

УДК 541.138

**В.Ф. Варгалюк, А.В. Болотин**

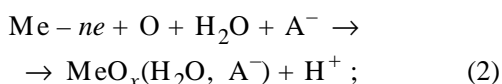
**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ**

Предложена математическая модель кинетики электрохимических реакций, протекающих на оксидно-металлическом электроде в области высоких анодных поляризаций. Проведен анализ модели по первому приближению, который позволил выявить значительные области неустойчивости динамического поведения системы в пространстве ее параметров. С помощью вычислительных экспериментов показана возможность стабилизации неустойчивой динамики посредством параметрического возбуждения без обратной связи.

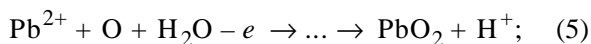
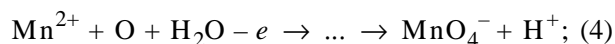
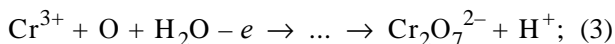
Существующий экспериментальный материал по электрохимическим реакциям, протекающим в области высоких анодных поляризаций, указывает на их чрезвычайную сложность. Это обусловлено не только многофазностью системы (металл, фазовая пленка оксида, интенсивно выделяющийся газ в жидком электролите), но и, прежде всего, наличием сопряженности тех процессов, которые реализуются в рассматриваемой системе. В целом здесь можно выделить три основные группы реакций, представленные следующими формальными схемами: электроокисление молекул воды



электроокисление материала электрода



электроокисление активных компонентов растора, например:



• • • • •

Очевидной является их глубокая взаимосвязь через частицы окислителя, генерируемые при окислении воды. Эффект взаимного влияния особенно усиливается вследствие гетерогенности данных реакций.

Такая система, как и подобные ей, становится очень чувствительной к любым, даже очень слабым воздействиям. В результате на-

блюдается огромная невоспроизводимость экспериментальных данных.

В частности, при определении парциальных токов реакции (3) нами фиксировалось более чем 50 %-е отклонение экспериментальных точек от среднего, что на порядок больше возможной аппаратурной погрешности.

Наблюдаемое отсутствие управляемости нами было охарактеризовано как внутренний хаос в рассматриваемом объекте. Динамика таких систем (с хаотическим поведением) в последнее время интенсивно изучается [1—6] и в общем виде [3, 4], и применительно к некоторым химическим [5] и экологическим [6] объектам.

Использование теории детерминированного хаоса оказалось весьма плодотворным, так как позволило выработать важные принципы возможного управления хаотической динамикой. Одним из них является принцип активного воздействия на хаотическую систему и преобразования ее в систему с регулярным поведением. Он реализуется двумя путями:

1. Соответствующим изменением начальных условий.

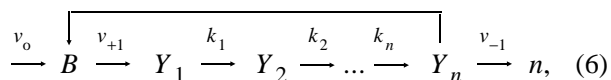
Применительно к реакции (5) исследователям [7] удалось подобрать такую технику предварительной обработки металлического электрода, которая обеспечила достаточно высокую устойчивость фазовой пленки оксида, являющейся центральным звеном сопряженной системы, и за счет этого временно стабилизировать всю систему.

2. Переводом хаотической системы в регулярную посредством внешних возмущений либо с обратной, либо без обратной связи [1].

© В.Ф. Варгалюк, А.В. Болотин, 2005

Поскольку последний подход представляется наиболее продуктивным, в настоящей работе мы предприняли попытку его использования для разработки методов управления динамикой сложносопреженных электрохимических реакций на окисленных металлических поверхностях в области высоких анодных поляризации. Владение такими методиками может позволить решить проблему сохранения рабочих параметров анодных материалов при их длительной эксплуатации без извлечения из электролизера для активации.

Для построения простейшей математической модели нами было принято, что в системе сопряженных реакций достаточно описать динамику одной из них. Так как в рассматриваемом объекте реакции (1)–(5) в принципе однотипны, они могут быть представлены в следующем общем виде:



где  $B$  соответствует частицам исходного вещества, подаваемого на электрод со скоростью  $v_0$ , которые через ряд промежуточных продуктов  $Y_1, Y_2, \dots, Y_{n-1}$  превращаются в конечный продукт  $Y_n$ . Обратной стрелкой показано влияние конечного продукта на реакцию взаимодействия  $B$  с окисленной поверхностью электрода (положительная или отрицательная обратная связь).

