

О.І. Гічан

**БІСТАБІЛЬНІ СТАНИ НА ЗАРЯДЖЕНІЙ МІЖФАЗНІЙ МЕЖІ**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
бул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: gichan@meta.ua*

На основі теорії імпедансної спектроскопії досліджена бістабільність у модельній електрохімічній системі з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста на сферичному, циліндричному та плоскому електродах. Показано, що область нестійкості сідло-вузол, яка викликає появу у нерівноважній системі режиму бістабільності, залежить від форми електрода. Пониження його симетрії є причиною зменшення цієї області, а саме область бістабільності є найбільшою для сферичного електрода і найменшою – для плоского.

**Ключові слова:** бістабільність, імпеданс, форма електрода

**ВСТУП**

Явище бістабільності – існування у нерівноважній системі двох стійких динамічних станів за однакових значень параметрів (вхідних концентрацій реагентів, температури, тиску тощо) є одним із найбільш цікавих і важливих явищ у нелінійній динаміці. Бістабільність є найпростішим варіантом мультистабільності – одночасного існування кількох стійких стаціонарних станів. Вона можлива лише у відкритих системах з потоками реагентів, енергії, бо замкнена система має єдиний стан рівноваги. Дія невеликих (підпорогових) збурень на бістабільну систему повертає її до попереднього стану, тоді як більші збурення (надпорогові) приводять до переходу системи в інший стійкий стан.

Системи, що можуть бути оборотно переведені з одного стійкого стану у інший, який відрізняється своїми фізичними властивостями, є цікавими з практичної точки зору. Серед них – як окремі молекули [1, 2], так і композитні матеріали [3–10]. На їх основі створюються нові елементи довготривалої пам'яті (non-volatile memory devices), перемикачі між станами з високою та низькою провідністю (switching devices).

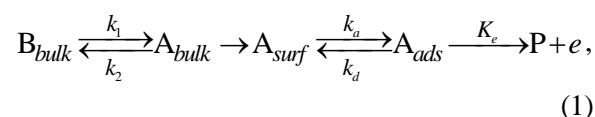
Метою даної роботи є дослідження бістабільності у модельній електрохімічній системі, що адекватно описує процес анодного розчинення – пасивації металів або окиснення малих органічних молекул на поверхні благородних металів. Бістабільність у такій

системі пов'язана з існуванням на N-подібній вольтамперній кривій області з негативним диференціальним опором (negative differential resistance), що відповідає нестійким станам системи і лежить між двома областями кривої з високим і низьким струмом.

Модельний процес розглянуто на поверхні циліндричного електрода, для якого отримується аналітичний вираз імпедансу – комплексного опору системи. На його основі знаходяться необхідні умови [11–15] для реалізації у модельній системі нестійкості сідло-вузол, що спричиняє появу бістабільних станів, та проводиться порівняння з раніше отриманими нами результатами для плоского та сферичного електродів [16–20].

**ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА**

Схематично досліджуваний модельний електрохімічний процес можна представити наступним чином [16–20]:



де  $k_1$ ,  $k_2$  – константи швидкості прямої та зворотної хімічної реакції, а  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $K_e$  – константи швидкості адсорбції, десорбції і переносу електрона відповідно.

Електроактивні частинки одного сорту, що виникають у результаті попередньої хімічної реакції, дифундують із дифузійного шару

Нернста до поверхні циліндричного електрода, на якій вони адсорбуються та електрохімічно окиснюються. Якщо знехтувати впливом омичних втрат і впливом подвійного шару, кінетичними рівняннями електрокаталітичної реакції на поверхні циліндричного електрода будуть:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right) - kc(r,t), \quad (2)$$

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = v_1(t) - v_2(t), \quad (3)$$

де  $c(r,t)$  – концентрація електроактивних частинок,  $t$  – час,  $r$  – відстань від початку координат, який співпадає з центром циліндричного електрода,  $k = k_1 + k_2$  – ефективна швидкість попередньої гомогенної хімічної реакції,  $\theta(t)$  – ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом,  $\Gamma$  – максимальна поверхнева концентрація при  $\theta(t) = 1$ ,  $v_1(t)$  і  $v_2(t)$  – швидкості адсорбції-десорбції і переносу електрона, що задовольняють рівнянням:

$$v_1(\theta(t), c(r_0, t)) = \Gamma k_a \exp(\gamma \theta(t) / 2) c(r_0, t) (1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp(-\gamma \theta(t) / 2) \theta(t) \quad (4)$$

$$v_2(t) = \Gamma K_e(t) \theta(t) = \Gamma k_e \exp(\alpha b E(t)) \theta(t), \quad (5)$$

