



УДК 544.651.22; 544.65:544.4; 544.636/.638

© 2011

В. В. Потоцкая, О. И. Гичан,  
член-корреспондент НАН Украины А. А. Омельчук

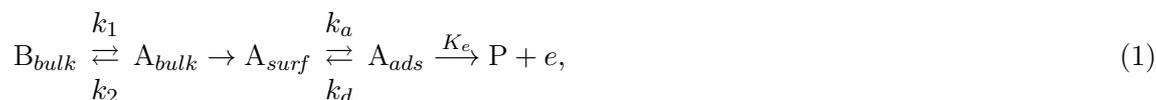
### Влияние кинетических параметров предшествующей химической реакции на возникновение неустойчивости в электрохимической системе с электрокаталитическим окислением

*У рамках електрокаталітичного механізму за допомогою теорії спектроскопії електрохімічного імпедансу розглянуто особливості виникнення нестійкості Хопфа в модельній електрохімічній системі з гомогенною хімічною реакцією в дифузійному шарі.*

Электрохимические системы рассматриваются как идеальные динамические системы для изучения условий и природы спонтанного возникновения порядка при неравновесных процессах [1]. Неустойчивость Хопфа возникает в неравновесных системах, в которых существует несколько различных временных шкал [2]. Это условие часто выполняется в электрохимических системах, поскольку взаимодействие составляющих электродного процесса (массоперенос, химические реакции, потенциалозависимая адсорбция на межфазной границе) обеспечивает существование необходимого числа различных временных шкал. При медленном массопереносе и нелинейной электродной кинетике в электрохимической системе могут создаваться условия для возникновения как бистабильности [3, 4], так и осцилляций тока или потенциала [1, 4–6].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования природы неустойчивости Хопфа в модельной электрохимической системе, в которой потенциалозависимой адсорбции-десорбции предшествует гомогенная химическая реакция; электродная реакция протекает в потенциостатических условиях. Исследования выполнены методом анализа импедансных диаграмм [5–10].

**Теоретическая часть.** Схематически исследуемый модельный электрохимический процесс можно представить следующим образом:



где  $k_1, k_2$  — константы скорости прямой и обратной химической реакции;  $k_a, k_d, K_e$  — константы скорости адсорбции, десорбции и переноса электрона соответственно.

Активные частицы одного сорта, образующиеся в результате предшествующей химической реакции, диффундируют из диффузионного слоя к поверхности плоского электрода, на которой они адсорбируются и электрохимически окисляются. Если пренебречь влиянием омических потерь и влиянием двойного слоя, уравнением кинетики адсорбции будет

$$\nu_1(t) = \Gamma k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) c(0, t)(1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) \theta(t). \quad (2)$$

Здесь  $c(0, t)$  — концентрация электроактивных частиц на поверхности электрода;  $\theta(t)$  — степень покрытия электродной поверхности адсорбатом;  $\Gamma$  — максимальная поверхностная концентрация;  $\gamma$  — аттракционная постоянная, рассматриваемая как постоянная, в общем случае  $\gamma$  зависит от потенциала [11, 12]. Из уравнения (2) следует, что адсорбция-десорбция частиц  $A$  на поверхности в стационарном состоянии протекает в соответствии с изотермой Фрумкина. Скорость переноса электрона записывали в виде

$$\nu_2(t) = \Gamma K_e(t)\theta(t) = \Gamma k_e \exp(\alpha f E(t))\theta(t), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — фактор симметрии электронного переноса в направлении окисления;  $E$  — потенциал электрода;  $f = F/RT$  ( $F$  — число Фарадея,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура).

Изменения степени покрытия электродной поверхности  $\theta$  адсорбатом и концентрация  $c(x, t) = c_0 + u$  ( $u$  — отклонение концентрации от равновесной,  $c_0$  — равновесная концентрация, которая совпадает с объемной) удовлетворяют уравнениям

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

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - k u \quad (5)$$

с граничными условиями

$$J_c(x = 0, t) = -D \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\nu_1(t), \quad (6)$$

$$u(d, t) = 0. \quad (7)$$

Здесь  $k$  — эффективная скорость предшествующей гомогенной химической реакции;  $D$  — коэффициент диффузии;  $d$  — толщина диффузионного слоя Нернста. Начало координат совпадает с плоскостью электрода.

