

УДК 533.72:541.13

Н.В.Хованець, М.М.Ткачук, В.В.Нечипорук

**МНОЖИННІСТЬ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ ТА ОСЦИЛЯЦІЙ
В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ З ОДНИМ ЕЛЕКТРОАКТИВНИМ
КОМПОНЕНТОМ НА ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ**

Побудовано математичну модель, що описує процеси в простій редокс-системі з одним електроактивним компонентом з урахуванням електроадсорбції і будови ПЕШ у вигляді щільної та дифузної частини. З допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що електроадсорбція та вплив властивостей ПЕШ на кінетику електродних реакцій в дифузійно-кінетичному режимі зумовлює монотонну та коливну нестійкості в електрохімічних системах з окисненням катіонів чи відновленням аніонів.

ВСТУП. Систематичні експериментальні та теоретичні дослідження поведінки фізико-хімічних систем, далеких від рівноваги, показали, що при певній кінетиці навіть у випадку накладання на систему постійних у часі зовнішніх сил при їх критичних значеннях виникають нестійкості стаціонарних станів, які ведуть до спонтанної часової або просторової впорядкованості — так званим дисипативним структурам.

Найбільш широким класом фізико-хіміч-

них систем, в яких спостерігались часові дисипативні структури у вигляді множинності та автоколивань, є системи з електрокаталітичними поверхневими реакціями. Практично всі органічні молекули, що досліджувались з метою їх використання в якості анолітів для паливних елементів, проявляли здатність до осциляторної поведінки [1–6].

Електроліти більшості осцилюючих систем мали кисле середовище, проте коливна поведін-

© Н.В.Хованець, М.М.Ткачук, В.В.Нечипорук, 2012

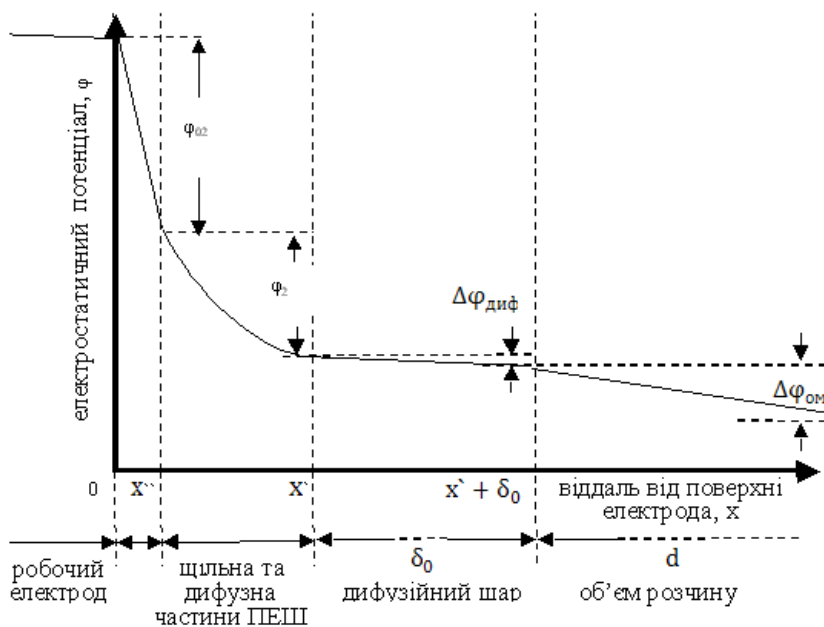
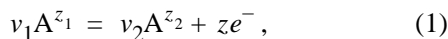


Схема приелектродного простору робочого електрода та розподіл потенціалу φ у ньому.

ка спостерігалася і в нейтральному та лужному середовищах. Було знайдено залежність періоду коливань та області осциляцій від температури, ступеня шершавості електродної поверхні, густини струму та рН розчину [7, 8].

У той же час виникнення нестійкості може бути зумовлене такими фізико-хімічними процесами, як електроадсорбція та зміна структури подвійного електричного шару, що відіграють визначальну роль у поведінці систем з електровідновленням аніонів та електроокисненням катіонів. Автоколивальні явища, що виникають при електровідновленні таких аніонів, як $S_2O_8^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, досліджувалися в ряді робіт [9–16]. Теоретичному вивченню цього питання присвячена дана робота.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СИСТЕМИ. Розглянемо електрохімічну систему, на робочому електроді якої здійснюється електрохімічне окиснення (або відновлення) речовини A^{z_1} згідно із схемою:



тобто вивчаються системи з одним електроактивним компонентом. Розглядається одномірний (два паралельних плоских електроди) ізотермічний система, електроліт якої постійно перемішується.