Поверхностные концентрации промежуточных продуктов  $Y_1, Y_2, \dots, Y_{n-1}$  обычно невелики [8], поэтому можно считать, что окисленная металлическая поверхность (даже при больших степенях заполнения) не насыщена этими веществами. Это обстоятельство позволяет рассматривать промежуточные стадии как реакции первого порядка. Более того, поскольку электродные реакции схемы (6) протекают вдали от состояния термодинамического равновесия, все промежуточные стадии можно в первом приближении считать необратимыми.

С учетом введенных допущений мы составили систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\Gamma_1}{dt} = v_{+1} - k_1\Gamma_1, \\ \frac{d\Gamma_2}{dt} = k_1\Gamma_1 - k_2\Gamma_2, \\ \dots \\ \frac{d\Gamma_n}{dt} = k_{n-1}\Gamma_{n-1} - v_{-1}, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_{n-1}, \Gamma_n$  — поверхностные концентрации реагирующих веществ, выбранные в качестве "электрохимических переменных" [9];  $k_j$  ( $1 \leq j \leq n, n$  — целое) — константы скоростей соответствующих последовательных реакций;  $v_{+1} = v_{+1}(\{\Gamma_B; \Gamma_n\})$  — скорость образования  $Y_1$  в реакции взаимодействия  $B$  с окисленной поверхностью электрода;  $v_{-1} = v_{-1}(\{\Gamma_n\})$  — скорость удаления конечного продукта  $Y_n$  в раствор. Отметим, что  $v_{+1}$  и  $v_{-1}$  в общем случае представляют собой нелинейные функции.

При некотором выборе единиц измерения поверхностных концентраций и времени можно вместо (7) получить следующую систему дифференциальных уравнений электрохимической кинетики:

$$\begin{cases} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} = W_{+1} - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} = \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ \dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} = \vartheta_{n-1} - W_{-1}, \end{cases} \quad (8)$$

где  $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_n$  — безразмерные поверхностные концентрации реагирующих веществ;  $W_{+1}$  и  $W_{-1}$  — относительные скорости;  $\tau$  — безразмерное время.

Компьютерному моделированию нелинейной динамики рассматриваемой системы должен предшествовать качественный анализ нестационарной кинетической модели (8), который позволяет установить характерные особенности развития объекта во времени [10].

Отметим, что в работах [11, 12] с использованием теории линейных дифференциальных уравнений была предпринята попытка анализа подобной системы в предположении возможности установления стационарного состояния. Однако для процессов, которые протекают на окисленных металлических поверхностях, где, как известно, стационарное состояние не устанавливается, такая идеализация необоснованна.

Производя линеаризацию системы (8) вблизи стационарного состояния, можно получить систему уравнений первого приближения:

$$\begin{cases} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} = \gamma_{+1}\vartheta_n - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} = \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ \dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} = \vartheta_{n-1} - \gamma_{-1}\vartheta_n, \end{cases} \quad (9)$$

где  $\gamma_{+1} \equiv \left( \frac{\partial W_{+1}}{\partial \vartheta_n} \right)_{\vartheta_n = \vartheta_n^0}$ ;  $\gamma_{-1} \equiv \left( \frac{\partial W_{-1}}{\partial \vartheta_n} \right)_{\vartheta_n = \vartheta_n^0}$ .

Будем считать, что  $\gamma_{+1}$  и  $\gamma_{-1}$  могут принимать любые значения от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Система (9) имеет следующее характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} -1-\lambda & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \gamma_{+1} \\ 1 & -1-\lambda & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 1 & -1-\lambda & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -\gamma_{-1}-\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

которое может быть приведено к виду

$$(1 + \lambda)^{n-1} (\gamma_{-1} + \lambda) - \gamma_{+1} = 0. \quad (10)$$

Динамические свойства исходной нелинейной системы определяются значениями параметров  $\gamma_{+1}$  и  $\gamma_{-1}$ . Смена динамических режимов системы (9) при вариации параметров  $\gamma_{+1}$  и  $\gamma_{-1}$  происходит в случае пересечения в плоскости  $(\gamma_{+1}; \gamma_{-1})$  линий, представляющих собой геометрическое место нулевых, кратных и чисто мнимых корней.