Плотность фарадеевского тока определяли уравнением

$$i_f(t) = F \Gamma k_e \exp[\alpha f E(t)] \theta(t) = F \nu_2(t). \quad (8)$$

Решение уравнений (4), (5) с граничными условиями (6), (7) для стационарных условий дает следующие выражения для стационарного потенциала  $E_s$  и стационарной концентрации  $c_{st}$  ( $x = 0$ ) на поверхности электрода

$$E_s = (\alpha f)^{-1} \ln \left[ \frac{m_c(c_0 - c_{st}(0))}{\Gamma k_e \theta_s G_0} \right], \quad (9)$$

$$c_{st}(0) = \frac{m_c c_0 + \Gamma k_d \theta_s G_0 e^{-\gamma \theta_s / 2}}{m_c + (1 - \theta_s) \Gamma k_a e^{\gamma \theta_s / 2} G_0}. \quad (10)$$

Здесь введены величины  $m_c = D/d$ ,  $G_0 = th\sqrt{\tau_d k}/\sqrt{\tau_d k}$ ,  $\tau_d = d^2/D$  ( $\tau_d$  — диффузионное время релаксации).

Для потенциостатических условий исследования линейной устойчивости электрохимической системы вблизи стационарного состояния основываются на анализе изменения нулей импеданса при изменении потенциала электрода [5–10]. Бифуркация Хопфа может наступить в системе, когда ее импеданс равен нулю при частоте, не равной нулю.

Известно, что импеданс электрохимической системы определяется как ее ответ на отклонение потенциала или тока от своих стационарных значений при наложении периодического сигнала малой амплитуды. Опуская расчеты, приводим окончательное выражение для фарадеевского импеданса в пространстве изображений Лапласа ( $\bar{F}(s) = \int_0^\infty f(t)e^{-st}dt$ , где  $s = \sigma + j\omega$ ,  $j = \sqrt{-1}$ ):

$$\bar{Z}_f(s, k) = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{\partial_\theta \nu_2 [1 + \partial_c \nu_1 G(k, s)]}{\Gamma s [1 + \partial_c \nu_1 G(k, s)] - \partial_\theta \nu_1} \right\}, \quad (11)$$

где частные производные обозначены как  $\partial_x u = \partial u / \partial x$ , а также введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} G(k, s) &= \frac{1}{m_c} \frac{th\sqrt{\tau_d(k+s)}}{\sqrt{\tau_d(k+s)}}, \\ \partial_\theta \nu_1 &= \Gamma \left\{ k_d \exp\left(-\frac{\gamma \theta_s}{2}\right) \left[\frac{\gamma \theta_s}{2} - 1\right] + k_a \exp\left(\frac{\gamma \theta_s}{2}\right) c_s(0) \left[\gamma \frac{1 - \theta_s}{2} - 1\right] \right\}, \\ \partial_c \nu_1 &= \Gamma k_a (1 - \theta_s) \exp\left(\frac{\gamma \theta_s}{2}\right), \\ \partial_\theta \nu_2 &= \Gamma k_e \exp(\alpha f E_s), \\ \partial_E \nu_2 &= \alpha f \Gamma k_e \exp(\alpha f E_{st}) \theta_s, \\ R_{ct} &= 1 / \left( \frac{\partial i_f}{\partial E} \right)_s = \frac{1}{F \Gamma \alpha f k_e \exp(\alpha f E_s) \theta_s}, \end{aligned}$$

где  $R_{ct}$  — сопротивление переноса заряда.

Для определения линейной устойчивости электрохимической системы, а именно точек бифуркации Хопфа, исследовали нули импеданса с изменением потенциала электрода. Нули импеданса находили, согласно уравнению:

$$\Gamma s [1 + \partial_c \nu_1 G(k, s)] - \partial_\theta \nu_1 + \partial_\theta \nu_2 [1 + \partial_c \nu_1 G(k, s)] = 0. \quad (12)$$

Переход из пространства Лапласа в пространство Фурье осуществлялся заменой  $s = j\omega$ .

Для модельных расчетов были приняты следующие значения параметров системы:  $\Gamma = 10^{-9}$  моль · см<sup>-2</sup>;  $\gamma = 8$ ;  $\Gamma k_a = 0,1$  см · с<sup>-1</sup>;  $\Gamma k_d = 10^{-5}$  моль/(см<sup>2</sup> · с);  $k_e = 10$  с<sup>-1</sup>;  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $d = 10^{-3}$  см;  $\alpha = 0,5$ ;  $C_0 = 10^{-5}$  моль · см<sup>-3</sup>;  $F = 96484$  Кл/моль;  $R = 8,314$  Дж/(моль · К);  $T = 300$  К;  $f = F/(RT) = 38,7$  В<sup>-1</sup>.

