

Ю.Т. Никифорець, В.В. Нечипорук

ВИНИКНЕННЯ НЕСТІЙКОСТІ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ  
В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

Розглянута  $n$ -компонентна система, на робочому електроді якої протікає  $l$  гетерогенних процесів через  $m$  проміжних речовин. Для випадків різних режимів електролізу, коли існує один електроактивний компонент, розчин переміщується і встановлюється дифузійний шар постійної товщини  $L$ , одержано загальні умови появи нестійкості стаціонарних станів. Показано причини виникнення нестійкості в системах з адсорбцією та в системах з електрохімічним осадженням металів за умов сольової пасивації.

Хоча з термодинаміки досить мало відомо про те, як досягається рівновага і зовсім не відомо, як буде вести себе система, коли її постійно підтримувати далеко від рівноваги, більшість із досліджень поведінки фізико-хімічних систем базувалася на припущенні, що при накладанні на систему постійних зовнішніх сил досягається стаціонарний стан.

Такий підхід рівноважної термодинаміки давав невірну оцінку нерівноважності. Лише останні десятиріччя вивчення поведінки систем, далеких від рівноваги, набули широких масштабів і характеризувались систематичними дослідженнями, які привели до фундаментально нової точки зору. На сьогодні глобальна точка зору на поведінку віддалених від рівноваги нерівноважних систем полягає в тому, що переважають нерівноважності, де нестабільності відкривають шлях множинності стаціонарних станів, часовій і просторовій впорядкованості. Вивчення такої складної поведінки систем дозволяє виявити найбільш ефективні умови і режими проведення технологічних процесів.

Розглянемо  $n$ -компонентну систему, в якій один із компонентів приймає участь у  $l$  гетерогенних реакціях (хімічних і електрохімічних) за участю  $m$  проміжних речовин. Подібна задача для випадку, коли в системі існує один електроактивний компонент, що приймає участь в одній електрохімічній реакції, була розв'язана в роботі [1]. Встановимо загальні умови та механізм нестійкості стаціонарних станів системи і клас електрохімічних систем, в яких ці умови реалізуються. Для того щоб виключити вплив гідродинамічних збурень на поведінку системи, будемо вважати, що біля електрода в результаті вимушеної конвекції утворився нерухомий дифузійний шар. Малі флуктуації концентраційних змінних не приводять до порушення гідродинамічного режиму, що встановився в об'ємі розчину. Припускаємо, що границя розділу електрод—розчин є плоскою і параметри

системи залежать лише від відстані  $z$  від електрода.

Зміна концентрації компонентів системи з часом описується наступними рівняннями:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[ \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left( c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right];$$

$$\sum_i z_i c_i = 0, \quad i = 1, \dots, n$$

з граничними умовами:

$$c_i(L) = c_{i0}; \quad \phi(L) = \phi_0; \quad \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{v_i}{D_i},$$

де  $c_i$ ,  $z_i$ ,  $D_i$  — концентрація, зарядове число, коефіцієнт дифузії  $i$ -го компонента;  $L$  — товщина дифузійного шару;  $\phi$  — електричний потенціал;  $v_i$  — значення проекції потоку  $i$ -го компоненту на границі дифузійного і дифузного шарів, взятої з протилежним знаком.

У стаціонарному стані маємо:

$$\frac{\partial c_{is}}{\partial z} + \frac{z_i F}{RT} c_{is} \frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{v_{is}}{D_i}; \quad \sum_i z_i c_{is} = 0.$$

Запишемо лінеаризовану задачу для малих флуктуацій  $x_i$  від стаціонарних значень  $c_{is}$ :

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \left[ \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left( x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) \right];$$

$$\sum_i z_i x_i = 0; \quad x_i(L) = \delta \phi(L) = 0;$$

$$\left. \frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{z_i F}{RT} \left( x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) \right|_{z=0} = \frac{\delta v_i}{D_i},$$

де  $y$ ,  $\delta v_i$  — флуктуація градієнта потенціалу  $i$ -го потоку  $i$ -го компонента.