де  $r_0$  – радіус електрода,  $\alpha$  – фактор симетрії електронного переносу в напрямку окиснення,  $E$  – потенціал електрода,  $b = F/RT$ ,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газова стала,  $T$  – абсолютна температура,  $\gamma$  – атракційна постійна в ізотермі Фрумкіна, що пов'язує ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом з об'ємною концентрацією електроактивних частинок. Позитивне значення  $\gamma$  відповідає притяганню, а негативне – відштовхуванню між адсорбованими частинками. При  $\gamma = 0$  ізотерма Фрумкіна переходить в ізотерму Ленгмюра. Тільки позитивні значення  $\gamma$  приводять до виникнення у системі динамічних нестійкостей [11].

Запишемо граничні умови, які враховують, що на поверхні електрода дифузійний потік рівний швидкості адсорбції-десорбції, та що на

відстані більшій за  $\delta$  об'ємна концентрація частинок  $A$  постійна і дорівнює  $c_0$ :

$$c(\delta, t) = c_0, \quad (6)$$

$$J_c(r_0, t) = -D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -v_1(t). \quad (7)$$

Тут  $J_c$  – дифузійний потік електроактивних частинок, що адсорбуються на поверхні електрода,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\delta = r_0 + d$ ,  $d$  – товщина дифузійного шару Нернста, де відбувається зміна концентрації електроактивних частинок,  $c_0$  – рівноважна концентрація хімічної реакції, яка співпадає з об'ємною концентрацією.

Густина фарадеївського струму задається рівнянням:

$$i_f(t) = F \Gamma k_e \exp[\alpha b E(t)] \theta(t) = F v_2(t). \quad (8)$$

Стационарні значення потенціалу електрода  $E_{st}$  і концентрації на поверхні циліндричного електрода  $c_{st}(r=r_0)$  знаходили з рівнянь (2, 3) з граничними умовами (6, 7)

$$E_{st} = (\alpha b)^{-1} \ln \left[ \frac{m_c (c_0 - c_{st}(r_0))}{\Gamma k_e \theta_{st} \Omega_0} \right], \quad (9)$$

$$c_{st}(r_0) = \frac{m_c c_0 + \Gamma k_d \theta_{st} \Omega_0 e^{-\gamma \theta_{st} / 2}}{m_c + (1 - \theta_{st}) \Omega_0 \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st} / 2}}. \quad (10)$$

Тут введені величини  $m_c = D/d$ ,  $\lambda = \sqrt{k/D}$ ,

$$\Omega_0 = \frac{1}{\lambda d} \left( \frac{K_0(x_0) I_0(x_\delta) - K_0(x_\delta) I_0(x_0)}{I_0(x_\delta) K_1(x_0) + I_1(x_0) K_0(x_\delta)} \right),$$

$x_0 = r_0 \sqrt{k/D}$ ,  $x_\delta = (r_0 + d) \sqrt{k/D}$ ,  $I_0(x)$ ,  $K_0(x)$  – модифіковані функції Бесселя нульового порядку,  $I_1(x)$ ,  $K_1(x)$  – модифіковані функції Бесселя першого порядку першого та другого роду відповідно.

Вирази для стаціонарних значень потенціалу електрода і концентрації на поверхні плоского та сферичного електрода для модельного процесу (1), а також відповідні вирази для фарадеївського імпедансу можна знайти в роботах [16–19].

Дослідження лінійної стійкості електрохімічної системи поблизу стаціонарного стану

для потенціостатичних умов базується на аналізі змін нулів імпедансу при зміні потенціалу електрода [11–15]. Біфуркація сідло-вузол може виникнути у системі, коли її імпеданс дорівнює нулю при нульовій частоті.

Імпеданс системи є відношенням відповіді системи до її збудження. Тому для обчислення комплексного фарадеївського імпедансу даної системи розглянемо її поведінку під дією періодичного сигналу малої амплітуди, що накладався на стаціонарне значення поляризаційного потенціалу.