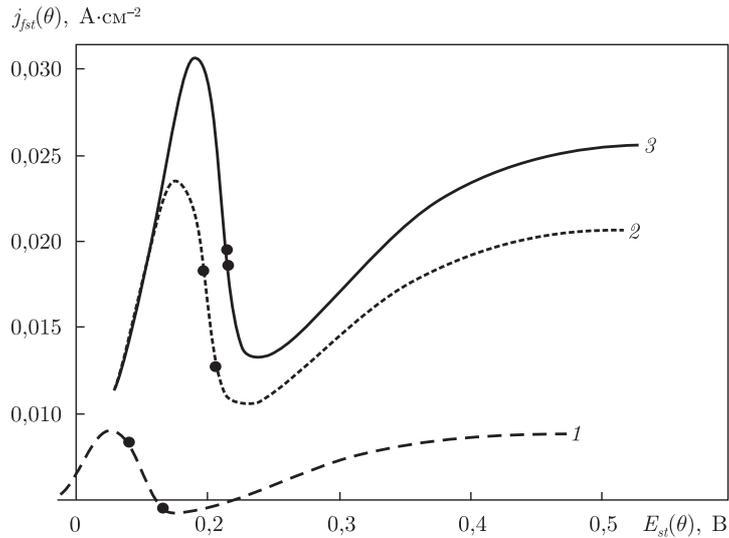


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые модельного процесса для разных значений эффективной скорости гомогенной химической реакции  $k$ ,  $\text{с}^{-1}$ .  
Здесь и на рис. 3, 4: 1 — 0,5; 2 — 75; 3 — 133. Точки на кривых — бифуркация Хопфа

**Результаты и их обсуждение.** Стационарные поляризационные  $i_{fs} - E_s$  кривые модельного процесса (1) для разных значений скорости предшествующей гомогенной химической реакции  $k$  иллюстрирует рис. 1. Они имеют  $N$ -образную форму с областью отрицательного дифференциального сопротивления (NDR). Увеличение скорости предшествующей реакции  $k$  ведет к увеличению плотности тока модельного процесса. При увеличении параметра  $k$  сопротивление переноса заряда уменьшается.

Из анализа уравнения (12) найдены характерные области изменения параметра  $k$ , определяющие динамическое поведение электрохимической системы. На рис. 2 представлены срезы поверхностей нулей мнимой и действительной частей уравнения (12) при различных фиксированных значениях  $k$ . Из рисунка видно, что при малых и средних значениях скорости предшествующей реакции  $k$  в системе существует две точки бифуркации Хопфа, где реальная и мнимая части фарадеевского импеданса обращаются в нуль при частоте, не равной нулю. С дальнейшим увеличением параметра  $k$  точки бифуркации сближаются и при некотором пороговом значении скорости  $k = k_{\text{п}i}$  они исчезают. При значениях скорости  $k > k_{\text{п}i}$  система остается устойчивой к бифуркации Хопфа и колебания в ней не возникают. Бифуркационные значения электрохимических параметров для трех выбранных скоростей объемной реакции  $k$  из описанных выше областей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров электрохимической системы в точках бифуркации Хопфа для различных значений скорости реакции  $k$

$k$ , $\text{с}^{-1}$	Точки бифуркации	$\omega_H$ , Гц	$\theta_H$	$i_{fH}$ , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	$E_H$ , В
0,5	1	135,44	0,570	0,0083	0,1399
	2	182,39	0,190	0,0045	0,1655
75	3	286,39	0,420	0,0183	0,1970
	4	313,34	0,243	0,0127	0,2061
133	5	329,01	0,320	0,0195	0,2143
	6	333,37	0,299	0,0186	0,2152

