

О.І. Гічан

## ЄМНІСТЬ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ ТА ДИНАМІЧНІ НЕСТІЙКОСТІ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної Академії Наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна, E-mail: gichan@meta.ua

На основі теорії імпедансної спектроскопії досліджено вплив ємності подвійного електричного шару на виникнення періодичних осциляцій та бістабільності у модельній електрохімічній системі з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста на плоскому електроді. Показано, що вплив розглянутого параметра є істотним лише у високочастотній області, тому його врахування не веде до зміни положень біфуркаційних точок системи.

**Ключові слова:** ємність, подвійний шар, імпеданс, осциляції, бістабільність

### ВСТУП

На межі поділу фаз електрод/електроліт завжди існує особливий розподіл зарядів протилежного знаку у вигляді подвійного електричного шару [1]. Метою даної роботи є дослідження впливу ємності подвійного електричного шару на динамічні нестійкості модельної електрохімічної системи, що адекватно описує процес анодного розчинення – пасивації металів або окислення малих органічних молекул на поверхні благородних металів [2–6].

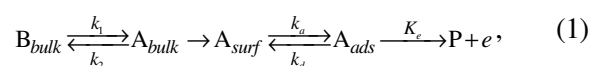
Розглянуті такі динамічні режими як періодичні коливання струму електроду (біфуркація Хопфа) та мультистабільність стаціонарних станів (біфуркація сідло-вузол) у модельному електрокаталітичному процесі на поверхні плоского електроду в потенціо-статичних умовах. Необхідні умови для реалізації вказаних динамічних нестійкостей знаходяться на основі теорії імпедансної спектроскопії [2–12].

У роботі використано загальноприйняте припущення про те, що процес зарядки подвійного шару і фарадеївський процес можуть бути розділені [13, 14]. Тоді повний струм у системі можна представити як суму струму зарядки подвійного шару та фарадеївського струму. Такий підхід має деякі обмеження, викладені у роботах [15–17].

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Схематично модельний процес, де активні частки одного сорту утворюються в результаті

попередньої хімічної реакції, дифундують з дифузійного шару до поверхні електрода, адсорбуються і електрохімічно окислюються, можна представити таким чином [2–6]:



де  $k_1$ ,  $k_2$  – константи швидкості прямої та оберненої хімічної реакції, а  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $K_e$  – константи швидкості адсорбції, десорбції і перенесення електрона відповідно. Припустимо, що стадія перенесення електрона в реакції (1) є кінетично необоротною.

Якщо знехтувати впливом омичних втрат і впливом подвійного шару, кінетичними рівняннями електрокаталітичної реакції на поверхні плоского електрода будуть:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - kc(x,t), \quad (2)$$

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

де  $c(x,t)$  – концентрація електроактивних частинок на відстані  $x$  від початку координат, який співпадає з площиною електрода,  $t$  – час,  $k = k_1 + k_2$  – 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 перенесення електрона, що задовольняють рівнянням

$$v_1(\theta(t), c(0, t)) = \Gamma k_a \exp(\gamma \theta(t) / 2) c(0, t) (1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp(-\gamma \theta(t) / 2) \theta(t), \quad (4)$$

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

де  $c(0, t)$  – концентрація електроактивних частинок на поверхні електрода,  $\alpha$  – фактор симетрії електронного перенесення 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 [7].

Запишемо граничні умови, які враховують той факт, що на поверхні електрода дифузійний потік дорівнює швидкості адсорбції-десорбції, а також те, що на відстані більшій за  $d$  об’ємна концентрація частинок  $A$  постійна і дорівнює  $c_0$ :

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

$$J_c(x=0, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -v_1(t). \quad (7)$$

Тут  $J_c$  – дифузійний потік електроактивних частинок, що адсорбуються на поверхні плоского електрода,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $d$  – 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

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

Стаціонарні значення потенціалу електрода  $E_{st}$  і концентрації на поверхні плоского електрода  $c_{st}(x=0)$  знаходили з рівнянь (2, 3) з граничними умовами (6, 7)

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

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

Тут введені величини  $m_c = D/d$ ,  $\lambda = \sqrt{k/D}$ ,  $G_0 = th \sqrt{\tau_d k} / \sqrt{\tau_d k}$ ,  $\tau_d = d^2/D$  ( $\tau_d$  – дифузійний час релаксації).