Розв'язок наведеної задачі шукаємо у вигляді  $x_i = u_i(z) e^{\lambda t}$ . При цьому маємо

$$\lambda x_i = D_i \left[ \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left( x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) \right]$$

з такими ж граничними умовами. Така модельна схема не розв'язується в загальному вигляді. Тому

розглянемо критичний стан системи, при якому відбувається зміна стійкості, тобто одне з власних значень  $\lambda$  стає рівним нулю. Розв'язуючи об'ємні рівняння з урахуванням граничних умов при  $z=0$ , знаходимо:

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{z_i F}{RT} \left( x_i \frac{\partial \phi_s}{\partial z} + c_{is} y \right) = \frac{1}{D_i} \sum_k v_i^k \delta w_k = \frac{\delta v_i}{D_i}, \quad (1)$$

$$\sum_i x_i = \left( \sum_i \frac{1}{D_i} \sum_k v_i^k \delta w_k \right) = \sum_i \frac{\delta v_i}{D_i} (z-1).$$

Для такої задачі визначаємо:

$$\sum z_i x_i = 0; \quad x_i(L) = \delta \phi(L) = 0. \quad (2)$$

З іншого боку, помноживши рівняння (1) на  $c_{is}$  і враховуючи, що в стаціонарі

$$\frac{z_i F}{RT} c_{is} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = \frac{v_{is}}{D_i} - \frac{\partial c_{is}}{\partial z},$$

одержимо

$$x_i = c_{is} \int_L^z \left[ \frac{1}{D_i} \left( \frac{\delta v_i}{c_{is}} - \frac{v_{is} x_i}{c_{is}^2} \right) - \frac{F}{RT} z_i y \right] dz.$$

Сумуючи вирази для  $x_i$  і використовуючи рівність (2), маємо

$$\sum_i \frac{\delta v_i}{D_i} (z-L) = \sum_i \frac{c_{is}}{D_i} \int_L^z \left( \frac{\delta v_i}{c_{is}} - \frac{v_{is} x_i}{c_{is}^2} \right) dz. \quad (3)$$

Якщо в системі є тільки один електроактивний компонент (точніше компонент, що приймає участь у процесах на поверхні електрода, то  $v_1 \neq 0$ ,  $v_{i \neq 1} = 0$ ) і з виразу (3), використовуючи умови стаціонарності, знаходимо:

$$x_1 = \frac{\delta v_1}{v_1} \frac{\partial c_{1s}}{\partial z} (z-L) = \frac{\delta v_1}{D_1} \frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}}{\sum_i z_i^2 c_{is}} (z-L).$$

Для  $z=0$  одержимо:

$$x_1(0) = - \frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}}{\sum_i z_i^2 c_{is}} \frac{L \delta v_1}{D_1}. \quad (4)$$

Якщо розглядати систему, де відбувається один сумарний електрохімічний процес, то  $V_1 = (v_1 I)/(nF)$  (катодний струм вважаємо позитивним). Використовуючи релаксаційні властивості подвійного шару, умови адсорбційної рівноваги та інші, струм у системі часто вдається представити як функцію двох змінних — концентрації електроактивного компонента в приелектродному просторі і потенціалу електрода  $I = I(c_1(0), E)$ . Враховуючи, що  $E$  і  $I$  пов'язані співвідношенням, що визначається властивостями зовнішнього ланцюга  $E = E_0 - R_{\text{ом}} I$ , де  $E_0$  — зовнішня прикладена

різниця потенціалів,  $R_{\text{ом}}$  — опір, знаходимо:

$$\delta I = \frac{\frac{\partial I}{\partial c_1(0)} \Big|_s}{1 + R_{\text{ом}} \frac{\partial I}{\partial E} \Big|_s} x_1(0).$$