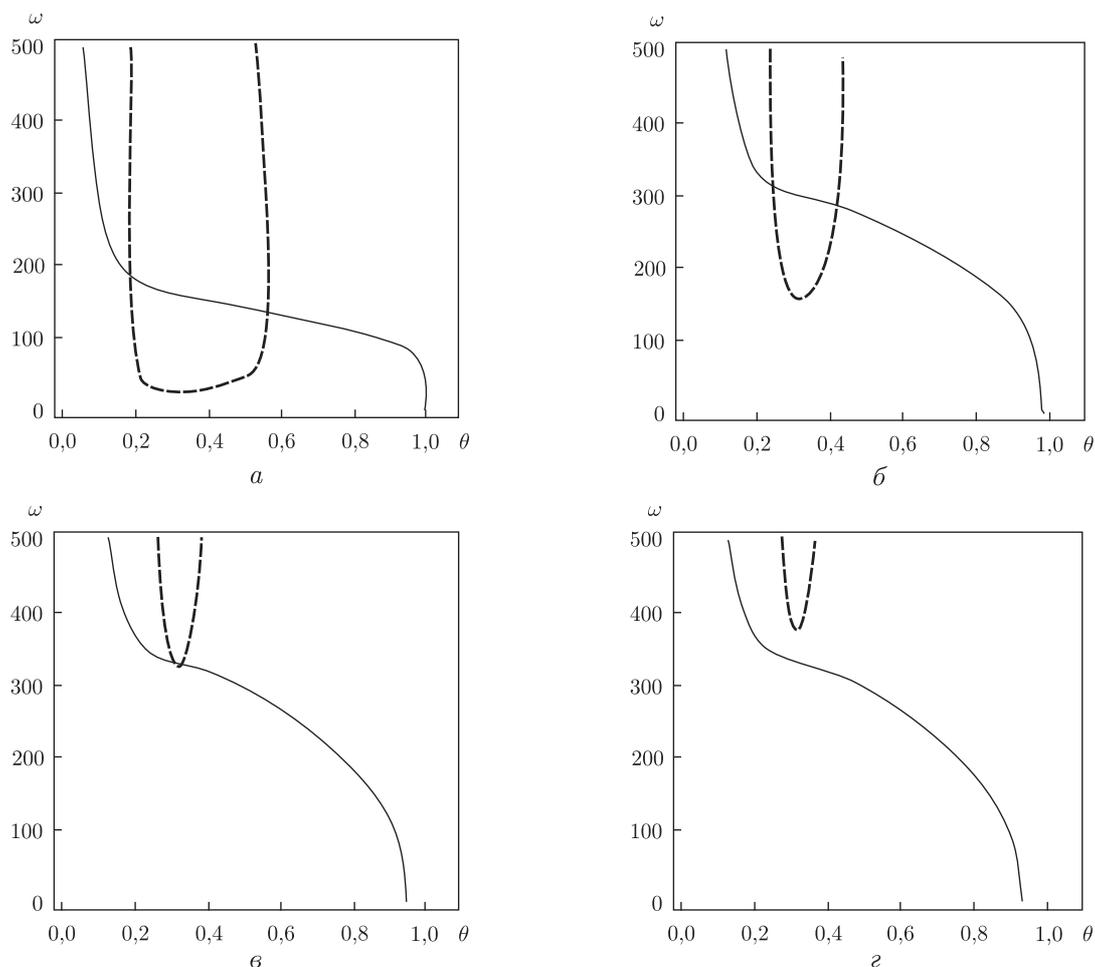


Рис. 2. Срезы поверхностей обращения в ноль действительной (штриховая линия) и мнимой (сплошная линия) частей фарадеевского импеданса при фиксированных значениях  $k$ : а —  $k = 0,5$ ; б —  $k = 75$ ; в —  $k = 133$ ; г —  $k = 145$

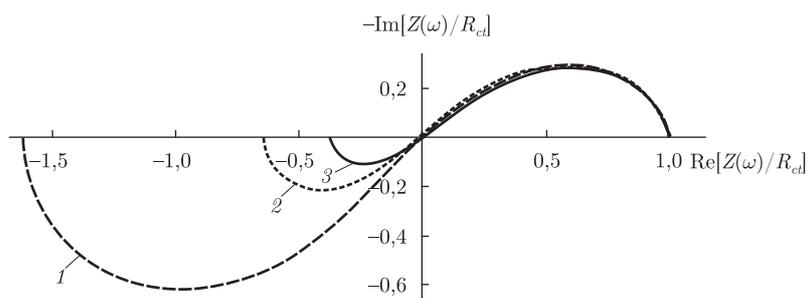


Рис. 3. Диаграммы Найквиста поведения фарадеевского импеданса в комплексной плоскости в точках бифуркации Хопфа для трех значений  $k$ ,  $\text{с}^{-1}$

Импедансные диаграммы Найквиста в 1, 3 и 5 точках бифуркации Хопфа (см. табл. 1) изображены на рис. 3. Как видно из рисунка, увеличение скорости объемной реакции ведет к уменьшению индуктивной петли с отрицательной реальной частью фарадеевского импеданса. Именно с ней связано существование в электрохимической системе нестабиль-