Как видно из (10), линия нулевых корней задается уравнением:

$$\gamma_{+1} - \gamma_{-1} = 0. \quad (11)$$

Уравнение линии кратности можно найти, воспользовавшись системой уравнений [13]:

$$\begin{cases} (1 + \lambda)^{n-1} (\gamma_{-1} + \lambda) - \gamma_{+1} = 0, \\ \frac{d}{d\lambda} (1 + \lambda)^{n-1} (\gamma_{-1} + \lambda) - \gamma_{+1} = 0. \end{cases}$$

Решение этой системы приводит к такому выражению для уравнения линии кратности:

$$\gamma_{+1} + \frac{1}{n} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)^{n-1} (1 - \gamma_{-1})^n = 0. \quad (12)$$

Уравнение линии нейтральности можно найти, положив в характеристическом уравнении (10)  $\lambda = i\omega$  ( $i = \sqrt{-1}$ ). Понятно, что найти выражение уравнения линии нейтральности для произвольного значения  $n$  невозможно. Однако при  $n=2$  это выражение находится легко и имеет следующий вид:

$$\gamma_{-1} + 1 = 0. \quad (13)$$

Графики уравнений (11)—(13) приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, исследуемая система характеризуется наличием большого чи-

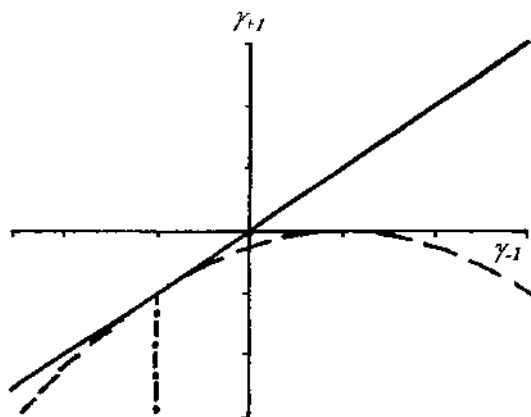


Рис. 1. Разбиение плоскости параметров  $\gamma_{+1}$  и  $\gamma_{-1}$  линиями нулевых корней (сплошная линия), кратности (пунктир) и нейтральности (штрих-пунктир) для  $n=2$ . Одно деление на осях соответствует единице  $\gamma_{+1}$  и  $\gamma_{-1}$ .

сла разнообразных динамических режимов. Их количество, а также расположение и площадь, занимаемая ими в параметрической плоскости  $(\gamma_{+1}; \gamma_{-1})$ , зависят от числа промежуточных стадий  $n$ . Мы ограничились рассмотрением случая  $n=2$ , поскольку при  $n>2$  теоретический анализ сильно усложняется.

Очевидно, что нахождение системы вблизи линий раздела динамических режимов отвечает ее неустойчивому состоянию, когда небольшое изменение параметров  $\gamma_{+1}$  и  $\gamma_{-1}$  вызывает переход из одного динамического режима в другой. В точке  $(\gamma_{+1}; \gamma_{-1})$ , соответствующей пересечению с линиями нулевых корней, кратности и нейтральности, система максимально неустойчива. Здесь любое даже крайне малое отклонение от стационарного состояния способно скачкообразно перевести систему в любой режим. Как видно из рис. 1, зона максимальной неустойчивости не выходит за пределы третьего квадранта, ограниченного значениями  $\gamma_{+1} = -2$ ;  $\gamma_{-1} = -2$ .

Отметим, что устойчивость системы по отношению к малым отклонениям от стационарного состояния является критерием, позволяющим отличить регулярную, но сложноорганизованную структуру от динамического хаоса [1]. Если такая устойчивость отсутствует, то детерминированное описание кинетики сложных электрохимических реакций теряет свой смысл, так как в этой области параметрического пространства сколь угодно малая неточность в определении начального состояния системы (9) нарастает во времени, и с некоторого

момента мы теряем возможность что-либо предсказать, поскольку траектории случайного движения принципиально невозможно воспроизвести ни в физических, ни в численных экспериментах.

Так как практическая работа с подобными системами в зонах их динамической неустойчивости крайне затруднительна, необходима стабилизация их неустойчивой динамики посредством внешних воздействий с тем, чтобы вывести изучаемую систему на требуемый динамический режим, приемлемый с прикладной точки зрения. При этом под стабилизацией обычно подразумевается искусственное создание в изучаемой системе устойчивых (как правило, периодических) колебаний посредством внешних аддитивных или мультипликативных воздействий [4].