Зважаючи на вимушену конвекцію, при ма-

тематичному описанні системи електроліт доцільно розбити на об'єм розчину, нерухомий дифузійний шар постійної товщини δ_0 (вважатимемо його однаковим для всіх частинок) та подвійний електричний шар (ПЕШ) (який поділяється на дифузійну та щільну частини) (рисунки).

В об'ємі розчину концентрації всіх компонентів постійні ($c_k^0 = \text{const}$, $k = 1, \dots, n$). Омичний стрибок потенціалу в цій частині електроліту розраховується за законом Ома, що впливає з наступних міркувань. Струм в електроліті виникає внаслідок потоків заряджених частинок: (5)

$$j = F \sum_{k=1}^n z_k J_k,$$

де j — густина струму; F — стала Фарадея; z_k , J_k — зарядове число та потік k -го компонента відповідно.

Враховуючи відсутність концентраційних градієнтів та те, що конвекція електронейтральної рідини не приводить до переміщення заряду, отримуємо закон Ома у диференціальному вигляді:

$$j = - \frac{F^2}{RT} \sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_k^0 \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

де R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; D_k — коефіцієнт дифузії k -го компонента; $\partial \varphi / \partial x$ — градієнт потенціалу.

Проінтегрувавши дане рівняння, одержимо інтегральний вираз закону Ома:

$$J = \frac{\Delta \varphi_{\text{ом}}}{d} \kappa_{\text{ом}}, \quad (2)$$

де $\Delta \varphi_{\text{ом}}$ — омичний стрибок потенціалу в об'ємі розчину; d — товщина об'єму розчину; $\kappa_{\text{ом}} = \frac{F^2}{RT} \sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_k^0$ — питомий опір електроліту.

Зміна концентрації k -го компонента c_k з часом описується наступними рівняннями ма-

теріального балансу:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = - \frac{\partial J_k}{\partial x}, \quad k = 1, \dots, n, \quad (3)$$

де J_k — потік k -го компонента в дифузійному шарі. Потік кожного з компонентів електроду в дифузійному шарі складається з дифузійної та міграційної складових:

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} - D_k \frac{z_k E}{RT} c_k \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (4)$$

$$k = 1, \dots, n.$$

Граничні значення потоків електроактивних компонентів: $J_k|_{x=x'} = -v_1 w$, де w — швидкість електрохімічного процесу (1); v_1 — стехіометричний коефіцієнт електроактивного компонента в реакції (1). Граничні значення потоків неелектроактивних компонентів: $J_k|_{x=x'} = 0$, $k = 2, \dots, n$ (площина $x = x'$ відповідає границі дифузійний/дифузійний шар).

Крім того, в дифузійному шарі виконується умова електронейтральності:

У дифузійній частині ПЕШ суттєвими стають процеси дальньої взаємодії іонів з електростатичним полем зарядженої поверхні електрода, так що умова електронейтральності порушується, а концентрація частинок підлягає розподілу Больцмана:

$$c_k'' = c_k' \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} \phi_2\right), \quad k = 1, \dots, n, \quad (6)$$

де c_k'' — концентрація k -ї частинки в гельмгольцівському шарі; c_k' — концентрація k -ї частинки на межі дифузійний/дифузійний шар (рівняння описує розподіл речовин у дифузійному шарі внаслідок електростатичної взаємодії з зарядженою поверхнею електрода, тобто електростатичну адсорбцію).

Стрибок потенціалу ϕ_2 (рисунок) у дифузійній частині ПЕШ визначається електричним полем, створеним поверхнею електрода з густиною заряду σ , концентрацією c_k' та зарядовим числом z_k усіх іонів дифузійного шару:

$$\sigma^2 = \left\{ 2RT \epsilon \epsilon_0 \sum_{k=1}^n c_k' \left(\exp\left(-\frac{z_k F}{RT} \phi_2\right) - 1 \right) \right\} =$$

$$= \left\{ 2RT \epsilon \epsilon_0 \sum_{k=1}^n (c_k'' - c_k') \right\}, \quad (7)$$

де ϵ — діелектрична проникність води; ϵ_0 — універсальна електрична стала.