#### Обчислення імпедансу електрохімічної системи.

Вираз для імпедансу електрохімічної системи отримували як її відповідь на відхилення потенціалу від свого стаціонарного значення при накладанні періодичного сигналу малої амплітуди  $E(t) = E_{st} + \Delta E_0 e^{j\omega t}$ , де  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  – кутова частота ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – частота),  $\Delta E_0$  – амплітуда малого періодичного сигналу. У відповідь на це збурення ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом  $\theta(t)$ , фарадеївський струм  $i_f(t)$  і концентрація  $c(0, t)$  коливатимуться в околі своїх стаціонарних значень:  $\theta(t) = \theta_s + \Delta \theta_0 e^{j\omega t}$ ,  $i_f(t) = i_{fst} + \Delta i_f(E, \theta)$ ,  $c(0, t) = c_{st}(0) + \Delta c(0, \theta)$ .

Опускаючи розрахунки, наведемо кінцевий вираз для фарадеївського імпедансу в просторі зображень Лапласа ( $\bar{F}(s) = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt$ , де  $s = \sigma + j\omega$ ) для плоского електрода [2, 3]

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

де частинні похідні позначені як  $\partial_{x,u} = \frac{\partial u}{\partial x}$  та введені позначення:

$$G(k, s) = \frac{1}{m_c} \frac{th\sqrt{\tau_d(k+s)}}{\sqrt{\tau_d(k+s)}},$$

$$\partial_{\theta} V_1 = \Gamma \{ k_d \exp(-\gamma \theta_{st}/2) [\gamma \theta_{st}/2 - 1] + k_a \exp(\gamma \theta_{st}/2) c_{st}(0) [\gamma(1 - \theta_{st})/2 - 1] \},$$

$$\partial_c V_1 = \Gamma k_a (1 - \theta_{st}) \exp(\gamma \theta_{st}/2),$$

$$\partial_{\theta} V_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}),$$

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

При розрахунках ми знехтували опором електроліту і не враховували імпеданс подвійного шару. У цьому випадку імпеданс розглядуваної модельної системи дорівнює фарадеївському імпедансу,  $Z = Z_f$ . Саме фарадеївський імпеданс описує внутрішні властивості електрохімічної системи. Причиною появи у ній нестійкостей є негативні імпедансні характеристики фарадеївського процесу на поверхні електрода.

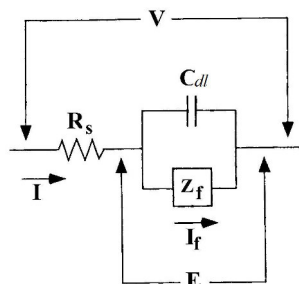
Припускаючи, що процес зарядки подвійного шару і фарадеївський процес можуть бути розділені, і ємність подвійного шару  $C_{dl}$  розміщується паралельно з фарадеївським імпедансом (рис. 1), міжфазний імпеданс можна записати як

$$Z_{int} = \left( \frac{1}{Z_f} + i\omega C_{dl} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Повний імпеданс комірки є сума послідовного опору  $R_s$  та міжфазного імпеданса  $Z_{int}$

$$Z = R_s + Z_{int}, \quad (13)$$

де  $R_s$  – сума опору електроліту і зовнішнього опору.



**Рис. 1.** Загальна схема електрохімічної комірки. Значення зовнішнього потенціалу  $V$  є фіксованим при потенціостатичних умовах експерименту

### Визначення біфуркаційних точок електрохімічної системи.

Необхідною умовою реалізації в електрохімічній системі біфуркації Хопфа (народження в системі періодичних коливань) є рівність нулю імпедансу системи при ненульовій частоті. Такою умовою для біфуркації сідло-вузол (народження в системі бістабільності) є рівність нулю поляризаційного опору. Останній, як відомо, дорівнює імпедансу системи при нульовій частоті.

Для визначення точок біфуркації Хопфа досліджували нулі імпедансу зі зміною потенціалу електрода. Нулі імпедансу знаходили відповідно до рівняння (14)

$$Z = R_s + Z_{int} = 0, \quad (14)$$

Для виконання умови (14) необхідно, щоб виконувалися умови (15)

$$\begin{cases} \text{Re}[Z] = 0 \\ \text{Im}[Z] = 0 \end{cases}. \quad (15)$$

Розв'язати систему рівнянь (15) можна лише чисельно.

