

О. І. Гічан, В. В. Потоцька,  
член-кореспондент НАН України А. А. Омельчук

## Вплив геометрії електрода на виникнення нестійкості Хопфа при електрохімічному розчиненні металів

*У електрохімічній системі типу  $N - NDR$  досліджується нестійкість Хопфа. Розраховуються біфуркаційні значення потенціалу електрода, густини фарадеевського струму, ступені покриття електродної поверхні адсорбатом залежно від геометрії електрода і товщини дифузійного шару.*

Відомо, що в системах електрохімічного розчинення і електрокаталізу спостерігаються явища самоорганізації. Незважаючи на велику кількість досліджень, значного прогресу в розумінні причин спонтанних нестійкостей вдалося досягти лише останнім часом [1–4 тощо].

Встановлення умов виникнення нестійкості Хопфа у модельній електрохімічній системі методом імпедансної спектроскопії — мета роботи авторів цього повідомлення. Для цього було отримано співвідношення між геометричними параметрами циліндричного електрода, фарадеевським імпедансом та нестійкістю Хопфа. Результати порівнюються з тими, що отримані для електрохімічної системи зі сферичним електродом [5].

**1. Кінетичні рівняння електрохімічної системи.** Розглянемо процес, в якому частинки одного сорту дифундують з дифузійного шару до поверхні електрода, де вони адсорбуються і електрохімічно окиснюються:



де  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $k_e$  — константи швидкості адсорбції, десорбції та переходу електрона відповідно. Нехтуючи впливом омичних втрат і впливом подвійного шару, рівняння кінетики адсорбції опишемо таким чином:

$$\nu_1(t) = \Gamma k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) C(R_0, t)(1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) \theta(t) \quad (2)$$

(тут  $\Gamma$  — максимальна концентрація на поверхні електрода;  $R_0$  — радіус циліндричного електрода;  $C(R_0, t)$  — концентрація електроактивних частинок на поверхні електрода).

З рівняння (2) випливає, що адсорбція-десорбція частинок  $A$  (1) на поверхні в стаціонарному стані проходить відповідно ізотермі Фрумкіна [5]. Швидкість переходу електрона

$$\nu_2(t) = \Gamma k_e \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E(t)\right) \theta(t), \quad (3)$$

де  $F$  — число Фарадея;  $R$  — газова константа;  $T$  — абсолютна температура;  $\alpha$  — фактор симетрії електронного переходу в напрямі окиснення;  $E$  — потенціал електрода.

Зміна ступеня ( $\theta$ ) покриття електродної поверхні адсорбатом, а також  $C(r, t)$  для електрохімічної системи з циліндричним електродом задовольняють рівнянням

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = \nu_1(t) - \nu_2(t), \quad (4)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) \quad (5)$$

з граничними умовами

$$J_C(R_0, t) = -D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = -\nu_1(t), \quad (6)$$

$$C(\delta, t) = C_0, \quad (7)$$

де  $D$  — коефіцієнт дифузії;  $\delta = R_0 + d$  ( $d$  — товщина дифузійного шару Нернста).

Густину фарадеєвського струму опишемо співвідношенням

$$i_f(t) = F\Gamma k_e \exp \left[ \alpha \frac{F}{RT} E(t) \right] \theta(t) = F\nu_2(t). \quad (8)$$

Аналогічно публікації [5], розв'язано рівняння дифузії для стаціонарних умов:  $\partial C(r, t)/\partial t = 0$ , знайдено стаціонарний потенціал та стаціонарний струм. Для стаціонарного електродного потенціалу  $E_s$  та концентрації на поверхні електрода  $C_s(R_0)$  для випадку циліндричного електрода наведені нижче вирази відрізняються від таких для випадку сферичного електрода величиною  $m_C$ :

$$E_s = \left( \frac{\alpha F}{RT} \right)^{-1} \ln \left[ \frac{m_C (C_0 - C_s(R_0))}{\Gamma k_e \theta_s} \right], \quad (9)$$

$$C_s(R_0) = \frac{m_C C_0 + \Gamma k_d \theta_s e^{-\gamma \theta_s / 2}}{m_C + (1 - \theta_s) \Gamma k_a e^{\gamma \theta_s / 2}}. \quad (10)$$

Ця величина визначає вплив геометрії електрода. Для циліндра вона дорівнює  $m_C = D/(R_0 \ln(1 + d/R_0))$ , для сфери —  $m_C = D/d(1 + d/R_0)$ , для площини —  $m_C = D/d$ .