Опускаючи розрахунки, наведемо кінцевий вираз для фарадеївського імпедансу в просторі зображень Лапласа

$$(\bar{F}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt, \text{ де } s = \sigma + j\omega, j = \sqrt{-1})$$

для циліндричного електрода [20]

$$\bar{Z}_f(s) = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{\partial_{\theta} v_2 (1 + \Omega_s \partial_c v_1)}{\Gamma s (1 + \Omega_s \partial_c v_1) - \partial_{\theta} v_1} \right\}, \quad (11)$$

де частинні похідні позначені як  $\partial_x u = \frac{\partial u}{\partial x}$  та введени позначення:

$$\Omega_s = \frac{1}{\lambda_s D} \left( \frac{K_0(x_{0s})I_0(x_{\delta s}) - K_0(x_{\delta s})I_0(x_{0s})}{I_0(x_{\delta s})K_1(x_{0s}) + I_1(x_{0s})K_0(x_{\delta s})} \right),$$

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{k+s}{D}}, \quad x_{0s} = r_0 \sqrt{\frac{k+s}{D}}, \quad x_{\delta s} = (r_0 + d) \sqrt{\frac{k+s}{D}},$$

$$\partial_{\theta} v_1 = \Gamma \{ k_d \exp(-\gamma \theta_{st} / 2) [\gamma \theta_{st} / 2 - 1] + k_a \exp(\gamma \theta_{st} / 2) c_{st}(r_0) [\gamma (1 - \theta_{st}) / 2 - 1] \},$$

$$\partial_c v_1 = \Gamma k_a (1 - \theta_{st}) \exp(\gamma \theta_{st} / 2),$$

$$\partial_{\theta} v_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}),$$

$$R_{ct} = 1 / (\partial i_f / \partial E)_{st} = 1 / (F \Gamma \alpha b k_e \exp(\alpha b E_{st}) \theta_{st})$$

– опір переносу заряду.

Поляризаційний опір системи, що дорівнює її імпедансу при нульовій частоті,  $\omega \rightarrow 0$ , запишеться у вигляді

$$\bar{Z}_P = R_{ct} \left\{ 1 - \frac{\partial_{\theta} v_2 (1 + \Omega_0 \partial_c v_1)}{\partial_{\theta} v_1} \right\}. \quad (12)$$

Тоді точки біфуркації сідло-вузол знаходимо за рівнянням (13)

$$\bar{Z}_P = 0, \quad (13)$$

а саме з виразу

$$\partial_{\theta} v_1 - \partial_{\theta} v_2 (1 + \Omega_0 \partial_c v_1) = 0. \quad (14)$$

Перехід із простору Лапласа у простір Фур'є здійснювався заміною  $s = j\omega$ . Для модельних розрахунків були прийняті такі значення параметрів системи, якщо не вказано інше:  $\Gamma = 10^{-9}$  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;  $\alpha = 0.5$ ;  $F = 96484$  Кл/моль;  $R = 8.314$  Дж/моль К;  $T = 300$  К;  $b = 38.7$  В<sup>-1</sup>;  $k = 10$  с<sup>-1</sup>;  $r_0 = 10^{-4}$  см (для сферичного та циліндричного електродів).

Чисельні розрахунки були виконані з використанням математичного пакету Mathematica™.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У системі (1) взаємодія процесів масопереносу та адсорбції-десорбції, що залежать від потенціалу і відбуваються перед переносом заряду, забезпечує появу негативного диференційного опору, який є причиною виникнення динамічної нестійкості сідло-вузол. Як показують проведені розрахунки, область нестійкості сідло-вузол, що викликає появу у нерівноважній системі режиму бістабільності, залежить від форми електрода. Пониження його симетрії є причиною зменшення цієї області.