Для визначення точок біфуркації сідло-вузол, чисельно досліджували розв'язок рівняння

$$R_s + Z_P = 0, \quad (16)$$

де поляризаційний опір електрохімічної системи дорівнює

$$Z_P = R_{ct} \left\{ \frac{\partial_{\theta} V_1 - \partial_{\theta} V_2 (1 + G_0 \partial_c V_1)}{\partial_{\theta} V_1} \right\}. \quad (17)$$

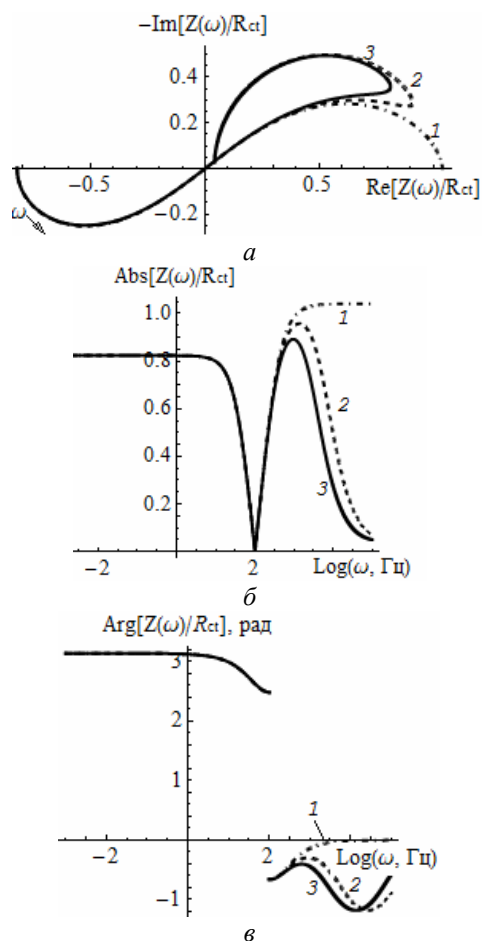
Перехід із простору Лапласа у простір Фур'є здійснювався заміною  $s = j\omega$ . Для модельних розрахунків були прийняті такі значення параметрів системи:  $\Gamma = 10^{-9}$  моль  $\text{см}^{-2}$ ;

$\gamma = 8$ ;  $\Gamma k_a = 0.1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\Gamma k_d = 10^{-5} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с}$ ;  
 $k_c = 10 \text{ с}^{-1}$ ;  $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $d = 10^{-3} \text{ см}$ ;  $\alpha = 0.5$ ;  
 $F = 96484 \text{ Кл/моль}$ ;  $R = 8.314 \text{ Дж /моль} \cdot \text{К}$ ;  
 $T = 300 \text{ К}$ ;  $b = 38.7 \text{ В}^{-1}$ ;  $k = 10 \text{ с}^{-1}$ ;  
 $c_0 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ ,  $R_s = 0.3 \text{ Ом см}^2$ .

Чисельні розрахунки були виконані з використанням математичного пакету Mathematica™.

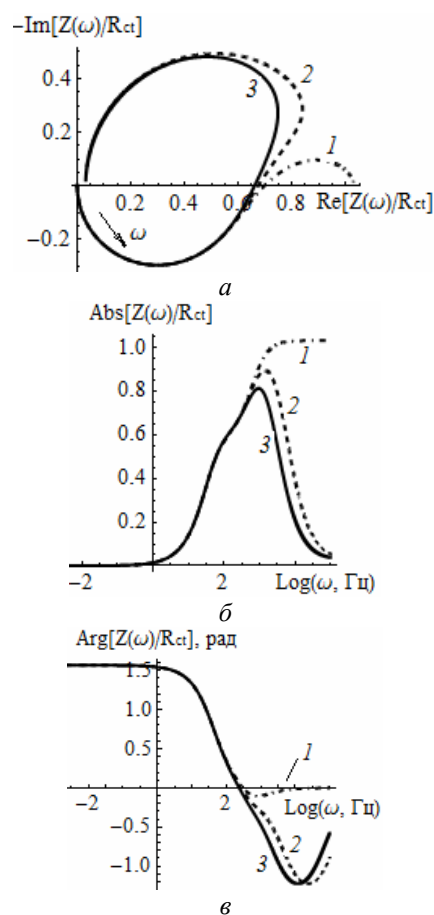
### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як показують проведені розрахунки, для вибраних значень параметрів у електрохімічній системі існують дві точки біфуркації Хопфа та дві точки біфуркації сідло-вузол, в яких стаціонарний стан втрачає стійкість і система переходить у коливальний та бістабільний режими.



