

УДК 544[3.032.1 + 636/638]

О.А. Боштан, В.Д. Юзькова, М.М. Ткачук, В.В. Ткач

**ЗАГАЛЬНІ ПРИЧИНИ ВИНИКНЕННЯ КОЛИВАНЬ
У ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ В УМОВАХ ПАСИВАЦІЇ**

Досліджено умови виникнення автоколивань через біфуркацію Хопфа в електрохімічній комірці n -компонентний рідкий електроліт — твердий електрод (катод), на якому відбувається l гетерогенних процесів за участю m проміжних речовин, що можуть пасивувати поверхню. Задача вирішена для одномірного випадку з паралельними плоскими електродами в умовах активного перемішування електроліту, коли коефіцієнти дифузії компонентів системи не суттєво відрізняються один від одного, внаслідок чого товщина нерухомого подвійного електричного шару (ПЕШ) δ для всіх йонів однакова. З'ясовано, що причиною виникнення осциляцій у системі можуть бути: автокаталітичні процеси; реакції активно-пасивного переходу; наявність значних міграційних потоків йонів, що приймають участь у реакції.

Нестійкості, що ведуть до багатогранної динамічної стаціонарної поведінки електрохімічних систем у вигляді множинності стаціонарних станів, коливань струму в потенціостатичному чи потенціалу V у гальваностатичному режимі спостерігаються в електрохімічних системах із розчиненням металів, їх осадженням та електрокаталітичними процесами [1—12]. Нами здійснюється спроба дослідити роль гетерогенних реакцій на електроді і транспортних процесів у розчині при виникненні нелінійних автоколивань у системах із катодним відновленням металів.

Розглянемо n -компонентну систему, на катоді якої відбуваються l електрохімічних процесів за участю m проміжних речовин.

Щоб виключити вплив гідродинамічних збурень на поведінку системи, будемо вважати, що поблизу електрода в результаті вимушеної конвекції утворився нерухомий дифузійний шар товщиною δ . Припустимо, що границя розділу електрод — розчин є плоскою і параметри системи залежать тільки від відстані z до електрода. Вказані припущення дозволяють розбити розчин на частини: об'єм розчину, де відбувається активна штучна конвекція (концентрацію та потенціал можна вважати сталими) і нерухому частину (надалі нерухому частину за способом математичного опису будемо ділити на дифузійну та дифузну).

Точний підхід до описання електрохімічних систем полягає у використанні рівняння Пуассона до всього нерухомого шару поблизу електрода [13]:

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

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i c_i, \quad (A)$$

з граничними умовами:

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

$$= \frac{1}{D_i} \sum_{k=1}^i (\eta_{i,k}) w_k = \frac{v_i}{D_i}.$$

Далі наводимо математичну модель для випадку поділу нерухомого шару на дифузійну та дифузну частини.

Дифузійна частина розчину. Дифузійний шар будемо описувати рівняннями матеріального балансу з урахуванням дифузії та міграції з використанням умови електронейтральності:

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

$$\sum_i z_i c_i = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (B)$$

Граничні умови при цьому будуть:

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

$$= -\frac{1}{D_i} \sum_{k=1}^i (\eta_{i,k}) w_k = -\frac{v_i}{D_i},$$

де c, z, D_i — концентрація, зарядове число, ко-

ефіцієнт дифузії i -го компонента; ϕ — потенціал; w_k — швидкість k -го гетерогенного (електро)хімічного процесу; $\eta_{i,k}$ — стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в k -му процесі, взятий із додатнім знаком для продуктів реакції і з від'ємним для реагентів; $v_i = \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k$ — об'єднаний потік i -го компонента, зв'язаний з гетерогенними процесами на поверхні електрода; l — кількість гетерогенних процесів на електроді.

Дифузійна частина розчину. В цій частині розчину умова електронейтральності порушується і замінюється більш загальним рівнянням Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i c_i.$$

Враховуючи теорію Штерна та Гуї-Чапмена, рівняння матеріального балансу можна замінити рівняннями розподілу Больцмана:

$$c_i(x) = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} [\phi(x) - \phi_0]\right). \quad (B)$$

Математичний апарат для дослідження умов виникнення нестійкості та автоколивних явищ розроблений для системи звичайних автономних диференціальних рівнянь (СЗДР) [14, 15]:

$$\frac{dX_i}{dt} = F_i(X_1, X_2, \dots, X_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (a)$$

Тому, використовуючи деякі спрощення, рівняння у частинних похідних намагаються звести до системи звичайних диференціальних рівнянь. Про відповідні гіпотези та спрощення буде вказано нижче.