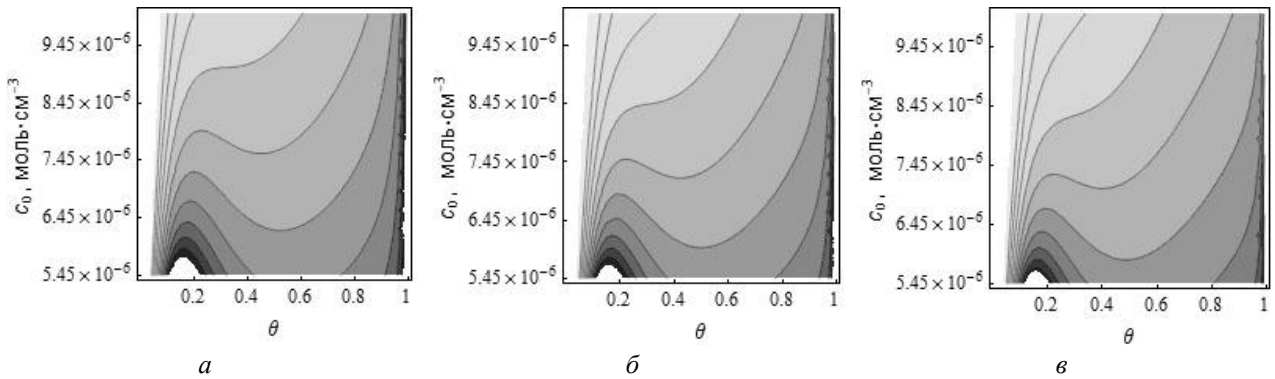
Як видно з рис. 1, в деякому діапазоні параметра  $c_0$  контур стаціонарного потенціалу електрода можна перетнути прямою  $c_0 = \text{const}$  у декількох точках з різними значеннями параметра  $\theta$ , що вказує на існування у системі області бістабільності. Він є найбільшим для сферичного електрода і найменшим – для плоского (таблиця). Критичні значення параметра  $c_0$ , що обмежують область бістабільності системи ( $c_{0min}$ ,  $c_{0max}$ ), залежать від параметрів  $r_0$ ,  $k$  і  $d$ . Їх вплив на область бістабільності системи для різних форм

електрода можна прослідкувати на рис. 2 і 3. Тут представлено лінії зрізів поверхонь нулів поляризаційного опору, що складаються з точок біфуркації сідло-вузол, які обмежують область бістабільності системи. Вона буде зменшуватися при збільшенні параметрів  $r_0$  та  $d$ . Збільшення параметра  $k$  веде до збільшення

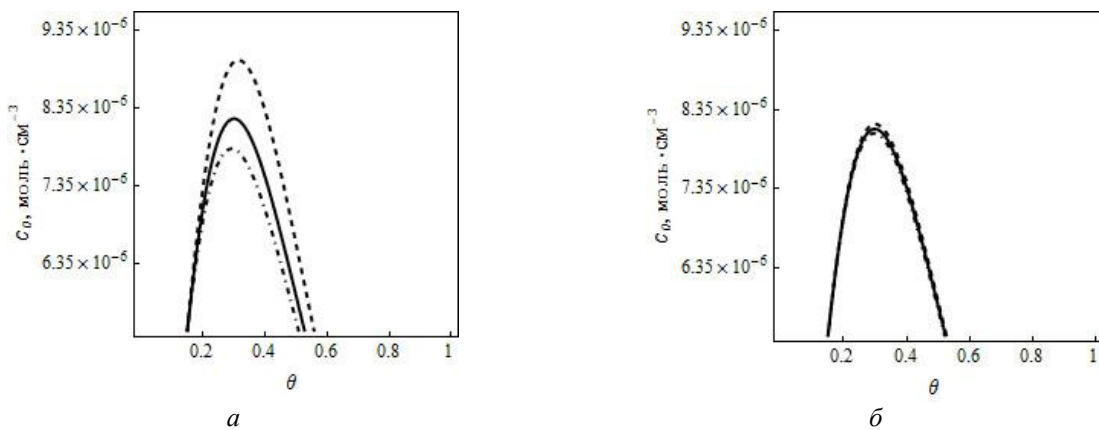
цієї області. Проте ці зміни є незначними у порівнянні зі змінами у значеннях вказаних параметрів. На протипагу цьому, незначні зміни у значенні об'ємної концентрації електроактивних частинок  $c_0$  можуть вивести систему з режиму бістабільності.

