АН СССР. 1962. Т. 148, № 1. С. 136
16. Гохштейн А.Я. // Доклады АН СССР 1963. Т. 149, № 1. С. 880.
17. Гохштейн А.Я. // Доклады АН СССР 1961. Т. 140, № 5. С. 1114.
18. Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Хованец Н.В., Нечипорук В.В. // Науковий вісник Чернівецького університету. 2008. Вип. 401. С. 222.
19. Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Нечипорук В.В. // Вопросы химии и химической технологии. 2009. № 2. С. 155.
20. Феттер К. Электрохимическая кинетика: Пер. с нем. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

*Поступила в редакцию 21 марта 2010 г.*

В. В. Нечипорук, В. Д. Юзькова, М. М. Ткачук. Поведение электрохимических систем с электростатической адсорбцией на простых окислительно-восстановительных электродах.

В работе проводится теоретическое исследование влияния электростатической адсорбции на устойчивость стационарных состояний и возникновение монотонной неустойчивости в электрохимических системах без пассивации при различных режимах проведения процесса (гальваностатическом, потенциостатическом и режиме постоянной разности потенциалов). Показано, что электростатическая адсорбция может быть причиной возникновения множественности стационарных состояний в гальваностатическом режиме и режиме постоянной разности потенциалов. Построены соответствующие диаграммы статической бифуркации в областях различных параметров системы. В потенциостатическом режиме стационарные состояния системы устойчивы.

**Ключевые слова:** электроадсорбция, диффузный слой, множественность, устойчивость, статическая бифуркация.

V. V. Nechyporuk, V. D. Yuz'kova, M. M. Tkachuk. Behavior of electrochemical systems with electrostatic adsorption on simple redox electrode.

A theoretical investigation of the influence of electrostatic adsorption on the steady states stability and the onset of monotonous instability in electrochemical systems without passivation for various regimes (galvanostatic, potentiostatic and constant potential difference) was conducted. It is shown that the electrostatic adsorption may result in the multiplicity of steady states in the galvanostatic and constant potential difference regimes. The corresponding diagrams of static bifurcation in the regions of different system parameters are constructed. In the potentiostatic regime the steady states are stable.

**Key words:** electroadsorption, diffuse layer, multiplicity, stability, static bifurcation.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).