



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.047>

УДК 530.182

О.І. Гічан

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: gichan@meta.ua

Динамічні нестійкості на зарядженій границі: вплив масопереносу

(Представлено академіком НАН України Л.А. Булавіним)

Розраховано функцію масопереносу для електрода сферичної, циліндричної та плоскої форм у модельному електрокаталітичному процесі з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста. Встановлено роль цієї функції у виникненні динамічних нестійкостей, що спричинює появу у нерівноважній системі бістабільних стаціонарних станів та періодичних осциляцій струму.

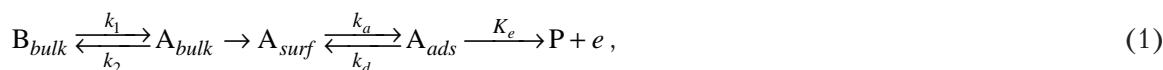
Ключові слова: масоперенос, дифузія, геометрія електрода, динамічні нестійкості.

Процеси самоорганізації на заряджених поверхнях і сьогодні привертають значну увагу дослідників [1–11]. Як відомо, динамічна стійкість електрохімічної системи визначається взаємодією складових електродного процесу: масоперенос, хімічні реакції, потенціалозалежна адсорбція на поверхні електрода. При повільному масопереносі та нелінійній електродній кінетиці в електрохімічній системі можуть складатися умови для виникнення бістабільності та осциляцій струму чи потенціалу [7–14].

У роботі досліджується вплив взаємодії дифузії та попередньої гомогенної хімічної реакції першого порядку на виникнення вказаних динамічних нестійкостей у модельному електрокаталітичному процесі на поверхні сферичного, циліндричного та плоского електродів.

Вибраний модельний процес адекватно описує анодне розчинення — пасивацію металів, окиснення малих органічних молекул на поверхні благородних металів [12, 13].

Теоретична частина. Схематично досліджуваний модельний електрохімічний процес можна представити наступним чином [7–11]:



де k_1 , k_2 — константи швидкості прямої та зворотної хімічних реакцій, а k_a , k_d , K_e — константи швидкості адсорбції, десорбції і переносу електрона відповідно.

Електроактивні частинки одного сорту, що виникають у результаті попередньої хімічної реакції, дифундують із дифузійного шару Нернста до поверхні електрода, на якій вони адсорбуються та електрохімічно окислюються. Якщо знехтувати впливом омичних втрат і впливом подвійного шару, рівняннями, що описують зміну концентрації електроактивних частинок

$c(r, t)$ у приелектродному шарі та зміну ступеня покриття електродної поверхні адсорбатом $\theta(t)$, будуть

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) - kc(r, t), \quad (2)$$

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

де $n = 2$ відповідає випадку системи зі сферичним електродом; $n = 1$ – з циліндричним електродом; $n = 0$ – з плоским електродом; r – відстань від початку координат; r_0 – радіус сферичного та циліндричного електродів; для плоского електрода початок координат збігається з його площиною; t – час; $k = k_1 + k_2$ – ефективна швидкість попередньої гомогенної хімічної реакції; Γ – максимальна поверхнева концентрація при $\theta(t) = 1$; $v_1(t)$ і $v_2(t)$ – швидкості адсорбції – десорбції і перенесення електрона, що записуються таким чином:

$$v_1(\theta(t), c(r_0, t)) = \Gamma k_a \exp(\gamma\theta(t)/2) c(r_0, t) (1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp(-\gamma\theta(t)/2) \theta(t), \quad (4)$$

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

де α – фактор симетрії електронного переносу в напрямку окиснення; E – потенціал електрода; $b = F/RT$, F – число Фарадея; R – газова постійна; T – абсолютна температура; γ – атракційна постійна в ізотермі Фрумкіна, що пов'язує ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом з об'ємною концентрацією електроактивних частинок. Позитивне значення γ відповідає притяганню, а негативне – відштовхуванню між адсорбованими частинками. Якщо $\gamma = 0$, ізотерма Фрумкіна переходить в ізотерму Ленгмюра. Тільки позитивні значення γ зумовлюють виникнення у системі динамічних нестійкостей [12].