Основою математичного аналізу коливних процесів і нестійкості стаціонарних станів є теорія стійкості розв'язків диференціальних рівнянь, зокрема лінійна теорія стійкості та біфуркаційний аналіз. Паралельно із системою (а) розглядається лінеаризована система в околі стаціонарного стану:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_k a_{ik} x_k, \quad i, k = 1, \dots, n, \quad (б)$$

де x_k — збурення змінних величин системи від їх стаціонарного стану X_{ks} ; $x_k = X_k - X_{ks}$; $a_{ik} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial X_k} \right|_s$ — елементи матриці Якобі системи (а), обчислені в стаціонарному стані. Лінійна система диференціальних рівнянь (б) завжди допускає розв'язки у вигляді нормальних мод: $x_k = x_{k0} \exp(\lambda t)$. Підставляючи ці вирази у рівняння (б), отримуємо однорідну систему рівнянь відносно коефіцієн-

тів x_{k0} . Ненульові розв'язки цієї системи існують при умові:

$$\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = \sum_{j=0}^n b_j \lambda^j = 0, \quad (B)$$

$$b_n = 1.$$

Вираз (в) відомий як характеристичне рівняння.

Зміна характеру стійкості стаціонарних розв'язків СЗДР (а) відбувається лише тоді, коли одне із власних значень матриці Якобі переходить із від'ємної комплексної площини у додатню. При цьому розрізняють два випадки [15].

1. Перехід дійсного власного значення через нуль — дійсна біфуркація. Критичні (біфуркаційні) значення параметрів системи, які відповідають цій біфуркації, розділяються на точки повороту та точки розгалуження. При цьому переході виникає або зникає пара стаціонарних розв'язків а ті, які були, можуть змінювати свій характер — стійкі розв'язки можуть стати нестійкими чи навпаки. Умова виникнення дійсної біфуркації — рівність нулю якобіану (вільного члена характеристичного рівняння), обчисленого у стаціонарному стані $b_0 = \det J|_s = 0$. Остання рівність суперечить основній умові теореми про неявні функції і виконується лише для нелінійної СЗДР.

2. Якщо пара комплексно-спряжених власних значень перетинає уявну вісь (комплексна біфуркація), кількість стаціонарних станів не змінюється (матриця Якобі залишається не виродженою), проте характер стаціонарних розв'язків може змінитися: стійкий стан може стати нестійким та навпаки, і виконується теорема Хопфа, що гарантує існування періодичних розв'язків. Умова біфуркації Хопфа для біваріантної системи:

$$b_1 = \text{Tr} J|_s = a_{11} + a_{22} = 0, \quad b_0 = \det J|_s = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} > 0;$$

для триваріантної системи:

$$b_0 = b_1 b_2, \quad b_2 > 0,$$

$$-b_2^2 b_1^2 + 4b_2^3 b_0 + 4b_1^3 - 18b_1 b_2 b_3 + 27b_0^2 > 0,$$

де $b_2 = \text{Tr} J|_s$

У загальному випадку в точках біфуркації Хопфа виконуються наступні співвідношення: $b_{n-1} - \omega p_{n-2} = 0$, $b_{n-1} - \omega p_{n-3} = 0$, де коефіцієнти p_{n-2} і p_{n-3} обчислюються згідно з рекурентними формулами: $p_{-1} = 0$, $p_0 = 1$, $p_k = a_k - \omega p_{k-2}$, $k = 1, 2, \dots, n-2$. Вищевказані співвідношення, разом із умовами стаціонарності $F_i(X_1, X_2, \dots, X_n) = 0$, дозволяють знай-

ти $n+2$ невідомих $x_{1s}, x_{2s}, \dots, x_{ns}, \omega_0, \alpha$ (α — критичне значення параметра системи, ω_0 — квадрат уявної частини комплексного власного значення матриці Якобі), що і відповідають точці комплексної біфуркації.

Розглянемо наближення лінійності концентрації від відстані в межах нерухомого шару і його описання з допомогою СЗДР. Вважаючи, що у дифузійному шарі постійної товщини має місце лінійний розподіл концентрації, загальні рівняння (а) можна звести до СЗДР. При цьому отримаємо:

$$\frac{dc_{i0}}{dt} = \frac{2}{\delta_i} \left(np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} - np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} \right) = H_i(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m, c_{10}, c_{20}, \dots, c_{n0}), \quad (1)$$

де $np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0}$ та $np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i}$ — проекції потоку i -го компонента біля поверхні електрода і на межі дифузійний шар—об'єм відповідно; θ_j — поверхнева концентрація j -ї проміжної сполуки; c_{i0} — концентрація i -го компонента біля поверхні електрода.