**Рис. 2.** (а) Поведінка імпедансу системи в комплексній площині в точці біфуркації Хопфа  $H_1$  (табл. 1). Тут і на рис. 3: 1 –  $C_{dl} = 0$ ; 2 –  $C_{dl} = 25 \text{ мкФ см}^2$ ; 3 –  $C_{dl} = 50 \text{ мкФ см}^2$ . Залежність (б) модуля імпедансу та (в) фазового кута імпедансу від логарифма кутової частоти в цій біфуркаційній точці

Точки біфуркації Хопфа знаходяться в області негативного диференційного опору – на спадаючій гілці N-подібної стаціонарної поляризаційної  $j_{fsb}$ ,  $E_{st}$  кривої. Між ними знаходяться дві точки біфуркації сідло-вузол. Врахування ємності подвійного шару не веде до зміни положення точок біфуркації Хопфа (таблиця 1). На рис. 2 а представлені діаграми Найквіста в точці біфуркації Хопфа для повного імпедансу системи  $Z$  при різних значеннях ємності подвійного шару. Діаграми Бode представлені на рис. 2 б, в. Вплив параметра  $C_{dl}$  на імпеданс системи проявляється лише на частотах  $\omega > 1 \text{ кГц}$ , що є значно більшим за біфуркаційні частоти автоколивань системи. Те, що нестійкість стаціонарного стану не порушується при введенні в систему ємності, було показано і в роботі [18].



**Рис. 3.** (а) Поведінка імпедансу системи в комплексній площині в точці біфуркації сідло-вузол  $SN_1$  (таблиця 2). Залежність (б) модуля імпедансу та (в) фазового кута імпедансу від логарифма кутової частоти в цій біфуркаційній точці

Оскільки біфуркація сідло-вузол визначається за умови  $\omega = 0$ , то з рівняння (12) випливає, що параметр  $C_{dl}$  не впливає і на точки біфуркації сідло-вузол. Значення параметрів

електрохімічної системи в точках біфуркації сідло-вузол наведені у таблиці 2. Поведінка повного імпедансу системи у одній з них представлена на рис. 3.

**Таблиця 1.** Параметри електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа при зміні ємності подвійного шару

$C_{dl}$ , мкФ см <sup>-2</sup>	Точки біфуркації	$\omega_H$ , Гц	$\theta_H$	$i_{fst}$ , А см <sup>-2</sup>	$E_{st}$ , В
0	H <sub>1</sub>	100.874	0.591191	0.00703901	0.129856
	H <sub>2</sub>	90.7626	0.173918	0.00206998	0.129837
25	H <sub>1</sub>	100.871	0.591186	0.00703898	0.129856
	H <sub>2</sub>	90.7616	0.173918	0.00206998	0.129837
50	H <sub>1</sub>	100.868	0.591182	0.00703895	0.129856
	H <sub>2</sub>	90.7606	0.173918	0.00206999	0.129837

**Таблиця 2.** Параметри електрохімічної системи в точках біфуркації сідло-вузол

Точки біфуркації	$\theta_{SN}$	$i_{fst}$ , А см <sup>-2</sup>	$E_{st}$ , В
SN <sub>1</sub>	0.415206	0.00539246	0.134347
SN <sub>2</sub>	0.204172	0.00235051	0.128116

## ВИСНОВКИ

Таким чином, одержані результати вказують на те, що у модельній електрохімічній системі з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста області нестійкостей Хопфа та сідло-вузол не залежать від значення ємності подвійного шару. Вплив цього параметра на імпедансний спектр проявляється лише у високочастотній області, тому положення точок біфуркації Хопфа та сідло-вузол залишається незмінним. Це можна

пояснити, виходячи з того, що на стійкість електрохімічних систем впливають такі фактори, як нелінійна залежність швидкості перенесення заряду від прикладеного потенціалу, хімічні реакції, зовнішні компоненти комірки, а також масоперенесення до поверхні електрода. У високочастотній області вклад від масоперенесення електроактивних частинок зникає, оскільки, маючи відповідну масу, електроактивні частинки не встигають рухатися за швидко змінним полем і коливаються на місці.

## Ємність двойного электрического слоя и динамические неустойчивости

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 исследовано влияние емкости двойного электрического слоя на возникновение периодических осцилляций и бистабильности в модельной электрохимической системе с потенциалозависимой адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц и предшествующей химической реакцией в диффузионном слое Нернста на плоском электроде. Показано, что влияние рассматриваемого параметра является существенным лишь в высокочастотной области, поэтому его учет не ведет к изменению положения бифуркационных точек системы.