**2. Імпеданс електрохімічної системи та його зв'язок з лінійною стійкістю системи.** При вивченні лінійної стійкості системи в околі стаціонарної точки звичайно знаходять власні значення матриці Якобі для рівнянь стану та визначають їх зміни при зміні біфуркаційного параметра [3]. Як було показано у статті [4], для електрохімічної системи це еквівалентно дослідженню зміни нулів імпедансу при зміні потенціалу електрода. Біфуркація Хопфа ( $H$ ) свідчить про появу осциляцій та може виникнути в електрохімічній системі у випадку, коли імпеданс системи  $Z(\omega) = 0$  при  $\omega = \omega_H \neq 0$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  — частота) [2, 3]. Відомо, що імпеданс електрохімічної системи визначається як її відповідь на відхилення потенціалу або струму від своїх стаціонарних значень. У просторі зображень Лапласа ( $\bar{F}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt$ ) він має вигляд

$$\bar{Z}_f(s) = \frac{\Delta \bar{E}(s)}{\Delta \bar{i}_f(s)}. \quad (11)$$

Таким чином, для обчислення комплексного фарадеевського імпедансу цієї системи нами розглянуто її поведінку під дією малого періодичного сигналу, який накладався на стаціонарне значення поляризаційного потенціалу:

$$E(t) = E_s + \operatorname{Re}[\Delta E_0 e^{jst}] \quad (12)$$

(тут  $j = \sqrt{-1}$ ,  $s = \sigma + j\omega$  — комплексна частота).

У відповідь на це збурення ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом  $\theta(t)$ , фарадеевський струм  $i_f(t)$  і концентрація  $C(R_0, t)$  коливатимуться в околі стаціонарних значень:

$$\begin{aligned} \theta(t) &= \theta_s + \Delta\theta_0 e^{jst}, \\ i_f(t) &= i_{fs} + \Delta i_f(E, \theta), \\ C(R_0, t) &= C_s(R_0) + \Delta C(R_0, \theta). \end{aligned}$$

Опускаючи розрахунки, наведемо остаточне рівняння для фарадеевського імпедансу в просторі зображень Лапласа для випадку циліндричного електрода:

$$\bar{Z}_f(s) = R_{ct} \left( 1 + \frac{\partial_{\theta} \nu_2(N(s) - \partial_C \nu_1 M_1(s))}{\Gamma s(N(s) - \partial_C \nu_1 M_1(s)) - \partial_{\theta} \nu_1 N(s)} \right), \quad (13)$$

де частинні похідні для зручності позначено як  $\partial_x u = \partial u / \partial x$ ;

$$R_{ct} = \frac{1}{\left( \frac{\partial i_f}{\partial E} \right)_s} = \frac{1}{F \Gamma \alpha f k_e \exp(\alpha f E_s) \theta_s} - \text{опір переносу заряду};$$

$$f = \frac{F}{RT}; \quad \partial_{\theta} \nu_1 = \Gamma \left\{ k_d \exp\left(-\frac{\gamma \theta_s}{2}\right) \left[ \frac{\gamma \theta_s}{2} - 1 \right] + k_a \exp\left(\frac{\gamma \theta_s}{2}\right) C_s(R_0) \left[ \frac{\gamma(1 - \theta_s)}{2} - 1 \right] \right\};$$

$$\partial_C \nu_1 = \Gamma k_a (1 - \theta_s) \exp\left(\frac{\gamma \theta_s}{2}\right);$$

$$\partial_{\theta} \nu_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha f E_s);$$

$$M_1(s) = K_0 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \delta \right) \cdot I_0 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} R_0 \right) - K_0 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} R_0 \right) \cdot I_0 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \delta \right);$$

$$N(s) = \sqrt{D} s \left( I_0 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \delta \right) \cdot K_1 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} R_0 \right) + K_0 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \delta \right) \cdot I_1 \left( \sqrt{\frac{s}{D}} R_0 \right) \right),$$

де  $I_0$ ,  $K_0$  — модифіковані функції Бесселя нульового порядку;  $I_1$ ,  $K_1$  — модифіковані функції Бесселя першого порядку першого й другого роду відповідно.