Щоб знайти проекцію потоку поблизу поверхні електрода, зупинимось на умовах, що характеризують межу $x=0$. Реагуючі йони безпосередньо прилягають до електрода і знаходяться у так званому щільному шарі. Центр i -го йона віддалений від поверхні на відстань його радіуса d_i . Для простоти введемо середній радіус для усіх йонів як товщину щільного шару. Зміна в часі поверхневої концентрації i -го компонента має бути скомпенсована так званою поверхневою дивергенцією, що визначається як скалярний добуток нормального до поверхні розриву орту і різниці векторів потоку справа та зліва від площини розриву. Таким чином, рівняння балансу запишеться у вигляді:

$$\frac{dc_i^s}{dt} = -np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} + \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k,$$

де c_i^s — поверхнева концентрація i -го компонента. Між величинами поверхневої c_i^s та об'ємної c_{i0} концентрацій у точці $x=0$ легко знайти зв'язок. Дійсно, якщо площа електрода S , то об'єм V щільного шару для даного типу йонів становить $2d_i S$, тому $c_{i0} 2d_i S = c_i^s S$ або $c_{i0} = c_i^s / 2d_i$. При цьому граничні умови для системи рівнянь, що описують процеси в електрохімічній системі, в точці $x=0$ мають вигляд:

$$2d_i \frac{dc_{i0}}{dt} = -np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} + \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k.$$

Якщо знехтувати розмірами йонів, то дана умова запишеться як

$$np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} = \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k. \quad (2)$$

З іншого боку, проекція потоку є сумою проекцій дифузійного та міграційного потоків, зокрема у точках $x=\delta_i$ маємо:

$$\begin{aligned} np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} &= \left(np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} + np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \right) \Big|_{x=0}, \\ np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} &= \left(np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} + np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \right) \Big|_{x=\delta_i}. \end{aligned} \quad (3)$$

Враховуючи закон Фіка та умову лінійності концентрації у межах нерухомого шару, отримуємо вираз для проекції дифузійного потоку i -го компонента:

$$\begin{aligned} np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} &= np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} = \\ &= -\frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}). \end{aligned}$$

При наявності надлишку індиферентного електроліта у результаті знехтувано малою величиною $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, тому міграційну складову йонів електроактивних компонентів можна не враховувати:

$$np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} = -\frac{D_i z_i F}{RT} c_{ib} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=\delta_i} = 0.$$

Паралельно розглянемо інше наближення, яке враховує міграційний потік як складову струму в системі:

$$np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} = -\frac{D_i z_i F}{RT} c_{ib} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=\delta_i} = \frac{t_i i}{z_i F}, \quad \sum_i t_i = 1.$$

Обидва припущення є крайніми випадками, перше з яких означає, що парціальний струм i_i по даному i -му йону переноситься лише за рахунок дифузійного потоку йонів (виконується при надлишку індиферентного електроліта для інших йонів), друге — за рахунок міграційного потоку. Це тотожно виконанню в електрохімічній системі закону Ома, що вказує на пряму пропорційність між густиною струму та градієнтом електростатичного потенціалу. Він, очевидно, має місце лише за відсутності концентраційних градієнтів. Чим більші градієнти концентрації в системі, тим значніше відрізняється від прямої пропорційності залежність між густиною струму та градієнтом потенціалу. В дійсності густина парціального струму i -го йона визначається як $i_i = z_i F J_i$ (J_i — потік i -го компонента, що обумовлений міграційним,

дифузійним та конвективним переносом), а загальна густина струму є сумою парціальних струмів: $i = F \sum_k z_k J_k$.

Зупинимось на інших можливостях опису міграційної складової потоку. У випадку лінійного розподілу концентрації рівняння Пуассона дає можливість знайти градієнт потенціалу у вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} &= \frac{\partial \varphi}{\partial x}(0) - \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n z_i \int_0^x c_i(x) dx = \\ &= \frac{\partial \varphi}{\partial x}(0) - \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n z_i \int_0^x \left[\frac{c_{ib} - c_{i0}}{\delta_i} \cdot x + c_{i0} \right] dx = \\ &= \frac{\partial \varphi}{\partial x}(0) - \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n z_i \left[\frac{c_{ib} - c_{i0}}{\delta_i} \cdot \frac{x^2}{2} + c_{i0} x \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Однак значення градієнта потенціалу, а разом із ним міграційного потоку у точці $x = \delta$, залишається невизначеним, оскільки невідоме значення $\frac{\partial \varphi}{\partial x}(0)$. Використовуючи рівняння (2) і (3), можна знайти міграційний потік у точці $x=0$, а отже і $\frac{\partial \varphi}{\partial x}(0)$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}(0) = - \frac{RT}{z_i c_{i0} D_i F} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right]. \quad (5)$$