**Таблиця.** Діапазон значень рівноважної концентрації електроактивних частинок у об'ємі електроліту  $c_0$ , де у системі спостерігається бістабільність

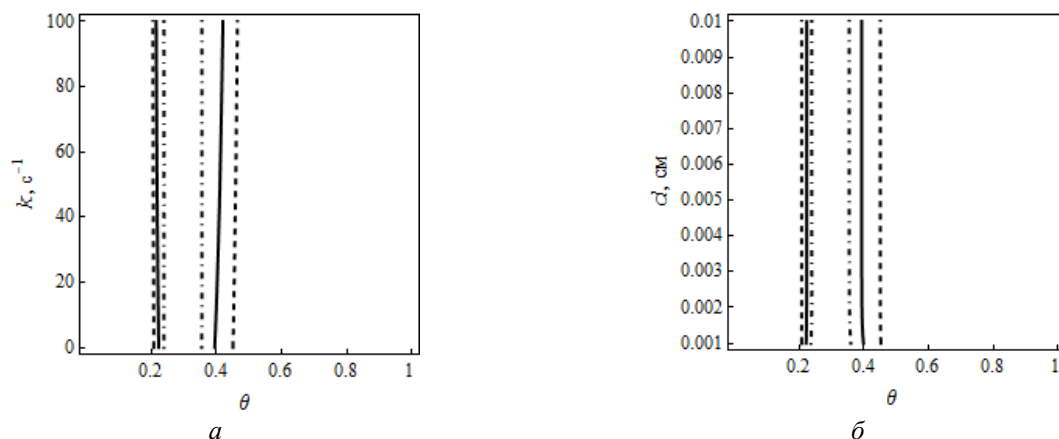
Форма електрода	$c_{0min} \times 10^{-6}$ , моль·см <sup>-3</sup>	$c_{0max} \times 10^{-6}$ , моль·см <sup>-3</sup>
сфера	5.85	8.85
циліндр	5.75	8.25
площина	5.65	7.85



**Рис. 1.** Контури стаціонарного потенціалу електрода  $E_{st}$  як функції рівноважної концентрації  $c_0$  у об'ємі електроліту та ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом  $\theta$  для: (а) – сферичного, (б) – циліндричного, (в) – плоского електродів. Вздовж контуру значення  $E_{st}$  є сталим. Темніші області відповідають меншим  $E_{st}$



**Рис. 2.** Зрізи поверхонь нулів поляризаційного опору системи для сферичного (пунктирна лінія), циліндричного (суцільна лінія) та плоского (штрих-пунктирна лінія) електродів: (а) –  $r_0 = 10^{-4}$  см; (б) –  $r_0 = 10^{-3}$  см



**Рис. 3.** Зрізи поверхонь нулів поляризаційного опору системи для сферичного (пунктирна лінія), циліндричного (суцільна лінія) та плоского (штрих-пунктирна лінія) електродів при  $r_0 = 10^{-4}$  см,  $c_0 = 7.5 \cdot 10^{-6}$  моль·см $^{-3}$ : (а) –  $d = 10^{-3}$  см; (б) –  $k = 10$  с $^{-1}$

### ВИСНОВКИ

У модельній електрохімічній системі з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста область нестійкості сідло-вузол залежить від форми електрода. Пониження його симетрії є причиною зменшення цієї області. Вона є найбільшою для сферичного електрода і найменшою – для плоского. Представлений механізм може бути

корисним при контролі динаміки реальних електрохімічних систем з бістабільністю. Вивести нерівноважну систему з вказаного динамічного режиму чи ввести у нього можна за допомогою зміни об'ємної концентрації електроактивних частинок, форми і розміру електрода, швидкості попередньої хімічної реакції (при додаванні у розчин інгібіторів реакції), товщини дифузійного шару (при перемішуванні розчину).

### Бистабильные состояния на заряженной межфазной границе

О.И. Гичан

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, gichan@meta.ua*

*На основе теории импедансной спектроскопии исследована бистабильность в модельной электрохимической системе с потенциалозависимой адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц и предшествующей химической реакцией в диффузионном слое Нернста на сферическом, цилиндрическом и плоском электродах. Показано, что область неустойчивости седло-узел, которая вызывает появление в неравновесной системе режима бистабильности, зависит от формы электрода. Понижение его симметрии является причиной уменьшения этой области, а именно область бистабильности наибольшая для сферического электрода, и наименьшая – для плоского.*