У щільній частині ПЕШ стрибок потенціалу ϕ_{02} змінюється прямо пропорційно густині заряду електрода:

$$\sigma = K_{02} \phi_{02}, \quad (8)$$

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

Рівняння (6)–(8) дають змогу обчислити величину псі-прим-потенціалу ψ (який прирівнюється до потенціалу зовнішнього шару Гельмгольца $\psi = \phi_2$) згідно з моделлю ГЧШГ (Гуї–Чепмена–Штерна–Грехема [17]) і врахувати вплив будови ПЕШ на електрохімічну кінетику.

Процеси на поверхні електрода описуються рівнянням балансу заряду:

$$\frac{d\sigma}{dt} = j - j_F \quad (9)$$

та кінетичним рівнянням електрохімічного процесу (1) (швидкістю зворотної стадії нехтуємо):

$$w = k_1 c_1'' \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \phi_{02}\right), \quad (10)$$

де j та j_F — густини повного та фарадеївського струму; k_1 — константа швидкості анодного/катодного процесу (1); α — коефіцієнт переносу; z — кількість електронів, що приймає участь у процесі (1) взята зі знаком "+" для анодного і "-" для катодного процесів.

При гальваностатичному режимі проведення процесу вказані вище рівняння потрібно доповнити наступною умовою: $j = j_0 = \text{const}$ ($j_0 > 0$, якщо електрод слугує анодом, та $j_0 < 0$, якщо катодом). В умовах постійної різниці потенціалів слід використати вираз:

$$j = \frac{1}{SR_{\text{ом}}} (V - \phi_2 - \phi_{02}),$$

де $R_{\text{ом}}$ — омичний опір електроліту і матеріалу електрода, Ом; S — площа робочого електрода, м²; $V = U - E_{\sigma=0} - E_{\text{д.е}}$ — постійна величина; U — ЕРС між робочим і допоміжним електродами, який підтримується постійним; $E_{\sigma=0}$ — потенціал нульового заряду робочого електрода; $E_{\text{д.е}}$ — потенціал допоміжного електрода, який вважається постійним.

СТАЦІОНАРНІ РОЗВ'ЯЗКИ СИСТЕМИ ТА УМО-

ВИ МНОЖИННОСТІ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ.

У стаціонарному стані

$$\frac{d\sigma_s}{dt} = 0, \quad \frac{\partial c_{k,s}(x)}{\partial t} = 0, \quad k = 1, \dots, n.$$

Стаціонарні значення концентрацій $c'_{k,s}$ та стрибка потенціалу $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$ у дифузійному шарі визначаються з рівнянь (3), (4), граничних умов для потоків компонентів та умови електронейтральності (5):

$$\sum_{k=1}^n c'_{k,s} = \sum_{k=1}^n c_{k,s}^0 - \frac{v_1 \delta_0}{D_1} w_s; \quad (11)$$

$$c'_{k,s} = c_k^0 \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} \Delta\varphi_{\text{диф},s}\right), \quad k = 2, \dots, n, \quad (12)$$

де δ_0 — товщина дифузійного шару.

Для знаходження стаціонарних значень величин, що характеризують дифузний і гельмгольцівський шари ($c_{k,s}'$, $k=1, \dots, n$, $\varphi_{2,s}$, $\varphi_{02,s}$), потрібно використати рівняння (6)–(8).

Стаціонарне значення густини струму задовольняє рівнянню:

$$j_s = j_{F,s} = z F w_s. \quad (13)$$

Зазначимо, що величини, які описують досліджувану систему, взаємопов'язані, тому для їх визначення необхідно розв'язати систему алгебраїчних рівнянь (5)–(13) для визначення $2n+5$ шуканих величин $c_{k,s}'$, $c_{k,s}''$, $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$, $\varphi_{2,s}$, $\varphi_{02,s}$, j_s , σ_s , $k=1 \dots n$:

$$F_1 \equiv \sum_{k=1}^n c'_{k,s} - \sum_{k=1}^n c_{k,s}^0 + \frac{v_1 \delta_0}{D_1} w_s = 0;$$

$$F_m \equiv c'_{m,s} - c_m^0 \exp\left(-\frac{z_m F}{RT} \Delta\varphi_{\text{диф},s}\right) = 0, \quad m = 2, \dots, n;$$