Запишемо граничні умови, які враховують той факт, що на поверхні електрода дифузійний потік рівний швидкості адсорбції – десорбції, а також те, що на відстані більше величини δ об'ємна концентрація частинок A постійна і рівна c_0 :

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

$$J_c(r_0, t) = -D \left. \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = -v_1(t). \quad (7)$$

Тут J_c – дифузійний потік електроактивних частинок, що адсорбуються на поверхні електрода; D – коефіцієнт дифузії; $\delta = r_0 + d$; d – товщина дифузійного шару Нернста, де відбувається зміна концентрації електроактивних частинок; c_0 – рівноважна концентрація хімічної реакції, що збігається з об'ємною концентрацією.

Стаціонарні умови і функція маспереносу для сферичного, циліндричного та плоского електродів. Стаціонарні значення фарадеївського струму, потенціалу електрода і концентрації на поверхні електрода знаходили з рівнянь (2) та (3) з граничними умовами (6) та (7). Потенціал відраховується від потенціалу нульового заряду електрода, вільного від частинок, що адсорбуються.

Густина фарадеївського струму задається рівнянням

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

Таким чином, стаціонарними значеннями фарадеївського струму, потенціалу електрода і концентрації на поверхні електрода будуть

$$i_{fst} = F m_c^* (c_0 - c_{st}(r_0)), \quad (9)$$

$$E_{st} = (\alpha b)^{-1} \ln \left[\frac{m_c^* (c_0 - c_{st}(r_0))}{\Gamma k_e \theta_{st}} \right], \quad (10)$$

$$c_{st}(r_0) = \frac{m_c^* c_0 + \Gamma k_d \theta_{st} e^{-\gamma \theta_{st}/2}}{m_c^* + (1 - \theta_{st}) \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st}/2}}. \quad (11)$$

Тут введено функцію масопереносу m_c^* . У загальному випадку вона залежить від транспортного процесу для електроактивних частинок А, геометрії електрода та граничних умов поза електродною поверхнею [15].

Для сферичного електрода функція масопереносу має вигляд

$$m_c^* = m_c \frac{1 + \varepsilon G_0}{G_0}, \quad (12)$$

де $m_c = \frac{D}{d}$ — швидкість масопереносу; $G_0 = \frac{th\sqrt{\tau_d k}}{\sqrt{\tau_d k}}$, $\varepsilon = \frac{d}{r_0}$, $\tau_d = \frac{d^2}{D}$ — час релаксації дифузії.

Для циліндричного електрода функція масопереносу набуває вигляду

$$m_c^* = \frac{m_c}{\Omega_0}, \quad (13)$$

де $\Omega_0 = \frac{1}{\lambda d} \left(\frac{K_0(x_0)I_0(x_\delta) - K_0(x_\delta)I_0(x_0)}{I_0(x_\delta)K_1(x_0) + I_1(x_0)K_0(x_\delta)} \right)$, $\lambda = \frac{1}{d_r} = \sqrt{k/D}$ — величина, обернена до товщини

реакційного шару d_r ; $x_0 = r_0 \sqrt{k/D}$, $x_\delta = (r_0 + d) \sqrt{k/D}$, $I_0(x)$, $K_0(x)$ — модифіковані функції Бесселя нульового порядку; $I_1(x)$, $K_1(x)$ — модифіковані функції Бесселя першого порядку першого та другого роду відповідно.

Для плоского електрода функція масопереносу має вигляд

$$m_c^* = \frac{m_c}{G_0}. \quad (14)$$

Часові та просторові шкали модельного електрокаталітичного процесу визначаються його параметрами, серед них: ефективна швидкість попередньої хімічної реакції (k , с^{-1}), коефіцієнт дифузії електроактивних частинок (D , $\text{см}^2/\text{с}$), товщина дифузійного шару Нернста, де відбуваються концентраційні зміни електроактивних частинок (d , см), величина радіуса електрода r_0 . Ці параметри визначають значення функції масопереносу m_c^* . Вона пропорційна швидкості масопереносу m_c і має таку ж розмірність: $\text{см}/\text{с}$. У вираз функції масопереносу входять і безрозмірні величини, серед них відношення товщини шару Нернста d до товщини шару реакції d_r , а саме величина $d/d_r = \sqrt{k \cdot \tau_d} = d \sqrt{k/D}$. Товщина шару реакції відповідає відстані, яку долає електроактивна частинка за середній час її життя. Середній час життя електроактивної частинки обернено пропорційний швидкості реакції, що веде до загибелі частинки. Шар розчину, в якому спостерігається зсув рівноваги хімічної реакції, зумовленої перебігом електродного процесу, називається реакційним шаром.

