

В.Д. Юзькова, В.В. Нечипорук, М.М. Ткачук

ДО ПИТАННЯ ПРО ГІСТЕРЕЗИС, ВЕРТИКАЛЬНИЙ ЗЛАМ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЇ КРИВОЇ ПОБЛИЗУ АКТИВАЦІЙНО-ПАСИВАЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ ТА ОСЦИЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

Запропоновано математичну модель анодного розчинення металу в потенціостатичному режимі при наявності процесу пасивації, яка успішно пояснює такі експериментальні факти як гістерезис, вертикальний злам i - E -кривої в області активно-пасивного переходу та осциляційну поведінку на основі адекватної кінетики процесу активації—пасивації металу. Знайдено умови виникнення множинності стаціонарних станів та осциляторних розв'язків і побудовано відповідні біфуркаційні діаграми в площині параметрів системи.

Спонтанні осциляції струму або потенціалу при анодному розчиненні чи катодному осадженні металів, які спостерігаються в області активних-пасивних переходів, і, очевидно, відображають послідовне утворення-розчинення пасиваційної плівки, заслуговують на увагу тому, що аналіз причин періодичної поведінки може забезпечити корисну інформацію відносно найбільш імовірного механізму процесу, включаючи природу зв'язку між окремими стадіями [1—8].

Проте вивчення автоколивних режимів в електрохімічних системах носило в основному експериментальний характер, а пояснення спонтанного виникнення і існування коливань було феноменологічним.

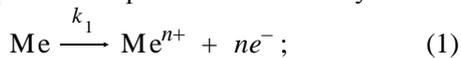
Таке пояснення, хоча і може бути логічно вірним, вимагає доказу, який можна отримати лише шляхом дослідження властивостей адекватної математичної моделі [9], наприклад, за допомогою якісного аналізу диференціальних рівнянь (лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу).

У роботі ставиться завдання побудувати та проаналізувати математичну модель анодного розчинення металу в потенціостатичних умовах з урахуванням кінетики пасивації металу, яка б пояснювала характерні для таких систем явища як стійкість стаціонарних станів, осциляційну поведінку струму, гістерезисну петлю та вертикальний злам на i - E -кривій в області активно-пасивного переходу в залежності від величини параметрів електрохімічної системи та природи зовнішніх умов, накладених на неї.

Математична модель досліджуваної системи базується на наступних припущеннях:

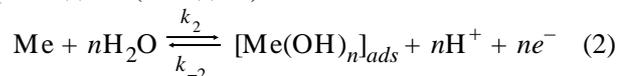
1. На аноді відбуваються електрохімічні процеси:

а) електрохімічне розчинення металу

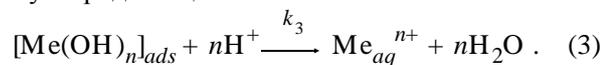


б) електрохімічне утворення і розчинення гідроксидної (оксидної) плівки

роксидної (оксидної) плівки



та хімічне розчинення гідроксидної плівки в кислому середовищі



2. Концентрація йонів металу надто мала, щоб давати істотний вклад у міграційний струм.

3. Йони водню забезпечують перенос усього заряду в розчині, що еквівалентно рівності одиниці числа переносу в кожній точці електроліту (H^+ і A^- — єдина різновидність йонів у розчині).

4. Масоперенос до електроду і від нього має місце в межах дифузійного шару постійної товщини (δ) з лінійним розподілом концентрації.

Для описання часової еволюції такої системи при потенціостатичному режимі достатньо ввести 2 змінні: ступінь покриття поверхні електроду адсорбованою гідроксидною плівкою θ і об'ємну концентрацію йонів водню h біля поверхні електроду. Для спрощення математичного описання будемо приймати, що сумарні реакції (1)—(3) є першого порядку по водню.