Для з'ясування лінійної стійкості електрохімічної системи, а саме, точок біфуркації Хопфа, було досліджено зміни реальних частин  $s$  нулів імпедансу зі зміною потенціалу електрода. Для випадку циліндричного електрода нулі імпедансу знаходимо з рівняння

$$(\Gamma s + \partial_{\theta} \nu_2 - \partial_{\theta} \nu_1) N(s) - (\Gamma s + \partial_{\theta} \nu_2) \partial_C \nu_1 M_1(s) = 0. \quad (14)$$

Для модельних розрахунків використовували такі значення параметрів системи:  $\Gamma = 10^{-9}$  моль  $\cdot$  см $^{-2}$ ;  $\gamma = 8$ ;  $\Gamma k_a = 0,1$  см  $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $\Gamma k_d = 10^{-5}$  моль  $\cdot$  см $^{-2} \cdot$  с $^{-1}$ ;  $k_e = 10$  с $^{-1}$ ;  $D = 10^{-5}$  см $^2 \cdot$  с $^{-1}$ ;  $d = 10^{-3}$  см;  $\alpha = 0,5$ ;  $C_0 = 10^{-5}$  моль  $\cdot$  см $^{-3}$ ;  $F = 96484$  Кл  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $R = 8,314$  Дж  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  К $^{-1}$ ;  $T = 295$  К;  $f = F/RT = 38,7$  В $^{-1}$ .

**3. Результати та їх обговорення.** Стаціонарні криві модельного процесу,  $i_{fs} - E_s$ , мають N-подібну форму з областю так званого негативного диференційного опору. У системі типу N — NDR потенціал електрода відіграє роль активатора, а концентрація електроактивних частинок у приелектродному шарі — інгібітора [1]. Проведені розрахунки для різних значень радіусів сферичного і циліндричного електродів показують, що їх зменшення спричиняє збільшення густини струму (табл. 1).

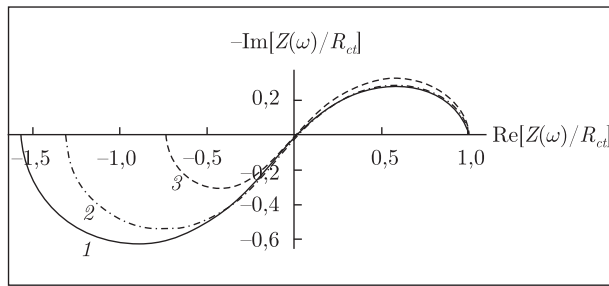
Діаграми Найквіста для фарадеевського імпедансу в комплексній площині у верхній точці біфуркації Хопфа ілюструє рис. 1 (див. табл. 1) для сферичного та циліндричного електродів різних  $R_0$ . Як видно з рисунку, вплив геометрії електродів проявляється в області низьких частот, де значну роль відіграють процеси масопереносу. У обох випадках зменшення розмірів електрода призводить до зменшення петлі з негативною реальною частиною фарадеевського імпедансу та до зменшення області потенціалів, в якій у системі може спостерігатися нестійкість. Проте у випадку циліндричного електрода індуктивна петля є більшою за таку в сферичного для всіх  $R_0$ .

У розглядуваній системі в обох випадках осциляції виникають, якщо фарадеевський імпеданс прямує до нуля з негативного боку  $\text{Re}(Z_f(\omega))$ , якщо  $\omega \rightarrow \infty$ . Поляризаційний опір системи є негативним,  $Z_f(\omega \rightarrow 0) < 0$ , для параметрів у точці біфуркації Хопфа. Проілюструємо це на діаграмах Найквіста для точок, узятих уздовж поляризаційної кривої з рис. 2 для циліндричного електрода радіусом 0,01 см.

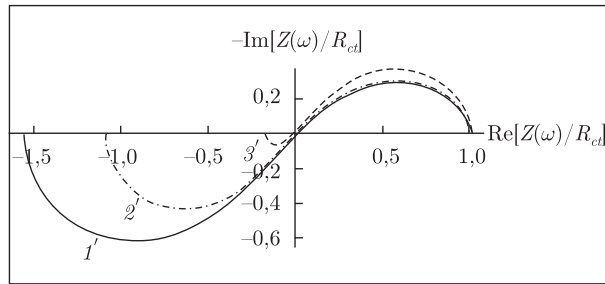
З рис. 3 видно, що при високих значеннях  $\theta$  (точки 1, 2 з рис. 2) на цій діаграмі є лише петля ємності, що знаходиться в позитивній області реальної частини фарадеевського імпедансу. При подальшому зменшенні значення  $\theta$  дійсна частина фарадеевського імпедансу приймає і негативні значення. При біфуркаційних значеннях  $\theta_H$  крива імпедансу проходить через точку  $\text{Re}(Z(\omega)) = \text{Im}(Z(\omega)) = 0$ , у системі виникають коливання (точки 4, 6 з рис. 2). При нижчих значеннях  $\theta$  на діаграмі знову з'являється лише петля ємності в позитивній області реальної частини фарадеевського імпедансу (точки 7, 8 з рис. 2). Для  $\omega \rightarrow \infty$  фа-