З рівнянь (4) та (5) отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial x}(\delta) &= - \frac{RT}{z_i c_{i0} D_i F} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right] - \\ &\quad - \frac{F}{\varepsilon} \frac{\delta}{2} \sum_{j=1}^n z_j (c_{jb} + c_{j0}). \end{aligned}$$

Звідси

$$\begin{aligned} np \vec{J}_{mig \rightarrow}^i |_{x=\delta_i} &= \frac{c_{ib}}{c_{i0}} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right] + \\ &\quad + \frac{z_i D_i c_{ib}}{RT} \frac{F^2}{\varepsilon} \frac{\delta}{2} \sum_{j=1}^n z_j (c_{jb} + c_{j0}). \end{aligned} \quad (6)$$

Зазначимо, що припущення про лінійність концентраційного профілю у всьому нерухомому шарі, яке дало можливість звести систему до звичайних диференціальних рівнянь, розумно було інтерпретувати до випадку, коли ПЕШ складається лише із щільного шару, тобто у розчині немає просторового поділу зарядів.

Швидкості електрохімічних процесів можна представити у вигляді добутку степеневі та по-

казникової функції, де показникова складова має вигляд $\exp\left\{ \pm (E - \varphi) \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\}$ (знак “+” відповідає анодному, а “-” — катодному процесу). У випадку неелектрохімічного гетерогенного процесу показникова складова зникає, а швидкість електродного процесу стає функцією ступеня концентрацій.

Якщо врахувати, що ПЕШ складається із щільної та дифузної частини, то, використовуючи теорію Штерна і Гуї-Чепмена, в цьому випадку можна отримати спрощений математичний опис системи у вигляді СЗДР. Рівняння мають вигляд попередніх, але тепер концентрація c_{i0} означає концентрацію i -го йона на межі дифузного та дифузійного шару, а швидкості гетерогенних процесів є функціями ступенів концентрацій у щільному шарі. Концентрація йонів у щільному шарі (на межі електрод—розчин) c_i' зв'язана з їх концентраціями c_{i0} розподілом Больцмана:

$$c_i' = c_{i0} \exp\left\{ - \frac{z_i F}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right\}.$$

Вивід динамічних рівнянь аналогічний попередньому, оскільки, враховуючи малу товщину дифузного шару порівняно із дифузійним, рівняння (2) можна використовувати як характеристику потоку на межі дифузного та дифузійного шарів.

На основі вищевказаного і рівняння (1) можна записати:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{i0}}{dt} &= \frac{2}{\delta_i} \left(np \vec{J}^i \vec{OX} |_{x=0} - np \vec{J}^i \vec{OX} |_{x=\delta_i} \right) = \\ &= \frac{2}{\delta_i} \left(\sum_k \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) \right); \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\frac{dc_{i0}}{dt} = \frac{2}{\delta_i} \left(\sum_k \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) - \frac{t_i^i}{z_i F} \right); \quad (4б)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{i0}}{dt} &= \frac{2}{\delta_i} \left(\sum_k \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) - \frac{c_{ib}}{c_{i0}} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) \right] - \frac{z_i D_i c_{ib}}{RT} \frac{F^2}{\varepsilon} \sum_{j=1}^n z_j \left[\frac{c_{jb} - c_{j0}}{2} \delta_j \right] \right) \end{aligned} \quad (4в)$$

$$i = 1, \dots, n.$$

Нагадаємо, що останнє рівняння характеризує два випадки — кількісну характеристику міграційного потоку, виходячи з лінійного розподілу концентрації у всьому нерухомому шарі, і таку ж залежність від відстані в межах дифузійного шару.

Зміна поверхневої концентрації проміжних речовин описується так:

$$\beta_j \frac{d\theta_j}{dt} = \sum_k \gamma_{j,k} w_k = G_j(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m, c_{10}, c_{20}, \dots, c_{n0}), \quad (5)$$

де w_k — швидкість k -го гетерогенного процесу на поверхні електрода; $\gamma_{j,k}$ — стехіометричний коефіцієнт j -го компонента у k -тій реакції, взятий додатним для реагентів та від'ємним для продуктів реакції. Для випадку лінійного розподілу концентрації тільки в межах дифузійного шару у виразі всіх швидкостей (електро)хімічних гетерогенних процесів входять концентрації йонів у щільному шарі.