Застосувавши основний постулат хімічної кінетики до реакцій (1)—(3) та врахувавши напрям потоку йонів водню за рахунок міграції, дифузії та реакцій (2),(3), можна показати, що диференціальні рівняння, які описують нашу систему, мають вигляд:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt} = B^{-1}[k_2(1-\theta) - k_{-2}\theta h - k_3\theta h] \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left[\frac{D}{\delta} (h_b - h) - k_1(1-\theta) - k_3\theta h \right], \end{cases} \quad (4)$$

де k_1 , k_2 , k_{-2} і k_3 — константи швидкостей електрохімічного розчинення металу, електрохімічного утворення і розчинення гідроксидної плівки, хімічного розчинення гідроксидної (оксидної) плівки

системи мають вигляд:

- а) $\text{Tr}J|_s < 0$ і $\text{Det}J|_s > 0$ — стійкий стаціонарний стан,
- б) $\text{Tr}J|_s = 0$ і $\text{Det}J|_s > 0$ — біфуркація Хопфа,
- в) $\text{Tr}J|_s < 0$ і $\text{Det}J|_s = 0$ — статична біфуркація.

Зв'язок між параметрами системи, при яких відбувається біфуркація Хопфа та статична біфуркація, можна знайти, задаючи як неявні функції з рівнянь:

$$\begin{aligned} \text{б) } \frac{d\theta}{dt} &= \Omega_\theta(\theta_s, U_s, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, \alpha, \beta) = 0, \\ \frac{dU}{dt} &= \Omega_U(\theta_s, U_s, K_1, K_3, d, \beta) = 0, \end{aligned}$$

$$\text{Tr}J|_s = \Omega_T(\theta_s, U_s, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, d, \alpha, \beta) = a_{11} + a_{22} = 0,$$

$$\begin{aligned} \text{в) } \frac{d\theta}{dt} &= \Omega_\theta(\theta_s, U_s, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, \alpha, \beta) = 0, \\ \frac{dU}{dt} &= \Omega_U(\theta_s, U_s, K_1, K_3, d, \beta) = 0, \end{aligned}$$

$$\text{Det}J|_s = \Omega_D(\theta_s, U_s, K_1, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, d, \alpha, \beta) = 0.$$

Ці рівняння були використані для побудови біфуркаційної діаграми (рис. 1,2). Вони дозволяють виключити стаціонарні значення θ_s, U_s і знайти зв'язок між біфуркаційними значеннями параметрів системи.

У виразі для головного діагонального елемента функціональної матриці Якобі з'являються позитивні доданки $K_{-2}\theta_s U_s \alpha f_{-2}$, $K_3\theta_s U_s \beta f_3$, що зу-

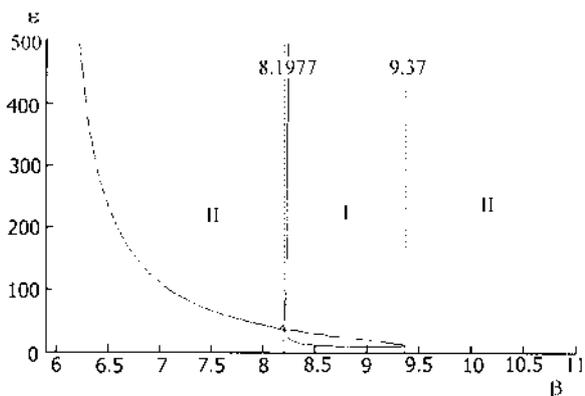


Рис. 1. Біфуркаційна діаграма в параметричному просторі ε як функція від β . Значення констант: $d=10^2$, $K_2=9$, $K_{-2}=10^{-1}$, $K_3=2 \cdot 10^3$, $K_1=3$, $\alpha=0$. Пунктирна крива — точки статичної біфуркації, що розділяють області одного стаціонарного стану (область II) і трьох стаціонарних станів (область I); суцільна крива — точки нульового треку функціональної матриці Якобі, які при позитивному детермінанті переходять в біфуркацію Хопфа (замкнена область нульового треку, що знаходиться в області II зліва).