Порівнюючи отримане співвідношення із виразом (4), бачимо, що критичні стани реалізуються при умові:

$$\frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}(0)}{\sum_i z_i^2 c_{is}(0)} \frac{L}{nFD} \frac{v_1 \frac{\partial I}{\partial c_1(0)} \Big|_s}{1 + R_{\text{ом}} \frac{\partial I}{\partial E} \Big|_s} x_1(0) = -1.$$

Нестійкий стаціонарний стан виникає в двох випадках. По-перше, коли

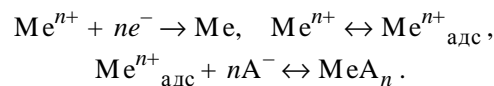
$$v_1 \frac{\partial I}{\partial c_1(0)} \Big|_s > 0, \quad 1 + R_{\text{ом}} \frac{\partial I}{\partial E} \Big|_s < 0.$$

Для цього необхідна наявність на вольт-амперній кривій падаючої ділянки,  $\partial I / \partial E < 0$ . Прикладом може бути система із аніона, що електровідновлюється і протийона, якщо концентрацією утвореного аніона можна знехтувати [2]. Крім того, існує велика кількість систем, в яких утворення падаючої ділянки обумовлено появою на електроді плівок. Якщо утворення плівки здійснюється при потенціалах, що близькі до рівноважного, то ступінь покриття електрода може бути виражена як функція від  $E$  і математично така система описується наведеними вище рівняннями.

Друга умова виникнення нестійкості має вигляд:

$$v_1 \frac{\partial I}{\partial c_1(0)} \Big|_s < 0, \quad 1 + R_{\text{ом}} \frac{\partial I}{\partial E} \Big|_{s>} > 0. \quad (5)$$

Умови нестійкості (5) реалізуються в деяких системах з адсорбцією. Розглянемо процеси електроосадження металів у випадку, коли основна реакція супроводжується утворенням на електродній поверхні сольових або оксидних плівок. Послідовність стадій у такій системі можна описати, наприклад, схемою:



У випадку зворотності другої і третьої стадій концентрація солі на поверхні  $C_{\text{MeA}_n}$  визначається концентраціями йонів у поверхні електрода за рівнянням:

$$C_{\text{MeA}_n} = k c_1 c_2^n,$$

де  $k$  — константа рівноваги;  $c_1$  — концентрація

йонів металу;  $c_2$  — концентрація аніонів.

Використовуючи умову електронейтральності, ступінь покриття електрода сольовою плівкою можемо записати у вигляді:

$$\theta = k \frac{n^n c_1^{n+1}}{\Gamma_\infty}.$$

У такій системі струм залежить від ступеня заповнення електрода, тобто  $I = c_1 f(\theta, E)$ , або  $I = c_1 f(k \frac{n^n c_1^{n+1}}{\Gamma_\infty}, E)$ .

Як правило, утворення сольових плівок приводить до гальмування електродного процесу, так

що  $\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\Gamma_\infty}{kn^n(n+1)} c_1^{-n} \frac{\partial f}{\partial c_1} < 0$ . Видно, що в такій

системі  $\partial f / \partial c_1 < 0$  і умова (5) виконується. Часто залежність  $f(\theta, E)$  представляється у вигляді  $f(\theta, E) = \varphi(E) \exp(-s\theta)$ , де  $s$  — константа. Тоді підставляючи останній вираз в умову (5), маємо:

$$1 - s \frac{kn^n(n+1)}{\Gamma_\infty} c_1^{n+1} < 0.$$

Якщо  $f(\theta, E) = \varphi(E)(1-\theta)$ , то умова нестійкості приймає вигляд:

$$1 - \frac{kn^n(n+2)}{\Gamma_\infty} c_1^{n+1} < 0.$$

Імовірність виникнення нестійкості збільшується з ростом заряду і концентрації йонів, що розраджаються, параметра  $s$  і константи рівноваги.