**Ключевые слова:** емкость, двойной слой, импеданс, осцилляции, бистабильность

## Capacitance of electrical double layer and dynamic instabilities

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*

*Based on impedance spectroscopy theory, the influence has been studied of electrical double layer capacitance on appearance of periodic oscillations and 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 planar electrode. It has been shown that the influence of the parameter in question is essential only in high-frequency range, that is why taking it into account does not change the position of the bifurcation points of the system.*

**Keywords:** capacitance, double layer, impedance, oscillations, bistability

### ЛІТЕРАТУРА

1. Дамаксин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – Москва: Высшая школа, 1975. – 416 с.
2. 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.
3. Потоцкая В.В., Гичан О.И., Омельчук А.А. Влияние кинетических параметров предшествующей химической реакции на возникновение неустойчивости в электрохимической системе с электрокаталитическим окислением // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 130–136.
4. 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.
5. Потоцкая В.В., Гичан О.И. Роль омических потерь в возникновении динамических неустойчивостей в модельной электрохимической системе с цилиндрическим электродом в потенциостатических условиях // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 11. – С. 1123–1134.
6. Гічан О.І. Бістабільні стани на зарядженій міжфазній межі // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 2. – С. 129–135.
7. 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.
8. 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.
9. Koper M.T.M. Non-linear phenomena in electrochemical systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – V. 94, N 10. – P. 1369–1378.
10. Berthier F., Diard J.-P., Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V. 44. – P. 2397–2404.
11. 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.
12. Sadkowski A. Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 485. – P. 119–128.
13. Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells I. theory // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. – 1960. – V. 79. – P. 1092–1100.
14. Wu S.L., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V. The influence of coupled faradaic and charging currents on impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 131. – P. 3–12.
15. Delahay P. Electrode processes without a priori separation of double-layer charging // *J. Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – P. 2373–2379.
16. Delahay P., Susbielle G.G. Double-layer impedance of electrodes with charge-transfer reaction // *J. Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – P. 3150–3157.
17. Delahay P., Holub K., Susbielle G.G., Tessari G. Double-layer perturbation without equilibrium between concentrations and potential // *J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 71. – P. 779–780.
18. Гохитейн А.Я. К теории автоколебаний в свободных от пассивации электрохимических системах с падающей характеристикой // Докл. Акад. Наук СССР. – 1961. – Т. 140. – С. 1114–1117.

REFERENCES

1. Damaskin B.B., Petrii O.A. *Introduction to Electrochemical Kinetics*. (Moscow: Visshaya shkola, 1975). [in Russian].
2. Pototskaya V.V., Gichan O.I., Dynamic instabilities of model electrochemical system with electrocatalytic oxidation and preceding chemical reaction. *Russ. J. Electrochem.* 2011. **47**(3): 336.
3. Pototskaya V.V., Gichan O.I., Omel'chuk A.A. Influence of kinetic parameters of a preceding chemical reaction on the instability appearance in the electrochemical system with electrocatalytic oxidation. *Dopov. NANU.* 2011. **2**: 130. [in Russian].
4. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Bulk concentration and dynamic stability of a model electrochemical system with a preceding chemical reaction. *Electrochim. Acta.* 2013. **112**: 957.
5. Pototskaya V.V., Gichan O.I. Role of ohmic losses in appearance of dynamic instabilities in model electrochemical system with cylindrical electrode under potentiostatic conditions. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**(11): 1009.
6. Gichan O.I. Bistable states at electrified interface. *Chem. Phys. Technol. Surface.* 2014. **5**(2): 129. [in Ukrainian].
7. Koper M.T.M., Sluyters J.H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions. *J. Electroanal. Chem.* 1994. **371**(1, 2): 149.
8. Koper M.T.M. Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* 1996. **409**(1, 2): 175.
9. Koper M.T.M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**(10): 1369.
10. Berthier F., Diard J.-P., Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance. *Electrochim. Acta.* 1999. **44**: 2397.
11. Naito M., Tanaka N., Okamoto H. General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems. *J. Chem. Phys.* 1999. **111**: 9908.
12. Sadkowski A. Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach. *J. Electroanal. Chem.* 1999. **485**: 119.
13. Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells I. theory. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1960. **79**: 1092.
14. Wu S.L., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V. The influence of coupled faradaic and charging currents on impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta.* 2014. **131**: 3.
15. Delahay P. Electrode processes without a priori separation of double-layer charging. *J. Phys. Chem.* 1966. **70**: 2373.
16. Delahay P., Susbielle G.G. Double-layer impedance of electrodes with charge-transfer reaction. *J. Phys. Chem.* 1966. **70**: 3150.
17. Delahay P., Holub K., Susbielle G.G., Tessari G. Double-layer perturbation without equilibrium between concentrations and potential. *J. Phys. Chem.* 1967. **71**: 779.
18. Gokhshtein A.Ya. On the theory of autooscillations in free of passivation electrochemical systems with descending characteristics. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1961. **140**: 1114. [in Russian].

Надійшла 12.03.2015, прийнята 25.09.2015