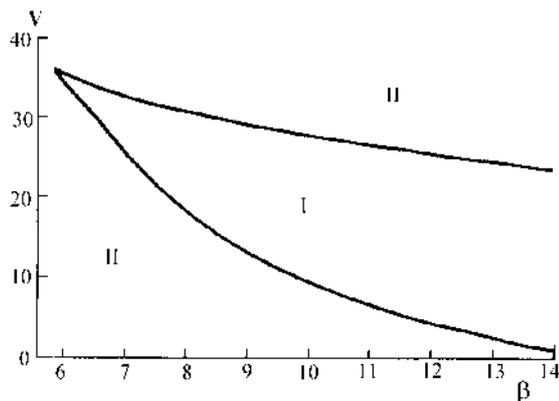


Рис. 2. Біфуркаційна діаграма статичної біфуркації в параметричному просторі V як функція від β . Точки статичної біфуркації розділяють всю площину параметрів на дві області — з трьома (I) та одним (II) стаціонарним станами. Значення параметрів: $d=10^2$, $K_2^0=1$, $K_{-2}^0=1$, $K_3=2 \cdot 10^3$, $K_1^0=0.4$, $\alpha=0$, $f_1=55$, $f=50$. Константи швидкостей електрохімічних реакцій обчислювалися згідно з формулами: $K_2=K_2^0 e^{fV}$, $K_{-2}=K_{-2}^0 e^{-fV}$, $K_1=K_1^0 e^{fV}$.

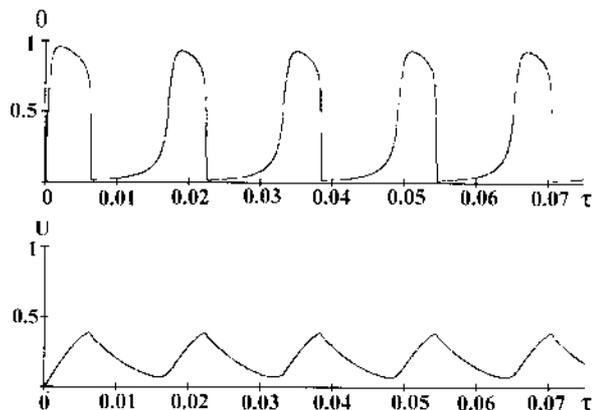


Рис. 3. Періодичні розв'язки для системи диференціальних рівнянь (6). Значення параметрів взяті з області біфуркації Хопфа (рис. 1). $\varepsilon=300$, $\beta=7$.

мовляють при певних умовах додатне значення коефіцієнта $a_{11} > 0$, а, отже, і нестійкість системи, яка при умові $\text{Tr}J|_s = 0$, $\text{Det}J|_s > 0$ переводить систему через біфуркацію Хопфа в коливний режим. Для значень параметрів, що взяті з області реалізації біфуркації Хопфа (рис. 1), вигляд розв'язків рівнянь (6) представлений на рис. 3, де видно, що в системі спостерігається коливний режим.

i — V -крива містить гістерезис поблизу активаційно-пасиваційного переходу (рис. 4), що відповідає області множинності стаціонарних станів (область I рис. 2). Дійсно, змінюючи потенціал в анодну область, ми рухаємося по вітці I

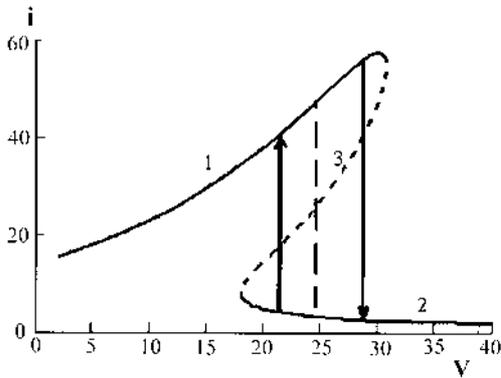


Рис. 4. Крива безрозмірний струм i — потенціал електроду V , обчислена для $d=10^2$, $K_2^0=1$, $K_{-2}^0=1$, $K_3=2 \cdot 10^3$, $K_1^0=0.4$, $\alpha=0$, $f_1=55$, $f=50$, $\beta=8$ (пунктирна крива 3 відповідає нестабільним стаціонарним станам). Безрозмірний струм обчислювався за формулою $i = \bar{i}S/2DB$, де \bar{i} — густина струму.