Така схема придатна, наприклад, для описання виникнення нестійкості при електроосажденні кадмію і цинку із ціаністих і сульфатних електролітів, де автоколювання спостерігалися на горизонтальних ділянках поляризаційних кривих [3].

Проведемо аналіз даної системи, коли на поверхні електрода, окрім електрохімічних процесів, протікають інші гетерогенні перетворення з участю проміжних речовин, в чисто потенціостатичних умовах. Тоді  $v_i = \sum_{k=1}^l (v_i^k) w_k$  — об'єднаний потік  $i$ -го компонента, пов'язаний з гетерогенними процесами на поверхні електрода з урахуванням прийнятого знаку;  $l$  — кількість гетерогенних процесів на електроді;  $w_k$  — швидкість  $k$ -го гетерогенного процесу (хімічного чи електрохімічного);  $v_i^k$  — стехіометричний коефіцієнт  $i$ -го компонента в  $k$ -му процесі, взятий зі знаком “+” для вихідної речовини і “-” — для продуктів реакції.

Загальна схема процесів може бути представ-

лена виразом:

$$v_i^k A_1 \rightarrow \mu_k e^- + \sum_{i=1}^m \eta_i^k X_i, \quad k = 1, \dots, l,$$

де  $A_1, X_i$  — електроактивний йон та  $i$ -та проміжна сполука ( $i = 1, \dots, m$ );  $\eta_i^k$  — стехіометричні коефіцієнти  $X_i$  в  $k$ -му процесі, взяті із знаком “+” для продуктів реакції і “-” — для вихідних речовин;  $\mu_k$  — кількість електронів, які утворюються в  $k$ -му електрохімічному процесі, причому  $\mu_k > 0$  для анодної реакції,  $\mu_k < 0$  — для катодної,  $\mu_k = 0$  — для неелектрохімічного процесу.

Рівняння кінетики поверхневих реакцій з участю проміжних речовин:

$$\frac{d\theta_j}{dt} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k w_k(c_1(0), E, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m), \quad j = 1, \dots, m.$$

Лінеаризована система для малих відхилень  $\theta_{i0}$  від стаціонарних значень  $\Theta_{is}$  має вигляд:

$$\frac{d\theta_j}{dt} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s \theta_i + \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s x_{10}(0) \right], \quad j = 1, \dots, m.$$

Розв'язок наведеної задачі шукаємо у вигляді нормальних мод  $\theta_i = \theta_{i0} e^{\lambda t}$ . При цьому маємо:

$$\lambda \theta_{i0} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s \theta_{i0} + \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s x_{10}(0) \right], \quad (6)$$

$$i = 1, \dots, m,$$

де  $x_{10}(0) = u_1(z=0)$  (див. вище).

В точках дійсної біфуркації ( $\lambda=0$ ) із рівняння (4) отримуємо:

$$x_{10}(0) = - \frac{\sum_{j=1}^m z_j^2 c_{js} \frac{L}{D_1} \sum_{k=1}^l v_1^k \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s \theta_{i0} \right]}{1 + \sum_{i=1}^m z_i^2 c_{is} \frac{L}{D_1} \sum_{k=1}^l v_1^k \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s}, \quad (7)$$

а комбінування виразів (6) і (7) дає наступну систему із  $m$  однорідних рівнянь для знаходження  $m$  коефіцієнтів  $\theta_{i0}$ :

$$\sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left( \frac{\partial w_k}{\partial \Theta_i} \Big|_s - \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s \frac{K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial \Theta_i} \Big|_s}{1 + K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial c_1(0)} \Big|_s} \right) \theta_{i0} = 0, \quad j = 1, \dots, m,$$

$$\text{де } K = \frac{\sum_{j \neq 1} z_j^2 c_{js}}{\sum_i z_i^2 c_{is}} \frac{L}{D_1} > 0.$$

Як відомо, необхідною умовою для існування ненульових (нетривіальних) розв'язків цієї системи є рівність нулю її визначника. Тому умова виникнення нестійкості в системі має вигляд:

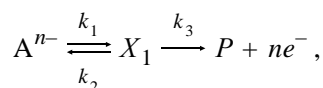
$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mm} \end{vmatrix} = 0,$$

де коефіцієнти знаходяться із співвідношень:

$$a_{ji} = \sum_{k=1}^l \eta_j^k \left( \frac{\partial w_k}{\partial \theta_i} \Big|_s - \frac{\partial w_k}{\partial c_1(0)} \Big|_s \cdot \frac{K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial \theta_i} \Big|_s}{1 + K \sum_{p=1}^l v_1^p \frac{\partial w_p}{\partial c_1(0)} \Big|_s} \right),$$

$$j, i = 1, \dots, m.$$

Щоб зрозуміти роль адсорбційних процесів у виникненні нестійкості, розглянемо найпростішу систему з адсорбцією (один проміжний продукт і всі кінетичні рівняння є лінійними), яка описується наступною схемою:



де  $w_1 = k_1 c_1(0)(1 - \theta_1)f(\theta_1)$ ,  $w_2 = k_2 \theta_1 g(\theta_1)$ ,  $w_3 = k_3 \theta_1$ .

Для кінетики адсорбції Ленгмюра  $f(\theta_1) = g(\theta_1) = 1$  (А). Різні відхилення від кінетики адсорбції Ленгмюра будемо описувати, згідно з [4, 5], різними функціональними залежностями констант адсорбції і десорбції від  $\theta_1$ . Адсорбат—адсорбат-взаємодія може бути врахована залежностями вигляду  $f(\theta_1) = \exp(\alpha_1 \theta_1)$  і  $g(\theta_1) = \exp(-\alpha_2 \theta_1)$ , де  $\alpha_1, \alpha_2 > 0$  для адсорбат—адсорбат-взаємодії притягання і  $\alpha_1, \alpha_2 < 0$  — для відштовхування (Б).

Якщо адсорбція потребує  $m$  сусідніх вакантних місць, то  $f(\theta_1) = (1 - \theta_1)^m$  при умові, що ці місця розподілені довільно (В). Для випадку, коли одночасно адсорбція потребує  $m$  сусідніх місць та існує значна адсорбат—адсорбат-взаємодія, маємо:  $f(\theta_1) = \exp(\alpha_1 \theta_1)(1 - \theta_1)^m$  і  $g(\theta_1) = \exp(-\alpha_2 \theta_1)$  (Г).

При умовах А, Б у системі нестійкість не виникає і маємо один стаціонарний стан. Нестійкість і множинність стаціонарних станів виникає у випадках В і Г. Ці результати повністю узгоджуються з аналізом даної системи в наближенні лінійного розподілу концентрацій в межах дифузійного шару [6, 7], яке може бути використане для вивчення впливу кінетики процесів на виникнення нестійкості.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние кинетики и условий проведения гетерогенных процессов на устойчивость стационарных состояний и их множественность в электрохимических системах. Получены общие условия появления неустойчивости и возможности образования временных диссипативных структур.

**SUMMARY.** An influence of kinetics and conditions of carrying out of the heterogeneous processes on instability of steady states and their multiplicity in electrochemical systems have been investigated. The general conditions for appearance of instability and possibilities of temporal structures forming are obtained.

1. Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 8. -С. 836—839.
2. Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л. // Там же. -1990. -**56**, № 3. -С. 245—249.
3. Вишомирскис Р.М., Шивицкис Ю.П. // Электрохимия. -1965. -**1**, № 7. -С. 864—867.
4. Talbot J.B., Oriani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**. -P. 1277—1284.
5. Kevrikidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surface Sci. -1984. -**137**. -P. 151—166.
6. Нечипорук В.В., Берладин И.В., Ткачук М.М. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 52—60.
7. Griffin G.L. // J. Electrochem. Soc. -1984. -**131**, № 1. -P. 18—21.