Таблиця 1. Параметри електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа ( $H$ ) для сферичного та циліндричного електродів

$R_0$ , см	Електрод	$\omega_H$ , Гц	$\theta_H$	$i_{fH}$ , А $\cdot$ см $^{-2}$	$E_H$ , В
0,01	Сферичний	141,44	0,5630	0,00887	0,1443
		184,22	0,1924	0,00488	0,16895
	Циліндричний	138	0,5640	0,008474	0,14188
		182	0,1918	0,00466365	0,16676
0,001	Сферичний	198,78	0,5130	0,01514	0,17680
		187,89	0,1920	0,004878	0,16900
	Циліндричний	163	0,5390	0,0113292	0,15923
		210	0,1990	0,0063655	0,18092907
0,0001	Сферичний	257	0,3750	0,05345	0,25820
		242,90	0,2950	0,0434	0,25980
	Циліндричний	254	0,4810	0,017307	0,22559
		274	0,2280	0,0289	0,21351



a



б

Рис. 1. Діаграми Найквіста у верхній точці біфуркації Хопфа (див. табл. 1) у випадку циліндричного (а) та сферичного (б) електродів для різних значень  $R_0$ , см: 1, 1' — 0,01; 2, 2' — 0,001; 3, 3' — 0,0001 відповідно

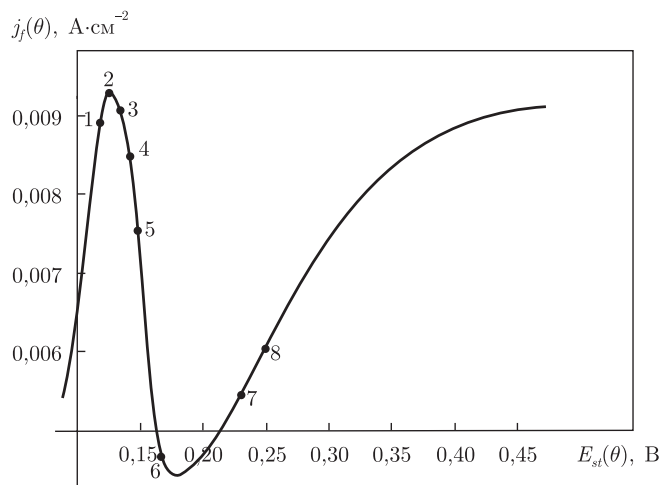


Рис. 2. Стационарна поляризаційна крива модельного процесу для циліндричного електрода  $R_0 = 0,01$  см

радеєвський імпеданс дорівнює опору переносу заряду, тому всі криві збігаються в точці  $\text{Re}[Z_f(\omega)/R_{ct}] = 1, \text{Im}[Z_f(\omega)/R_{ct}] = 0$ .

Таким чином, методом імпедансної спектроскопії встановлено вплив геометрії та розмірів електрода на виникнення нестійкості Хопфа у модельній електрохімічній системі з електрокаталітичною реакцією на його поверхні. Показано, що природу нестійкості зумовлює негативний імпеданс, який визначається взаємодією процесів масопереносу і процесів адсорбції-десорбції, що залежать від потенціалу та передують реакції перенесення заряду. Для електродів сферичної та циліндричної форм область потенціалів, де спостерігається