стійкого стаціонарного стану і після досягнення сингулярної точки (точки повороту) скачкоподібно переміщуємося в область вітки 2 стійкого стаціонарного стану (перший вертикальний злам i — V -кривої на рис. 4). Рухаючись в зворотньому напрямі, тобто в область більш негативних потенціалів, ми дотримуємося вітки 2 стійкого стаціонарного стану і, досягаючи другої сингулярної точки, скачкоподібно потрапляємо на вітку 1 стаціонарного стану (другий вертикальний злам i — V -кривої на рис. 4). Іншими словами, існування гістерезису буде проявлятися як неспівпадання точки потенціалу переходу з активного в пасивний стан при збільшенні V і точки переходу з пасивного в активний стан при зменшенні V . Слід відмітити, що лінійна теорія стійкості описує поведінку системи при дуже малому відхиленні від стаціонарного стану (лінійні збурення). В цьому розумінні стійкий стаціонарний стан може бути і метастабільним (стійким до малих збурень). У загальному випадку вітки 1 і 2 стійких стаціонарних станів межують з віткою 3 нестійких стаціонарних станів якраз через метастабільні ділянки. Тому точки переходу з вітки 1 на вітку 2 і навпаки будуть не сингулярні (точки переходу стійкого стаціонарного стану в нестійкий), а точками переходу стійкого стаціонарного стану в метастабільний. Це приводить до звуження області гістерезису (рис. 4) і в граничному випадку гістерезису не буде (пунктирна крива рис. 4 — один вертикальний злам).

Відомо, що осциляції струму в електрохімічних системах при потенціостатичному режимі пояснюються кінетикою хімічних і електрохімічних процесів на поверхні електроду. Якісний ана-

ліз адекватних диференціальних рівнянь з допомогою біфуркації Хопфа показує, що причиною виникнення осциляцій є наявність елементарного чи сумарного автокаталітичного процесу або ж стадії пасивації електроду (за рахунок утворення адсорбційної фази на його поверхні з притягуючою взаємодією між адсорбованими молекулами чи фізично аналогічна ситуація: утворення плівки з хімічним зв'язком — оксидної, гідроксидної чи сольової).

Що ж до наявності вертикального зламу i — E -кривих та гістерезису поблизу активаційно-пасиваційного переходу, то аналіз диференціальних рівнянь на множинність стаціонарних станів через статичну біфуркацію показує, що це можливо при нелінійності диференціальних рівнянь, а точніше, коли функція швидкості хоча б однієї із стадій процесу $V=k(\theta)C_1^{n_1}C_2^{n_2} \dots C_k^{n_k}$ є третього ступеня (порядку) по концентраціям реагуючих речовин C_i або містить експоненціальний множник в константі швидкості типу: $k=k_0e^{-\beta\theta}$. Перша причина проявляється дуже рідко: відома невелика кількість елементарних процесів третього порядку, в той же час у всіх системах, де відбувається пасивація електроду, присутня стадія утворення пасиваційної плівки, теоретичне обґрунтування кінетики якої і дає множник типу $e^{-\beta\theta}$ в швидкості процесу.

Подібні міркування стосовно причини вертикального зламу і гістерезису на вольт-амперних кривих вперше спостерігалися в роботі [10], яка базується на наступному механізмі процесів на аноді: окиснення поверхневих атомів металу M з утворенням адсорбованих катіонів M_{ads}^{n+} , відповідно до рівняння: $M \xrightarrow{k_{ox}} M_{ads}^{n+} + ne^-$, де k_{ox} — електрохімічна константа швидкості анодного процесу; розчинення адсорбованих катіонів в електроліт: $M_{ads}^{n+} \xrightarrow{k_{dis}} M_{aq}^{n+}$.