Динамічні нестійкості електрохімічної системи. Під нестійкостями, чи біфуркаціями, ми розуміємо якісну зміну в динамічних станах системи, що виникають у разі досягнення контрольним параметром певного критичного, біфуркаційного значення. Як відомо, нестійкість Хопфа (спонтанні періодичні осциляції) можлива у нелінійній системі з кількома часовими шкалами (швидкими та повільними). Загальним для всіх систем, що демонструють бістабільність (нестійкість сідло—вузол), є наявність самоприскорюваного процесу — процесу з позитивним зворотним зв'язком (автокаталіз).

В імпедансній спектроскопії [7–14] біфуркації, що ведуть до появи осциляторної чи бістабільної динаміки, можуть бути представлені нулями імпедансу чи адмітансу. Тому для знаходження відповідних умов реалізації біфуркацій в електрохімічній системі необхідно визначити її імпеданс — комплексний опір. Він, як відомо, є відповіддю системи на її збурення. Для обчислення комплексного фарадеївського імпедансу електрохімічної системи розглядається її поведінка під дією періодичного сигналу малої амплітуди, що накладався на стаціонарне значення поляризаційного потенціалу.

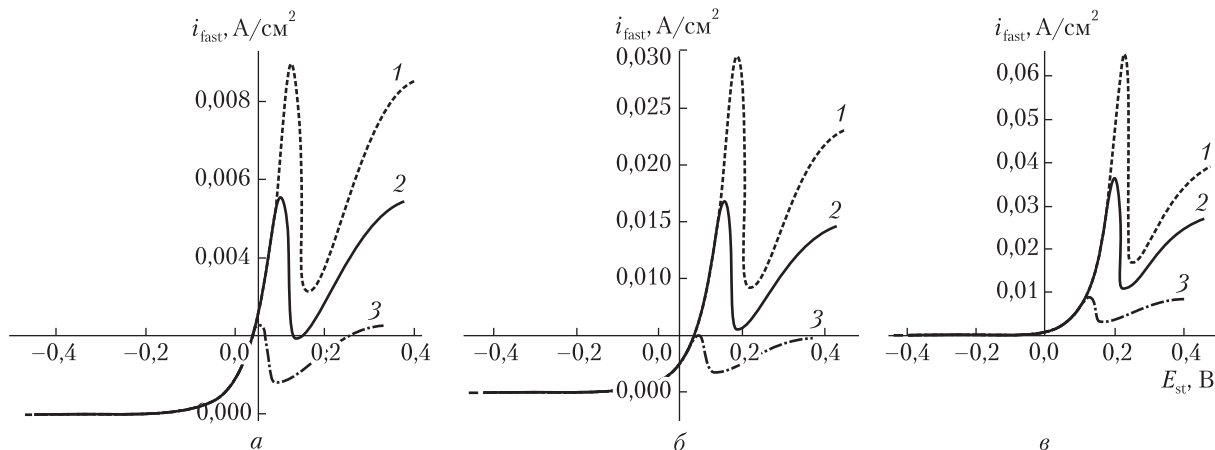


Рис. 1. Стационарні поляризаційні $i_{fst} - E_{st}$ криві модельного процесу для різних форм електрода: *a* – плоского; *б* – циліндричного; *в* – сферичного при зміні коефіцієнта дифузії $D, \text{cm}^2/\text{c}$: 1 – 10^{-5} ; 2 – $5 \cdot 10^{-6}$; 3 – 10^{-6}