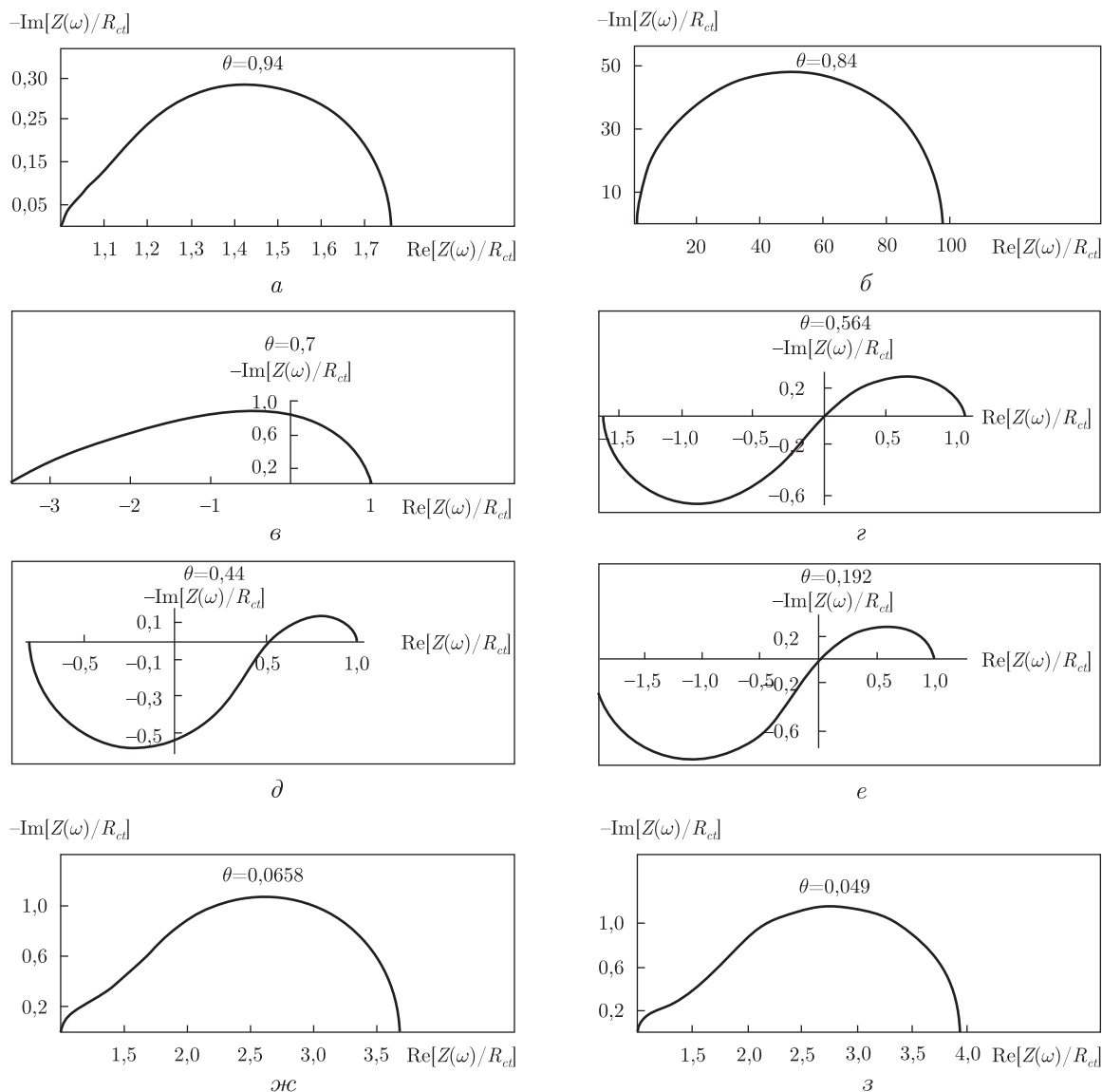


Рис. 3. Діаграми Найквіста в точках (1–8) уздовж вольтамперної кривої з рис. 2 з вказаними значеннями ступеня покриття електродної поверхні.

Графік *a* – відповідає точці 1, *b* – точці 2, *c* – точці 3, *d* – точці 4, *e* – точці 6, *ж* – точці 7, *з* – точці 8

нестабільність, зменшується зі зменшенням радіуса електрода, проте у останньому випадку вона є більшою.

1. *Krischer K., Mazouz N., Grauel P.* Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems // *Angew. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 850–869.
2. *Koper M. T. M.* Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems // *Advances in Chemical Physics* / Ed. by I. Prigogine, S. A. Rice. – New York: Wiley, 1996. – **92**. – P. 161–170.
3. *Koper M. T. M.* Non-linear phenomena in electrochemical systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – **94**, No 10. – P. 1369–1378.
4. *Naito M., Tanaka N., Okamoto H.* General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **111**. – P. 9908–9917.

5. Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А., Волков С. В. Особенности поведения электрохимической системы при неустойчивости Хопфа для сферического электрода // Электрохимия. – 2008. – 44, № 5. – С. 641–648.

Інститут загальної і неорганічної хімії  
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ  
Інститут хімії поверхні  
ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ

Надійшло до редакції 31.03.2009

**O. I. Gichan, V. V. Pototskaya,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. A. Omel'chuk**

### **Influence of the electrode geometry on the Hopf instability appearance at electrochemical dissolution of metals**

*The Hopf instability for an electrochemical system of the  $N - NDR$  type is investigated. The bifurcation values of the electrode potential, Faradaic current density, and electrode surface coverage with the adsorbate depending on the electrode geometry and the diffusion layer thickness are calculated.*