Для решения этой общей задачи применительно к рассматриваемой в данной работе схеме (6) в соответствии со стандартной процедурой [10], принятой при исследовании нелинейных дифференциальных уравнений, нами были проведены вычислительные эксперименты.

Мы исследовали систему электродных реакций (6) со скоростью ключевой реакции  $W_{+1}$ , которую задавали функцией вида [14]:

$$W_{+1} = \frac{1}{1 + k_{+1} \vartheta_n}. \quad (14)$$

Этот член описывает наблюдаемую нами экспериментально ситуацию, когда конечный продукт  $Y_n$ , накапливаясь на окисленной металлической поверхности, тормозит реакцию превращения  $B$  в промежуточный продукт  $Y_1$  (отрицательная обратная связь). При этом степень заполнения поверхности электрода компонентом  $B$ , в силу наличия источника  $v_0$ , предполагается достаточно высокой.

В качестве скорости удаления в раствор конечного продукта (стадия электрохимической десорбции) рассматривался член лэнгмюровского типа [15]:

$$W_{-1} = \frac{k_{-1} \vartheta_n}{\vartheta_n + b}, \quad (15)$$

где  $k_{-1}$  — константа скорости реакции на поверхности;  $b$  — отношение констант скоростей десорбции и адсорбции. Чем меньше значение  $b$  для данного вещества, тем лучше последнее адсорбируется. При малых концентрациях, когда  $\vartheta_n \ll b$ , стадия десорбции является реакцией первого порядка, то есть

$$\frac{k_{-1} \vartheta_n}{\vartheta_n + b} \approx \frac{k_{-1}}{b} \vartheta_n.$$

а при больших, когда  $\vartheta_n \gg b$ , — нулевого:

$$\frac{k_{-1} \vartheta_n}{\vartheta_n + b} \approx k_{-1}.$$

В этом случае выражение для  $W_{-1}$  приобретает вид:

$$W_{-1} = \begin{cases} k_{-1}, & \text{если } \vartheta_n > 0, \\ 0, & \text{если } \vartheta_n \leq 0. \end{cases} \quad (16)$$

В качестве примера на рис. 2 показано численное решение задачи Коши для системы

$$\begin{cases} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} = \frac{1}{1 + k_{+1}\vartheta_n} - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} = \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} = \vartheta_{n-1} - \begin{cases} k_{-1}, & \text{если } \vartheta_n > 0, \\ 0, & \text{если } \vartheta_n \leq 0. \end{cases} \end{cases} \quad (17)$$

Результаты вычислительных экспериментов показали, что при значениях параметров  $k_{+1} = 6.725$ ,  $k_{-1} = 0.56$  и начальных условиях, соответствующих неустойчивому стационарному состоянию, в системе возникают автоколебания, то есть неустойчивое поведение системы превращается в регулярное. Кроме того, для случая

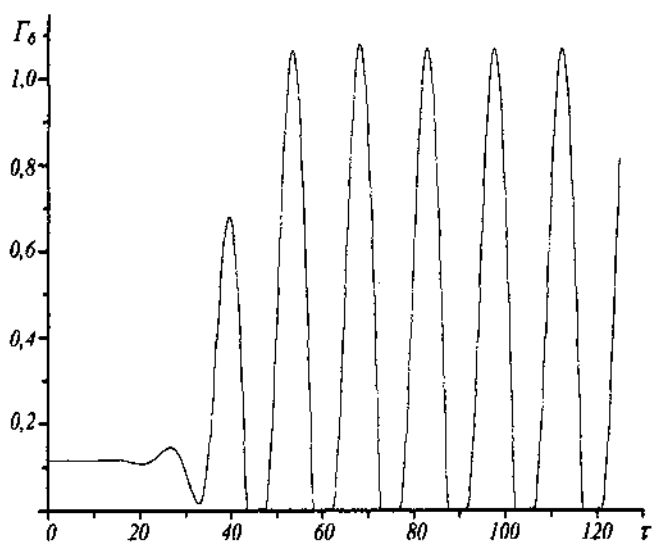


Рис. 2. Выход на колебательный режим в системе дифференциальных уравнений (17) при  $k_{+1} = 6.725$ ,  $k_{-1} = 0.56$ ,  $n=6$ .