**Ключевые слова:** бистабильность, импеданс, форма электрода

## Bistable states at electrified interface

O.I. Gichan

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, gichan@meta.ua*

*The bistability in a model electrochemical system with potential-dependent adsorption/desorption of electroactive species and a preceding chemical reaction in the Nernst diffusive layer at spherical, cylindrical and planar electrodes is studied based on impedance spectroscopy theory. It is shown that the range of saddle-node instability giving rise to bistability regime in the nonequilibrium system depends on the form of electrode. Its symmetry reduction is a reason for a decrease in the range of saddle-node instability, this range is the widest for a spherical electrode and it is the narrowest for a planar one.*

**Keywords:** bistability, impedance, electrode form

## ЛІТЕРАТУРА

1. Simão C., Mas-Torrent M., Crivillers N. et al. A robust molecular platform for non-volatile memory devices with optical and magnetic responses // *Nature Chemistry*. – 2011. – V. 3. – P. 359–364.
2. Kamiya K., Tsuji E., Imanishi A. et al. Bistability in the surface dipole of silicon grafted with copper nanoparticles: An *in-situ* electrochemical MIR-FTIR // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – V. 13. – P. 1447–1450.
3. Ji Y., Choe M., Cho B. et al. Organic nonvolatile memory devices with charge trapping multilayer graphene film // *Nanotechnology*. – 2012. – V. 23, N 10. – P. 105202–105208.
4. Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S. et al. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current // *Reports on Progress in Physics*. – 2012. – V. 75, N 7. – P. 76502–76533.
5. Onlaor K., Tunhoo B., Thiwawong T. et al. Electrical bistability of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq<sub>3</sub>)/ZnSe organic-inorganic bistable device // *Current Applied Physics*. – 2012. – V. 12. – P. 331–336.
6. Miao F., Yang J.J., Borghetti J. et al. Observation of two resistance switching modes in TiO<sub>2</sub> memristive devices electroformed at low current // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22, N 25. – P. 254007–254014.
7. Houli H., Tutiš E., Izquierdo R. Modeling nanoparticle embedded organic memory devices // *Organic Electronics*. – 2010. – V. 11. – P. 514–520.
8. Son D.-I., Park D.-H., Choi W.K. et al. Carrier transport in flexible organic bistable devices of ZnO nanoparticles embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20, N 19. – P. 195203–195210.
9. Sung H.C., Lee D.I., Jung J.H. et al. Electrical bistabilities and memory stabilities of nonvolatile bistable devices fabricated utilizing C<sub>60</sub> molecules embedded in a polymethylmethacrylate layer // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20, N 34. – P. 345204–345210.
10. Ichikawa H., Yasui K., Ozawa M. et al. Electrical bistability of composite film comprising hyper-branched polymer and gold nanoparticle // *Synthetic Metals*. – 2009. – V. 159. – P. 973–976.
11. Koper M.T.M., Sluyters J.H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – V. 371, N 1–2. – P. 149–159.
12. Koper M.T.M. Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* – 1996. – V. 409, N 1–2. – P. 175–182.
13. Koper M.T.M. Non-linear phenomena in electrochemical systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – V. 94, N 10. – P. 1369–1378.
14. Berthier F., Diard J.-P., Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance //

- Electrochimica Acta. – 1999. – V. 44. – P. 2397–2404.
15. *Naito M., Tanaka N., Okamoto H.* General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 9908–9917.
16. *Потоцкая В.В., Гичан О.И.* Динамические неустойчивости модельной электрохимической системы с электрокаталитическим окислением и предшествующей химической реакцией // *Электрохимия.* – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 358–366.
17. *Гичан О.И.* Влияние толщины диффузионного слоя на возникновение динамических неустойчивостей в модельном электрокаталитическом процессе // *Доповіді НАН України.* – 2012. – № 1. – С. 137–143.
18. *Потоцкая В.В., Гичан О.И.* Об устойчивости модельного электрокаталитического процесса с изотермой адсорбции Фрумкина, происходящего на сферическом электроде // *Электрохимия.* – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 171–180.
19. *Gichan O.I., Pototskaya V.V.* Bulk concentration and dynamic stability of a model electrochemical system with a preceding chemical reaction // *Electrochimica Acta.* – 2013. – V. 112. – P. 957–966.
20. *Гичан О.И.* Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми // *Доповіді НАН України.* – 2013. – № 11. – С. 67–74.

Надійшла 13.02.2014, прийнята 02.04.2014