Потенціал на межі ПЕШ можна розглядати як незалежну змінну, розбиваючи електрохімічну систему на два диполя і враховуючи властивості зовнішнього електричного кола, або виразити потенціал, користуючись його лінійною залежністю у щільному шарі.

Перший випадок описує закон збереження заряду і показує зміну потенціалу як різницю струму системи та фарадеївського струму. Дійсно, розглядаючи випадок, коли поділ зарядів існує лише в межах щільного шару, запишемо баланс заряду для одновимірної системи: $\frac{dq}{Sdt} = i_F - i$, де i_F та i — відповідно густина струму, що викликана протіканням електрохімічних перетворень на межі електрод—розчин (фарадеївський струм) та густина струму, що протікає через металічний провідник чи електроліт; dq — приріст заряду в ПЕШ, викликаний неспівпадінням фарадеївського струму та струму системи, який іде на перебудову ПЕШ (струм зміщення).

З урахуванням вибраного напрямку вираз для фарадеївського струму можна записати так:

$$i_F = F \sum_{k=1}^l \mu_k w_k,$$

де μ_k — кількість електронів, що беруть участь у k -му процесі, взята додатною для анодних процесів і від'ємною для катодних, та дорівнює нулю для неелектрохімічних процесів.

Для знаходження густини струму в системі використовуємо поділ системи на два диполі, тоді

$$i = \frac{E_0 - E}{SR}.$$

Струм зміщення йде на перебудову (перезарядку чи дозарядку) ПЕШ, тому, використовуючи диференціальну ємність ПЕШ, маємо:

$$\begin{aligned} \frac{dq}{Sdt} &= \frac{1}{S} \frac{dq}{d(\varphi_0 - E)} \frac{d(\varphi_0 - E)}{dt} = \frac{C_d}{S} \frac{d(\varphi_0 - E)}{dt} = \\ &= F \sum_{k=1}^l \mu_k w_k - \frac{V - E}{SR}. \end{aligned}$$

Вище було зазначено, що експоненціальна складова у виразі для швидкості електрохімічного процесу має вигляд:

$$\exp\left\{ \pm (E - \varphi') \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\} = \exp\left\{ \pm (E - \varphi_0) \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\}.$$

Однак у баланс заряду входить не тільки різниця потенціалів на межі фаз електрод—розчин, але й потенціал електрода, тому виникає проблема опису додаткової змінної у часі.

Якщо зміну в часі стрибка потенціалу в дифузійному шарі вважають постійною, то часову зміну потенціалу електрода виражають так:

$$\frac{C_d}{S} \frac{dE}{dt} = \frac{V - E}{SR} - F \sum_{k=1}^l \mu_k w_k, \quad (6)$$

де в експоненціальних виразах для швидкостей процесів замість різниці потенціалів фігурує потенціал електрода E : $\exp\left\{ \pm E \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\}$.

Звернемо увагу на те, що виконання рівності $\frac{\varphi_0 - E}{d} = \frac{\partial \Psi_0}{\partial x}$ не є обов'язковим, оскільки на межі електрод—розчин градієнт потенціалу може мати розрив першого роду (зміну функціональної залежності). Якщо допустити виконання цієї рівності, то рівняння для часової зміни концентрацій компонентів не будуть містити різниці потенціалів (що наводить на думку про відпадання необхідності введення додаткової змінної у систему рівнянь), однак у швидкість електрохімічного процесу буде входити вираз

$$\begin{aligned} \exp\left\{ \pm (E - \varphi_0) \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\} &= \exp\left\{ \pm d \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\} = \\ &= \exp\left\{ \pm d \frac{\alpha n_i}{c_{i0} z_i D_i} \left[\sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right] \right\}, \end{aligned}$$

який буде сам по собі визначатися через швидкості електрохімічних процесів. Тобто такий спосіб веде до невизначеності, і ми обмежимося використанням виразу (6).

Можна показати, що додатне значення одного із головних діагональних елементів матриці Якобі є передумовою виникнення біфуркації Хоп-

фа для довільного n (для біваріантної системи ця умова є необхідною).