сильной хемосорбции ( $b=10^{-3}$ ) на примере системы

$$\begin{cases} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} = \frac{1}{1+k_{+1}\vartheta_n} - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} = \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} = \vartheta_{n-1} - \frac{k_{-1}\vartheta_n}{\vartheta_n + b} \end{cases} \quad (18)$$

нами была выделена в пространстве параметров  $(k_{+1}, k_{-1})$  область, в которой можно осуществить параметрический контроль без обратной связи. Эта область, в которой система становится регулярной, обозначена сплошной штриховкой (рис. 3). Как видно, она занимает достаточно большую часть параметрической плоскости  $(k_{+1}, k_{-1})$ .

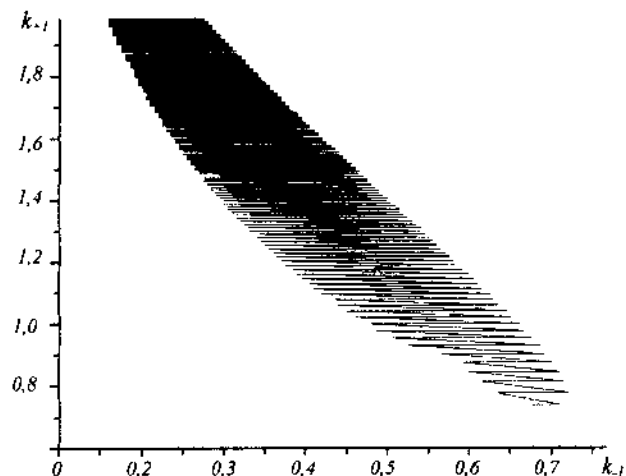


Рис. 3. Область параметрического контроля без обратной связи системы (18) для  $n=3$  при  $b=10^{-3}$ .

Из изложенного следует, что в определенном диапазоне параметров  $(k_{+1}, k_{-1})$  действительно становится возможным управление динамикой рассматриваемой нами системы.

Предметом дальнейших исследований должен стать выбор эффективных форм воздействия на систему, обеспечивающих расширение зоны ее устойчивости, и выявление границ этой зоны.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано математичну модель кінетики електрохімічних реакцій, що протікають на

оксидно-металевому електроді в області високих анодних поляризацій. Проведено аналіз моделі за першим наближенням, який дозволив виявити значні області нестійкості динамічної поведінки системи у просторі її параметрів. За допомогою розрахункових експериментів обґрунтовано можливість стабілізації нестійкої динаміки шляхом параметричного збудження без зворотного зв'язку.

**SUMMARY.** In this study the mathematical kinetic model of electrochemical reactions which proceed on a oxide-metal electrode in the field of high anode polarization has been proposed. The analysis of model on the first approximation which allowed to reveal the extensive of areas dynamic instability of system in space of its parameters has been carried out. With using of computing experiment the possibility of stabilization of dynamic instability by parametrical excitation without a feedback has been proved.

1. Лоскутов А.Ю. // Синергетика. Тр. семинара. Материалы круглого стола "Самоорганизация и синергетика: идеи, подходы и перспективы". -3. -М.: МГУ, 2000. -С. 204—223.
2. Дерюгин А.Н., Лоскутов А.Ю., Терешко В.М. // Теорет. и математ. физика. -1995. -104, № 3. -С. 507—512.
3. Лоскутов А.Ю. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. -2001. -№ 2. -С. 3—20.
4. Лоскутов А.Ю. // Там же. -№ 3. -С. 3—21.
5. Комарова Н.Л., Лоскутов А.Ю. // Математ. моделирование. -1995. -7, № 10. -С. 133—143.
6. Алексеев В.В., Лоскутов А.Ю. // Докл. АН СССР. -1987. -293, № 6. -С. 1346—1348.
7. Величенко О.Б. Дис. ... докт. хім. наук. -Дніпропетровськ, 2002.
8. Гилеади Е., Конуэй Б.Е. // Современные аспекты электрохимии. -М.: Мир, 1967. -С. 392—495.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.
10. Малинецкий Г.Г. Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику. -М.: Едиториал УРСС, 2002.
11. Могиленко В.Ф., Ковтун В.Н. // Электродные процессы и методы их изучения. Тр. II Укр. респ. конф. по электрохимии. -К.: Наук. думка. 1975. -С. 127—130.
12. Могиленко В.Ф., Ковтун В.Н. // Электрохимия. -1978. -14, № 10. -С. 1473—1476.
13. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. -М.: Физматгиз, 1963.
14. Волькенштейн Ф.Ф. Электродные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. -М.: Наука, 1987.
15. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. -М.: Наука, 1987.