$$F_{n+1} \equiv \sum_{k=1}^4 z_k c'_{k,s} = 0;$$

$$F_{m+n+1} \equiv c''_{m,s} - c'_{m,s} \exp\left(-\frac{z_m F}{RT} \varphi_{2,s}\right) = 0, \quad m = 1, \dots, n; \quad (14)$$

$$F_{2n+2} \equiv \sigma_s^2 - \left\{ 2RT \varepsilon \varepsilon_0 \sum_{k=1}^4 (c''_{k,s} - c'_{k,s}) \right\} = 0;$$

$$F_{2n+3} \equiv \sigma_s - K_{02} \varphi_{02,s} = 0; \quad (16)$$

$$F_{2n+4} \equiv j_s - z F w_s = 0;$$

$$F_{2n+5} \equiv j_s - j_0 = 0 \quad \text{або} \quad j - \frac{1}{SR_{\text{ом}}} (V - \varphi_2 - \varphi_{02}) = 0.$$

Система рівнянь (14) визначає стаціонарні значення величин, що характеризують систему.

Вона може мати один або кілька розв'язків, залежить від початкових умов та значень контрольованих параметрів. Змінюючи один із контрольованих параметрів системи (наприклад, c_k^0 , T , j^0 або φ_0), можна досягнути певного його критичного значення — точки статичної біфуркації (біфуркації сідло—вузол). У цій точці стаціонарний стан типу вузол переходить у стаціонарний стан типу сідло. Оскільки 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 існують 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 рівність нулю Якобіана системи (14):

$$\det A = 0, \quad A = \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial c_1'} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial \sigma} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_{13}}{\partial c_1'} & \dots & \frac{\partial F_{13}}{\partial \sigma} \end{vmatrix}_s, \quad (15)$$

де частинні похідні шукаються по всіх змінних стану системи.

Система рівнянь (14), що визначає стаціонарний стан системи, спрощується до наступної:

$$F_1(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) \equiv \sum_{k=2}^n (z_k - z_1) c'_{k,s} (\Delta\varphi_{\text{диф},s}) + z_1 \sum_{k=1}^n c_k^0 - z_1 \frac{v_1 \delta_0}{D_1} \frac{j_0}{zF} = 0;$$

$$\begin{aligned}
 & F_2(\Delta\varphi_{\text{диф},s}, \varphi_{2,s}, \varphi_{02,s}) \equiv (K_{02}\varphi_{02,s})^2 - \\
 & \left\{ - \left\{ 2RT\varepsilon\varepsilon_0 \sum_{k=1}^n c'_{k,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) \left(e^{-\frac{z_k F}{RT} \varphi_{2,s}} - 1 \right) \right\} = 0; \right. \\
 & F_3(\Delta\varphi_{\text{диф},s}, \varphi_{2,s}, \varphi_{02,s}) \equiv \\
 & \equiv i_s - zFw_s(\Delta\varphi_{\text{диф},s}, \varphi_{2,s}, \varphi_{02,s}) = 0.
 \end{aligned}$$

Тут концентрації визначаються за формулами:

$$\begin{aligned}
 c'_{1,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) &= -\frac{1}{z_1} \sum_{k=2}^n z_k c_k^0 \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} (\Delta\varphi_{\text{диф},s})\right), \\
 c'_{k,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) &= c_k^0 \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} (\Delta\varphi_{\text{диф},s})\right), \quad k=2, \dots, n, \\
 w_s(\Delta\varphi_{\text{диф},s}, \varphi_{2,s}, \varphi_{02,s}) &= kc'_{1,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) \cdot \\
 & \cdot \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_{2,s}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \varphi_{02,s}\right).
 \end{aligned}$$

Усі стаціонарні значення змінних системи однозначно визначаються як функції трьох величин: $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$, $\varphi_{2,s}$, $\varphi_{02,s}$. Вони ж, у свою чергу, є коренями системи рівнянь (16). Таким чином, розв'язавши задачу про множинність розв'язків системи (16), ми зможемо зробити висновок про множинність стаціонарних станів (монотонну нестійкість) усієї досліджуваної системи. Для цієї мети обчислимо детермінант системи (16):