Іншими словами, коливання виникають, якщо хоч для одного значення i чи j виконується рівняння:

$$\frac{\partial H_i}{\partial c_{i0}} = \sum_k \eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} - \frac{D_i}{\delta_i} > 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial c_{i0}} = \sum_k \eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} - \frac{D_i}{\delta_i} - \frac{t_i}{z_i F} \frac{\partial i}{\partial c_{i0}} > 0 \right),$$

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

Для цього потрібно, щоб додатним був хоча б один із наступних доданків:

$$\eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} > 0, \quad \gamma_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial \theta_j} > 0, \quad -\frac{t_i}{z_i F} \frac{\partial i}{\partial c_{i0}} > 0.$$

Головний діагональний елемент виразу (6)

$$-\frac{1}{C_d R} - \frac{F^2}{RT} \sum_{k=1}^l |\mu_k| \alpha_k n_k w_k < 0$$

завжди негативний, тобто всі наведені наближення наводять на думку, що взаємозалежність процесів зарядки та перезарядки ПЕШ разом зі швидкостями електрохімічних процесів не приводять до виникнення осциляцій. Це має місце в електрохімічних системах, де осциляторна поведінка спостерігається як в гальваностатичному, так і у потенціостатичному режимах, крім того, якби даний механізм призводив до осциляцій, то вони б проявлялися у системах без пасивації.

Перші два доданки є додатними лише для автокаталітичних процесів і для поверхневих реакцій, енергія активації яких залежить від ступеня заповнення (поверхневої концентрації). Що стосується третього доданку, який вказує на роль міграції у процесах структурування, то в результаті спрощеного описання міграційного переносу аналіз даного члену не дає корисної інформації стосовно реального впливу міграційних процесів на поведінку систем.

Якщо брати до уваги опис міграційного потоку, виходячи із рівняння Пуассона, то для обох вище проаналізованих випадків причиною осциляцій може бути і міграційна складова потоку. Наприклад, для лінійного розподілу концентрації по всьому нерухомому шару головний діагональний елемент дорівнює:

$$\frac{\partial H_i}{\partial c_{i0}} = \frac{2}{\delta} \left[\frac{c_{ib}}{c_{i0}^2} \left(\sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right) + \right.$$

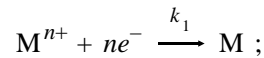
$$\left. + \left(1 - \frac{c_{ib}}{c_{i0}} \right) \left(\sum_{k=1}^l \eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} - \frac{D_i}{\delta} \right) - \frac{z_i^2 D_i c_{ib} F^2 \delta}{RT \epsilon} \right].$$

Перший доданок у квадратних дужках, що відповідає за міграційну складову, може стати додатним, що також може привести до осциляцій через біфуркацію Хопфа.

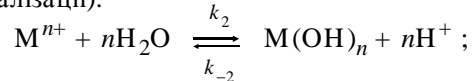
Розглянемо електрохімічні системи, на катоді яких проходять процеси катодного осадження металів за умови пасивації електрода.

Механізм 1.

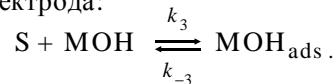
Основна реакція електрохімічного осадження:



рівноважний процес утворення — розчинення гідроксидної плівки у розчині (реакція гідролізу — нейтралізації):



адсорбція–десорбція гідроксидної плівки на поверхні електрода:



Позначимо йони металу Me^{n+} індексом 1, їх концентрацію на межі електрод–розчин (біля поверхні електрода) — c_{10} ; йони водню — індексом 2, а їх концентрацію на межі дифузійного та дифузійного шарів (біля поверхні електрода — у випадку нехтування розмірами дифузійного шару) — c_{20} ; ступінь заповнення електрода адсорбованим гідроксидом металу — θ .

Концентрація гідроксид-йонів, що утворюються у рівноважному процесі гідролізу, пов'язана із попередніми концентраціями через константу рівноваги K : $c_{30} = K c_{10} / c_{20}^n$. Зміною концентрації йонів внаслідок протікання реакцій (2) можна знехтувати. Отримаємо пряму пропорційність між концентраціями йона металу і йонів водню. Враховуючи вищевказані вирази для гетерогенних процесів та динамічні рівняння для йонів, присутніх у розчині, отримаємо:

$$\frac{dc_{10}}{dt} = \frac{2}{\delta} \left\{ -k_1 \exp\left\{-E \frac{\alpha n F}{RT}\right\} (1-\theta) c_{10} + \frac{D_1}{\delta} (c_{1b} - c_{10}) \right\},$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_2 \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta) c_{10} - k_{-2} \exp(-\beta_2 \theta) \theta,$$

$$\frac{C_d}{S} \frac{dE}{dt} = \frac{V-E}{SR_0} + F n k_1 \exp\left\{-E \frac{\alpha n F}{RT}\right\} \cdot (1-\theta) c_{10}.$$

Вказаний механізм не містить автокаталітичного процесу, тому відповідальними за осциляції

можуть бути лишень поверхневі реакції, енергія активації яких залежить від ступеня заповнення, в даному випадку це стадія адсорбції–десорбції гідроксидної плівки. Маємо $a_{22} = -k_2 \exp(\beta_1 \theta) \cdot c_{10} - k_2 \exp(-\beta_2 \theta) + k_2 \beta_1 \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta) \cdot c_{30} + k_{-2} \beta_2 \exp(-\beta_2 \theta) \theta$. У роботі [16] на прикладі іншої електрохімічної системи було показано, що вказаний діагональний елемент стає позитивним у випадку притягуючої адсорбат–адсорбат взаємодії між адсорбентами — молекулами гідроксиду металу (це відповідає позитивним значенням величин $\beta_1, \beta_2 > 0$). Це дає можливість шукати області виникнення осциляцій при заданих значеннях параметрів системи.