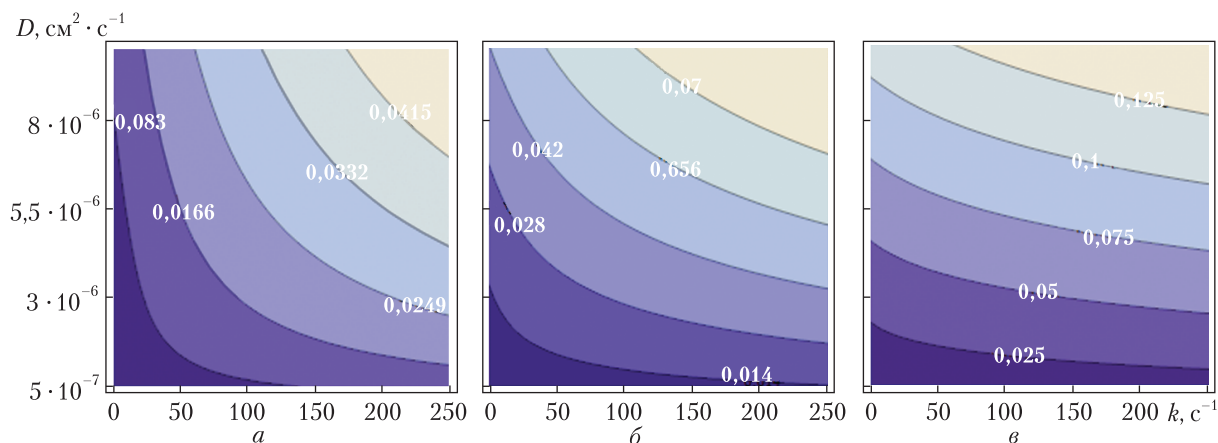


Рис. 2. Контури функції масопереносу в координатах коефіцієнта дифузії D та швидкості попередньої хімічної реакції k для різних форм електрода: *a* – площина; *б* – циліндр; *в* – сфера. Тут і на рис. 3 значення функції вздовж контуру є сталим. Темніші області відповідають меншим значенням функції

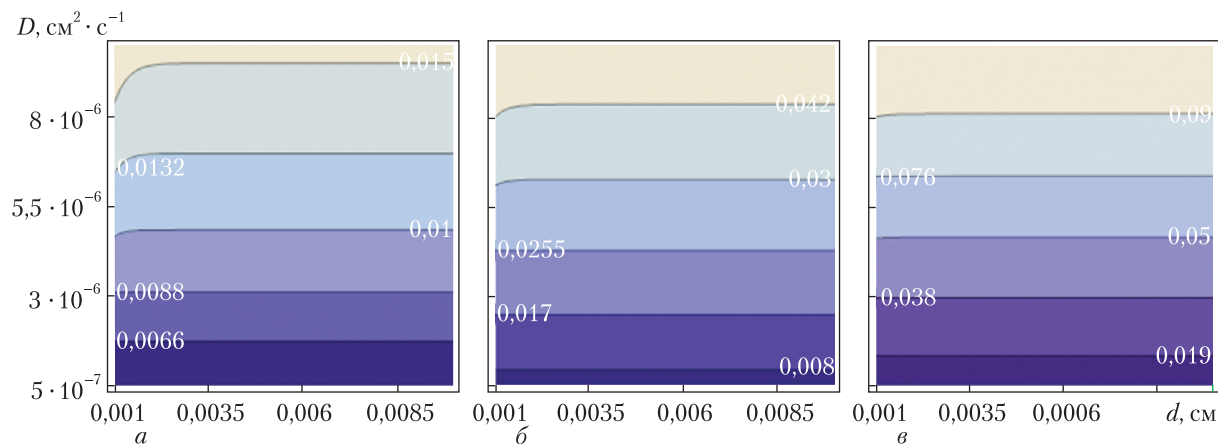


Рис. 3. Контури функції масопереносу в координатах коефіцієнта дифузії D та товщини дифузійного шару Нернста d для різних форм електрода: *a* – площина; *б* – циліндр; *в* – сфера

У попередніх роботах [7, 9, 11] нами встановлено, що проста зміна форми міжфазної поверхні електрод/електроліт при фіксованих значеннях усіх інших параметрів електрохімічної системи, може змінити її динамічну поведінку. Одним із пояснень цього є відповідна зміна функції масопереносу в електрохімічній системі. З реакційно-дифузійних рівнянь системи видно, що зміна геометрії електрода спричинює зміну дифузійного потоку до поверхні електрода, який пропорційний коефіцієнту дифузії. Зменшення ж коефіцієнта дифузії зумовлює зміну області негативного диференційного опору (NDR), $di/dE < 0$, де у модельній системі спостерігаються динамічні нестійкості.