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \Delta\varphi_{\text{диф},s}} & \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_{2,s}} & \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_{02,s}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \Delta\varphi_{\text{диф},s}} & \frac{\partial F_2}{\partial \varphi_{2,s}} & \frac{\partial F_2}{\partial \varphi_{02,s}} \\ \frac{\partial F_3}{\partial \Delta\varphi_{\text{диф},s}} & \frac{\partial F_3}{\partial \varphi_{2,s}} & \frac{\partial F_3}{\partial \varphi_{02,s}} \end{vmatrix} = \\
 &= -2 \frac{zF^2}{R^2 T^2} w_s K_{02} \sigma_s \sum_{k=1}^n z_k^2 c'_{k,s} \left\{ \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{K_{02}} \left[-\frac{\rho}{\sigma_s} \right] \alpha z - z_1 \right\},
 \end{aligned}$$

де $\rho = F \sum_{k=1}^n z_k c'_{k,s} \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} \varphi_{2,s}\right)$ — густина заряду на границі дифузний шар — шар Гельмгольца. Густина заряду в дифузному шарі при відсутності специфічної адсорбції завжди має протилежний знак до густини заряду поверхні електрода, тому $-\rho/\sigma_s > 0$.

Таким чином, необхідна умова монотонної нестійкості системи $\Delta=0$ виконується у двох випадках: по-перше, при $z > 0$, $z_1 > 0$, тобто в електрохімічних системах з окисненням катіонів; по-

друге, при $z < 0$, $z_1 < 0$, що реалізується в електрохімічних системах з відновленням аніонів.

БІФУРКАЦІЯ ХОПФА ТА АВТОКОЛИВНІ РЕЖИМИ. Для аналізу можливості виникнення осциляцій у режимі постійної різниці потенціалів зведемо математичну модель до системи звичайних диференціальних рівнянь. Маємо:

$$\begin{aligned}
 \Omega_1 &\equiv \frac{dc_1}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w + \frac{D_1}{\delta} (c_{1,0} - c_1) \right); \\
 \Omega_2 &\equiv \frac{d\sigma}{dt} = j - zFw,
 \end{aligned} \quad (17)$$

де w — швидкість електрохімічного процесу;

$$j = \frac{1}{SR_{\text{ом}}} (V - \varphi_2 - \varphi_{02}),$$

$$w = k_1 c_1 \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_2\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \frac{\sigma}{K_{02}}\right). \quad (18)$$

Таким чином, процес описується біваріантною математичною моделлю. Щоб проаналізувати можливість виникнення осциляцій у системі через бифуркацію Хопфа, обчислимо детермінант системи в стаціонарному стані:

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad \text{де } a_{11} \equiv \frac{\partial \Omega_1}{\partial c_1} = -\frac{2D_1}{\delta^2} - \frac{2}{\delta} \frac{\partial w}{\partial c_1}; \\
 a_{12} &\equiv \frac{\partial \Omega_1}{\partial \sigma} = -\frac{2}{\delta} \frac{\partial w}{\partial \sigma}; \quad a_{21} \equiv \frac{\partial \Omega_2}{\partial c_1} = -zF \frac{\partial w}{\partial c_1}; \\
 a_{22} &\equiv \frac{\partial \Omega_2}{\partial \sigma} = \frac{\partial j}{\partial \sigma} - zF \frac{\partial w}{\partial \sigma}.
 \end{aligned}$$

Продиференціювавши рівняння (7), маємо:

$$\begin{aligned}
 2\sigma d\sigma &= 2RT\varepsilon\varepsilon_0 \left(\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_2\right) - 1 \right) dc_1 - \\
 &- 2\varepsilon\varepsilon_0 F \sum_{k=1}^n z_k c_k \exp\left(-\frac{z_k F}{RT} \varphi_2\right) d\varphi_2.
 \end{aligned}$$

$$\text{Звідки } \frac{\partial \varphi_2}{\partial c_1} = \frac{RT \left(\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_2\right) - 1 \right)}{\rho},$$

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(-\frac{\sigma}{\rho} \right), \quad \frac{\partial w}{\partial \sigma} = \frac{F}{RT} w \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(-\frac{\sigma}{\rho} \right).$$

$$\left\{ \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{K_{02}} \left[-\frac{\rho}{\sigma} \right] \alpha z - z_1 \right\};$$

$$\frac{\partial w}{\partial c_1} = \frac{w}{c_1} \left\{ 1 - \frac{z_1 F c_1 \left(\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_2\right) - 1 \right)}{\rho} \right\} > 0.$$

$$\frac{\partial j}{\partial \sigma} = -\frac{1}{R_{\text{ом}}S} \left(\frac{1}{K_{02}} + \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right) \right).$$

Умову виникнення біфуркації Хопфа можна сформулювати у вигляді: $\text{Tr}A|_s = a_{11} + a_{22} = 0$, $\text{Det}A|_s > 0$. При цьому $a_{11} < 0$. Тому осциляційна поведінка виникає лише тоді, коли знак другого діагонального елемента a_{22} стає позитивним, тобто у двох випадках: $z_1 > 0$, $\alpha z > 0$ — у системах з електроокисненням катіонів; $z_1 < 0$, $\alpha z < 0$ — відповідає системам з електровідновленням аніонів.