Для аналізу отриманої системи диференціальних рівнянь введемо безрозмірні змінні:

$$u = \frac{c_{10}}{c_{1b}}, \quad e = \frac{EF}{RT}, \quad \tau = \frac{2Dt}{\delta^2}.$$

Отримаємо:

$$\begin{cases} \frac{du}{d\tau} = 1 - u - K_1 \exp(-\gamma e) (1-\theta) \cdot u \equiv \Omega_1, \\ \frac{d\theta}{d\tau} = K_2 \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta) u - K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta) \theta \equiv \Omega_2, \\ \frac{de}{d\tau} = p(v-e) + qK_1 \exp(-\gamma e) (1-\theta) u \equiv \Omega_3, \end{cases}$$

$$\text{де } q = \frac{c_{1b} \delta F^2 n S}{2C_d R T}.$$

Проведемо дослідження у потенціостатичному режимі: $\frac{de}{d\tau} = 0$, $K_1 \exp(-\gamma e) = K_1^0$. Отримаємо наступну систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{du}{d\tau} = 1 - u - K_1^0 (1-\theta) \cdot u, \\ \frac{d\theta}{d\tau} = K_2 \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta) \cdot u - K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta) \theta. \end{cases}$$

З умов стаціонарності маємо:

$$\begin{cases} 1 - u_s - K_1^0 (1-\theta_s) \cdot u_s = 0, \\ K_2 \exp(\beta_1 \theta_s) (1-\theta_s) \cdot u_s - K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta_s) \theta_s = 0. \end{cases}$$

Коефіцієнти матриці Якобі:

$$a_{11} = \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial u} \right|_s = -1 - K_1^0 (1-\theta_s), \quad a_{12} = \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial \theta} \right|_s = K_1^0 u_s,$$

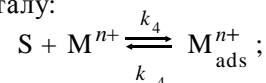
$$a_{21} = \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial u} \right|_s = K_2 \exp(\beta_1 \theta_s) (1-\theta_s) \cdot u_s,$$

$$a_{22} = \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial \theta} \right|_s = K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta_s) \left((\beta_1 + \beta_2) \cdot \theta_s - \frac{1}{1-\theta_s} \right) =$$

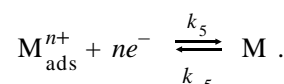
$$= \frac{1}{1+K_1(1-\theta_s)} K_2 \exp(\beta_1 \theta_s) \left\{ (\beta_1 + \beta_2) (1-\theta_s) - \frac{1}{\theta_s} \right\}.$$

Механізм 2.

Адсорбція–десорбція на поверхню електрода катіонів металу:



електрохімічне відновлення адсорбованих катіонів металу:



Позначимо йони металу Me^{n+} індексом 1, їх концентрацію на межі електрод–розчин (біля поверхні електрода) c_{10} , йони гідрогену — індексом 2, а їх концентрацію на межі дифузного та дифузійного шарів (коло поверхні електрода — у випадку нехтування розмірами дифузного шару) — c_{20} , ступінь заповнення електрода адсорбованими йонами — θ .

$$\frac{dc_{10}}{dt} = \frac{2}{\delta} \left\{ k_4 (1-\theta) c_{10} - k_{-4} \theta + k_5 \exp\left(-E \frac{\alpha n F}{RT}\right) \theta - \right.$$

$$\left. - k_{-5} \exp\left(E \frac{(1-\alpha) n F}{RT}\right) (1-\theta) + \frac{D_1}{\delta} (c_{1b} - c_{10}) \right\},$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_4 (1-\theta) c_{10} - k_{-4} \theta - k_5 \exp\left(-E \frac{\alpha n F}{RT}\right) \theta +$$

$$+ k_{-5} \exp\left(E \frac{(1-\alpha) n F}{RT}\right) (1-\theta),$$

$$\frac{C_d}{S} \frac{dE}{dt} = F n (k_5 \exp\left(-E \frac{\alpha n F}{RT}\right) \theta -$$

$$- k_{-5} \exp\left(E \frac{(1-\alpha) n F}{RT}\right) (1-\theta) - \frac{V-E}{SR}).$$