Для модельних розрахунків були прийняті такі значення параметрів системи, якщо не вказані інші: $\Gamma = 10^{-9}$ моль см^{-2} ; $\gamma = 8$; $\Gamma k_a = 0.1$ $\text{см} \text{с}^{-1}$; $\Gamma k_d = 10^{-5}$ моль/ $\text{см}^2 \text{с}$; $k_e = 10 \text{с}^{-1}$; $D = \{10^{-7} - 10^{-5}\} \text{см}^2/\text{с}$; $d = 10^{-3}$ см ; $\alpha = 0,5$; $F = 96484$ Кл/моль; $R = 8,314$ Дж /моль К; $T = 300$ К; $b = 8,7 \text{В}^{-1}$; $c_0 = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/ см^3 ; $k = 10 \text{с}^{-1}$; $r_0 = 10^{-4}$ см .

Чисельні розрахунки були виконані з використанням математичного пакету Mathematica™.

Результати та їх обговорення. Стаціонарні поляризаційні $i_{fst} - E_{st}$ криві модельного процесу (1) мають N-подібну форму з областю негативного диференційного опору (NDR). У такій N-NDR системі потенціал відіграє роль швидкого активатора, а концентрація електроактивних частинок у приелектродному шарі слугує повільним інгібітором. Як показують розрахунки, зі збільшенням коефіцієнта дифузії густина струму в системі зростає, як і область потенціалів, де у модельній системі спостерігаються динамічні нестійкості (рис. 1).

Проаналізуємо функцію масопереносу m_c^* для різних форм електрода за формулами (12)–(14). На рис. 2 показано вигляд контурів цієї функції в разі зміни коефіцієнта дифузії D і швидкості попередньої хімічної реакції k . Як видно з рис. 2, функція масопереносу m_c^* для площини зростає повільніше за таку функцію для циліндра та сфери.

Таку саму тенденцію до зростання мають контури функції масопереносу в координатах коефіцієнта дифузії D і товщини дифузійного шару Нернста d (рис. 3).

Таким чином, одержані результати вказують на те, що у модельній електрохімічній системі з потенціалзалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста існують такі особливості:

взаємодія між кінетикою на поверхні електрода та транспортними процесами в електроліті забезпечує появу в розглядуваній системі швидких і повільних часових шкал й оберненого зв'язку — необхідних умов для реалізації динамічних нестійкостей;

зміна геометрії електрода зумовлює зміну дифузійного потоку до поверхні електрода, який пропорційний коефіцієнту дифузії;

зменшення коефіцієнта дифузії спричинює зменшення області потенціалів, де у модельній системі спостерігаються динамічні нестійкості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Orlik M. Self-organization in nonlinear dynamical systems and its relation to the materials science // J. Solid State Electrochem. — 2009. — **13**. — P. 245–261.
2. Schönleber K., Zensen C., Heinrich A., Krischer K. Pattern formation during the oscillatory photoelectrodissolution of n-type silicon: turbulence, clusters and chimeras // New J. Phys. — 2014. — **16**. — P. 063024.
3. Bozzini B., Amati M., Gregoratti L., Lacitignola D., Sgura I., Krastev I., Dobrovolska Ts. Intermetallics as key to spiral formation in In-Co electrodeposition. A study based on photoelectron microspectroscopy, mathematical modeling and numerical approximations // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2015. — **48**, No 39. — P. 395502.
4. Bell J. G., Wang J. Current and potential oscillations during the electro-oxidation of bromide ions // J. Electroanal. Chem. — 2015. — **754**. — P. 133–137.
5. Perini N., Sitta E., Angelo A., Varela H. Electrocatalytic activity under oscillatory regime: The electro-oxidation of formic acid on ordered Pt₃Sn intermetallic phase // Catal. Commun. — 2013. — **30**. — P. 23–26.
6. Potkonjak N. I., Nikolić Z., Anić S. R., Minić D. M. Electrochemical oscillations during copper electrodisolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method // Corros. Sci. — 2014. — **83**. — P. 355–358.