ВИСНОВКИ. Побудовано математичну модель простих редокс-систем, що враховує процеси електроадсорбції в щільній і дифузній частинах ПЕШ. Вперше показано, що поведінка таких систем у вигляді множинності стаціонарних станів та осциляцій, окрім режиму проведення процесу, визначається наступними факторами: зарядом електроадсорбованих електроактивних частинок та поверхні електрода (нестійкість виникає при електроадсорбції катіонів на аноді або електроадсорбції аніонів на катоді); впливом будови ПЕШ на кінетику електродних процесів.

Таким чином, поведінка системи у вигляді множинності стаціонарних станів та осциляцій, що зумовлена впливом ПЕШ на електрохімічну кінетику, притаманна лише системам з електроокисненням катіонів або електровідновленням аніонів. При цьому осциляції виникають тільки в режимі постійної різниці потенціалів, а монотонна нестійкість і гістерезис — як у гальваностатичному режимі, так і в режимі постійної різниці потенціалів. При зникненні дифузної частини ПЕШ у системі реалізуються стійкі стаціонарні стани.

РЕЗЮМЕ. Построена математическая модель, описывающая процессы в простой редокс-системе с одним электроактивным компонентом с учетом электроадсорбции и строения ДЭС в виде плотной и диффузной частей. С помощью линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа показано, что электроадсорбция и влияние свойств ДЭС на кинетику электродных реакций обуславливают моно-

тонную и колебательную неустойчивости в электрохимических системах с окислением катионов или восстановлением анионов.

SUMMARY. The mathematical model for the processes in the simple redox system with one electroactive component with consideration of the electroadsorption and the DEL structure of diffuse and diffusion layers is built. By using the linear stability theory and bifurcation analysis it's shown, that the electroadsorption and the effect of the DEL properties on the electrode reaction kinetics causes the monotonic and oscillatory instability in the electrochemical systems with cation oxidation or anion reduction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fetner N., Hudson J.L. // J.Phys. Chem. -1990. -**94**. -P. 6506—6509.
2. Hachcar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**281**. -P. 81—98.
3. Koper M.T.M., Meulenkaamp E.A., Vanmaekelbergh D. // J. Phys. Chem. -1993. -**97**. -P. 7337—7341.
4. Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Берладин И.В. // Электрoхимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 52—60.
5. Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Нечипорук В.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2009. -№ 2. -С. 155—158.
6. Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Хованець Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип. 401. -С. 211—213.
7. Cooper J.F., Muller R.H., Thomas C.W. // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 8. -P. 1733—1744.
8. Gabrielli C., Keddam M., Rakotomavo C., Takenouti C. // Ibid. -1980. -**127**. -P. 2648—2656.
9. Гохитейн А.Я., Фрумкин А.Н. // Докл. АН СССР. -1962. -**144**, № 4. -С. 821.
10. Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Николаева-Федорович Н.В. // Там же. -1961. -**136**. -С. 1158.
11. Гохитейн А.Я., Фрумкин А.Н. // Там же. -1960. -**132**, № 2. -С. 388.
12. Гохитейн А.Я. // Там же. -1962. -**148**, № 51 -С. 136.
13. Гохитейн А.Я. // Там же. -1963. -**149**, № 1. -С. 880.
14. Гохитейн А.Я. // Там же. -1961. -**140**, № 5. -С. 1114.
15. Orban M., Kurin-Csorgei K., Rabai G., Epstein I.R. // Chem. Eng. Science. -2000. -**55**. -P. 267—273.
16. Nakanishi Sh. Novel Avtocatalytic Mechanism and a Variety of Electrochemical Oscillations, Strongly Depending on the Atomic-Level Structure of the Electrode Surface: Osaca University, 2002.
17. Thomberg T., Neru J., Jager R. et al. // J. Electroanal. Chem. -2005. -**582**. -P. 130—143.