Вказаний вище механізм не містить автокаталітичних стадій, тому, при нехтуванні міграційної складової потоку електроактивних компонентів, єдиною умовою виникнення осциляцій може бути стадія пасивації–активації електрода. В даному випадку ці процеси проходять як хімічно (адсорбція–десорбція), так і електрохімічно (електроосадження адсорбованих катіонів та зворотній процес). Однак вони не пов'язані з притягуючою адсорбат–адсорбат взаємодією чи утворенням хімічного зв'язку, тому біфуркація Хопфа не є можливою і система переходить у стійкий стаціонарний стан. Якби в даному випадку механізм пасивації включав стадію утворення на поверхні електрода оксидної чи гідроксидної плівки, то дана стадія могла б привести до появи незатухаючих коливань.

РЕЗЮМЕ. Исследованы условия возникновения автоколебаний через бифуркацию Хопфа в электрохимической ячейке n -компонентный жидкий электролит — твердый электрод (катод), на котором происходят l гетерогенных процессов при участии m промежуточных веществ, которые могут пассивировать поверхность. Задача решена для одномерного случая с параллельными плоскими электродами в условиях активного перемешивания электролита, когда коэффициенты диффузии компонентов системы не слишком отличаются друг от друга, вследствие чего толщина неподвижного двойного электрического слоя (ДЭС) δ для всех ионов одинакова. Установлено, что причиной возникновения осцилляций в системе могут быть: автокаталитические процессы; реакции активно-пассивного перехода; присутствие значительных миграционных потоков ионов, участвующих в реакции.

SUMMARY. The conditions leading to the oscillations through the Hopf bifurcation in electrochemical cell n -component liquid electrolyte — solid electrode (cathode), where l heteroheic processes occur and m intermediates that can passivate the surface participate were investigated. The task is done for one-dimensional case with parallel flat electrodes in strong mixing condition, when the diffusion coefficients of the system components don't differ slightly, so the thickness δ of double-layer is the same for all these ions. It's obtained that the cause of oscillations in this system can be: autocatalytical processes; active-passive transition reactions; the presence of great migration currents of ions taking part in the reaction.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

1. Franck U.F. // Z. Electrochem. -1958. -**62**. -S. 649.
2. Wojtowicz J. // Modern Aspects of Electrochemistry. -1972. -№ 8. -P. 47.
3. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1989. -Т. 30. -С. 170.
4. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
5. Hachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**287**. -P. 81.
6. Hunger H.F. // J. Electrochem. Soc. -1968. -**115**. -P. 492.
7. Xu Y., Schell M. // J. Phys. Chem. -1990. -**94**. -P. 7137.
8. Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E. // Ibid. -1968. -**48**. -P. 4333.
9. Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**286**. -P. 279.
10. Albadily F.N., Shell M. // Ibid. -1991. -**308**. -P. 151.
11. Joncich M.J., Hackermann N. // J. Phys. Chem. -1953. -**57**. -P. 674.
12. Sawyer D.T., Seo E.T. // J. Electroanal. Chem. -1963. -**5**. -P. 23.
13. Воротынец М.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1979. -Т. 14. -С. 57—119.
14. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных математических моделей / Пер. с чешск. -М.: Мир, 1991.
15. Николис Г., Пригожин И. // Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
16. Нечипорук В.В., Ткачук В.В., Берладин И.В. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 45—52.

Надійшла 23.10.2008

УДК 541.138+541.135.3

А.В. Савчук, Н.И. Буряк, С.А. Кочетова, Н.Х. Туманова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ РОДИЯ В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Спектроскопическими методами установлены состав и структура комплексных соединений ионов Rh (III) с компонентами карбамид-хлоридного расплава. Показана разница составов, образующих комплексные соединения в зависимости от способа введения ионов родия в расплав: извне или в процессе электрохимического растворения родиевого анода. Обе формы комплексных соединений электроактивны и разряжаются при электролизе до металла, осажденного на поверхности Pt и Mo в виде наноструктурного гальванического покрытия с размером частиц 10—20 нм.

Родий имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}](4d^8)(5s^1)$ [1]. Наиболее стабильным состоянием

окисления является Rh (III) с электронной конфигурацией $[\text{Kr}](4d^6)$. Ионы Rh (III), как правило,

© А.В. Савчук, Н.И. Буряк, С.А. Кочетова, Н.Х. Туманова, 2009