7. *Gichan O.I.* Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми // Доп. НАН України. — 2013. — № 11. — С. 67–74.
8. *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**. — P. 957–966.
9. *Gichan O.I., Pototskaya V.V.* Can a form of electrode/electrolyte interface change the ranges of dynamic instabilities? // European Internet Centre for Impedance Spectroscopy, Impedance Contributions Online. — 2014. — **12**. — P. 2.
10. *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. — **50**, № 11. — С. 1123–1134.
11. *Гичан О.И.* Бістабільні стани на зарядженій міжфазній межі // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* — 2014. — **5**, № 2. — С. 129–135.
12. *Koper M.T.M., Sluyters J.H.* Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions // *J. Electroanal. Chem.* — 1994. — **371**, No 1–2. — P.149–159.
13. *Koper M.T.M.* Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* — 1996. — **409**, No 1–2. — P. 175–182.
14. *Naito M., Tanaka N., Okamoto H.* General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // *J. Chem. Phys.* — 1999. — **111**. — P. 9908–9917.
15. *Michel R., Montella C.* Diffusion–convection impedance using an efficient analytical approximation of the mass transfer function for a rotating disk // *J. Electroanal. Chem.* — 2015. — **736**. — P. 139–146.

REFERENCES

1. *Orlik M. J.* *Solid State Electrochem.*, 2009, **13**: 245-261.
2. *Schönleber K., Zensen C., Heinrich A., Krischer K.* *New J. Phys.*, 2014, **16**: 063024.
3. *Bozzini B., Amati M., Gregoratti L., Lacitignola D., Sgura I., Krastev I., Dobrovol'ska Ts.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **48**, No 39: 395502.
4. *Bell J. G., Wang J. J.* *Electroanal. Chem.*, 2015, **754**: 133-137.
5. *Perini N., Sitta E., Angelo A., Varela H.* *Catal. Commun.*, 2013, **30**: 23-26.
6. *Potkonjak N.I., Nikolić Z., Anić S.R., Minić D.M.* *Corros. Sci.*, 2014, **83**: 355-358.
7. *Gichan O.I.* // *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr.*, 2013, No 11: 67-74 (in Ukrainian).
8. *Gichan O.I., Pototskaya V.V.* *Electrochim. Acta.*, 2013, **112**: 957-966.
9. *Gichan O.I., Pototskaya V.V.* European Internet Centre for Impedance Spectroscopy, Impedance Contributions Online, 2014, **12**: P2.
10. *Pototskaya V.V., Gichan O.I.* *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**, No 11: 1009-1019.
11. *Gichan O.I.* *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.*, 2014, **5**, No 2: 129-135 (in Ukrainian).
12. *Koper M.T.M., Sluyters J.H.* *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **371**, No 1–2:149-159.
13. *Koper M.T.M.* *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **409**, No 1–2: 175-182.
14. *Naito M., Tanaka N., Okamoto H.* *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 9908-9917.
15. *Michel R., Montella C. J.* *Electroanal. Chem.*, 2015, **736**: 139-146.

Надійшло до редакції 12.04.2016

О.И. Гичан

Институт химии поверхности
им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

E-mail: gichan@meta.ua

ДИНАМИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ГРАНИЦЕ: ВЛИЯНИЕ МАССОПЕРЕНОСА

Рассчитано функцию массопереноса для электрода электрода сферической, цилиндрической и плоской формы в модельном электрокаталитическом процессе с потенциалозависимой адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц и предшествующей химической реакцией в диффузионном слое Нернста. Установлена роль этой функции в возникновении динамических неустойчивостей, которые ведут к появлению в неравновесной системе бистабильных стационарных состояний и периодических осцилляций тока.

Ключевые слова: массоперенос, диффузия, геометрия электрода, динамические неустойчивости.

O.I. Gichan

Chuiko Institute of Surface Chemistry
of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: gichan@meta.ua

DYNAMIC INSTABILITIES ON A CHARGED BOUNDARY:
INFLUENCE OF MASS TRANSFER

The mass transfer functions for electrodes of spherical, cylindrical, and planar forms in a model electrocatalytic process with the potential-dependent adsorption/desorption of electroactive particles and a preceding chemical reaction in the Nernst diffusive layer are calculated. The role of this function in the appearance of dynamic instabilities leading to bistable steady states and periodic oscillations of the current in the non-equilibrium system is determined.

Keywords: mass transfer, diffusion, electrode geometry, dynamic instabilities.