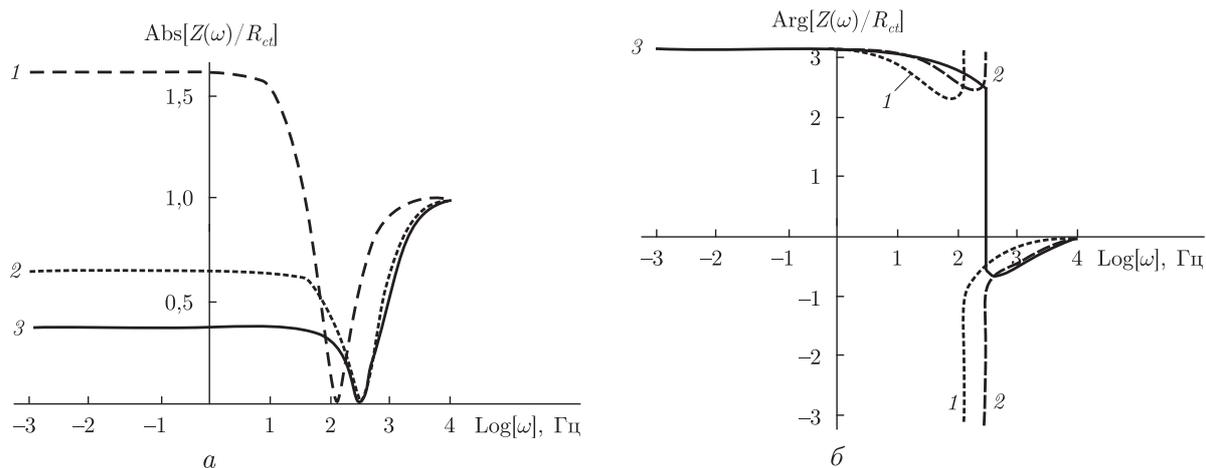


Рис. 4. Диаграммы Бode поведения модуля и фазового угла фарадеевского импеданса (рад) от логарифма частоты (Гц) в точках бифуркации Хопфа для разных значений  $k$ ,  $\text{с}^{-1}$

ности. Увеличение параметра  $k$  ведет также к незначительному уменьшению емкостной петли для всех рассмотренных случаев.

Зависимости модуля (а) и фазового угла (б) фарадеевского импеданса от логарифма частоты (диаграммы Бode) иллюстрирует рис. 4. При  $\omega = \omega_H$  модуль фарадеевского импеданса обращается в ноль. В точке бифуркации Хопфа происходит изменение функциональной зависимости фазового угла фарадеевского импеданса от частоты  $\omega$ . Увеличение скорости объемной реакции  $k$  ведет к смещению бифуркационной частоты  $\omega_H$  в область более высоких частот (см. табл. 1).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что гомогенная химическая реакция, предшествующая электрохимическому окислению, оказывает существенное влияние на возникновение неустойчивостей в электрохимической системе.

1. Bonnefont A., Morschl R., Bauer P., Krischer K. Electrochemical impedance spectroscopy of patterned steady states on electrode surfaces // *Electrochim. Acta.* – 55, No 2. – 2009. – P. 410–415.
2. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. – Москва: Наука, 1967. – 487 с.
3. Pototskaya V. V., Volkov S. V., Omel'chuk A. A. Nature of bistable states in the case of anodic dissolution of metals in multicomponent electrolytes // *Укр. хим. журн.* – 2005. – 71, No 11. – С. 116–120.
4. Strasser P., Eiswirth M., Koper M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators – an operational experimental strategy // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – 478. – P. 50–66.
5. Koper M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – 94, No 10. – P. 1369–1378.
6. 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.
7. Berthier F., Diard J.-P., Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance // *Electrochim. Acta.* – 1999. – 44, No 14. – P. 2397–2404.
8. 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.
9. Гичан О. И., Потоцкая В. В., Омельчук А. О. Вплив геометрії електрода на виникнення нестійкості Хопфа при електрохімічному розчиненні металів // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 11. – С. 128–134.

10. *Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А.* Геометрия электрода и неустойчивость Хопфа // *Электрохимия*. – 2010. – № 5. – С. 525–531.
11. *Дамаскин Б. Б., Сафонов В. А., Батурина О. А.* Статистический метод нахождения адсорбционных параметров для простых органических веществ из неравновесных кривых дифференциальной емкости // Там же. – 1997. – **33**, № 2. – С. 117–127.
12. *Дамаскин Б. Б., Сафонов В. А.* Регрессионный метод анализа электрокапиллярных кривых // Там же. – 2005. – **41**, № 3. – С. 285–290.

*Институт общей и неорганической химии  
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт химии поверхности  
им. А. А. Чуйко НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 30.04.2010*

**V. V. Pototskaya, O. I. Gichan,**

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. A. Omel'chuk**

**Influence of kinetic parameters of a preceding chemical reaction on the instability appearance in the electrochemical system with electrocatalytic oxidation**

*Within the framework of the electrocatalytic mechanism with the use of electrochemical impedance spectroscopy, the features of the Hopf instability onset in the electrochemical system with a preceding homogeneous chemical reaction running in the diffusion layer are determined.*