Вважається, що константа швидкості розчинення адсорбованих катіонів (адсорбційної плівки) k_{dis} залежить від ступеня заповнення θ і має вигляд: $k_{dis} = k_{dis}^0 \exp(-\beta\theta)$, де $k_{dis}^0 = \lim_{\theta \rightarrow 0} k_{dis}$ — це константа швидкості розчинення ізолюваного адсорбованого катіону в електроліт, θ — ступінь покриття поверхні адсорбованими катіонами, β — параметр адсорбат—адсорбат-взаємодії типу Темкіна, $k_{dis}^0 = \lim_{\theta \rightarrow 0} k_{dis}$ — константа швидкості розчинення адсорбованих катіонів з високим ступенем покриття (з оксидного шару). Це вказує на залежність ентальпії активації процесу від ступеня за-

повнення θ , що адекватно нашим міркуванням щодо кінетики процесу руйнування тонкої адсорбційної фази.

Розглядалася моноваріантна модель, яка описувала зміну ступеня покриття θ з часом:

$$\Omega \equiv d\theta/dt = k_{ox}(1-\theta) - k_{dis}\theta = k_{ox}(1-\theta) - k_{dis}^0\theta \exp(-\beta\theta) \quad (9)$$

і на основі отриманих результатів для множинності стаціонарних станів пояснено вертикальний злам i — E -кривих та гістерезис поблизу активаційно-пасиваційного переходу.

Таким чином, виявлена спільна причина експериментальної поведінки електрохімічних систем з анодним розчиненням металу, а також катодним осадженням металів та анодним окисненням органічних речовин [8] в умовах пасивації електрода. Це наявність стадії утворення — розчинення адсорбційної фази на поверхні електрода за умов існування притягуючої взаємодії між адсорбованими молекулами (ковалентна, йонна взаємодія — оксидна, гідроксидна і сольові плівки; дисперсійна ван-дер-ваальсівська взаємодія — адсорбційна плівка з великих органічних молекул та ін.)

РЕЗЮМЕ. Построена математическая модель анодного растворения металла в потенциостатическом режиме, при наличии процесса пассивации успешно объясняющая такие экспериментальные факты как гистерезис, вертикальный излом i — E -кривой в области активно-пассивного перехода и осцилляционное поведение на основе адекватной кинетики процесса активации—пассивации металла. Найдены условия возникновения множественности стационарных состояний и осцилляторных решений и построены соответствующие бифуркационные диаграммы в плоскости параметров системы. Нелинейная система уравнений решена с помощью программы MathCAD и определен вид автоколеба-

ний степени запассивированной поверхности и концентрации ионов водорода.

SUMMARY. A mathematical model of a metal anodic dissolution under potentiostatic condition and passivation mode has been proposed. The model can successfully explain occurrence of such experimentally registered phenomena as: hysteresis, vertical fracture of i — E curve at active—passive transition region and oscillatory modes. This explanation is based on the adequate kinetics of the metal activation-passivation processes. Conditions of the stationary states multiplicity and oscillation modes have been determined and corresponding bifurcation diagrams were built in the parametric plane. MathCAD was engaged to resolve the system of non-linear equations and the patterns of auto-oscillations of the passivated area ratio and concentration of hydrogen ions have been determined.

1. Franck U.F., FitzHugh R. // Z. Electrochem. - 1961. -**65**. -P. 156—168.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
3. Wojtowicz J. // Modern aspects of electrochemistry. -1973. -**8**. -P. 47—120.
4. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -1989. -**30**. -С. 170—231.
5. Нечипорук В.В., Берладин И.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 99—103.
6. Talbot J.B., Oriani R.A. // J. Electrochim. Acta. -1985. -**30**. -P. 1277—1284.
7. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
8. Нечипорук В.В., Ткачук В.В., Берладин И.В. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 45—52.
9. Griffin G.L. // J. Electrochem. Soc. -1984. -**131**, № 1. -P. 18—21.
10. Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surf. Sci. -1984. -**137**. -P. 151—159.
11. Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E. // J. Chem. Phys. -1968. -**48**. -P. 4333.