

О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, М.М. Ткачук

МОДЕЛЬ ОСЦИЛЯЦІЙ СТРУМУ ПРИ АНОДНОМУ РОЗЧИНЕННІ МЕТАЛУ З УТВОРЕННЯМ ПОРИСТОЇ ГІДРОКСИДНОЇ ПЛІВКИ В ПОТЕНЦІОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

Вивчено поведінку електрохімічної системи з анодним розчиненням металу в потенціостатичному режимі, що супроводжується побічною реакцією електрохімічного та хімічного утворення-розчинення пасивуючої гідроксидної (оксидної) плівки. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу досліджено умови виникнення нестійкості стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною їх виникнення може бути утворення-розчинення пористої гідроксидної плівки.

Протягом тривалого часу існувала невірна думка, що якщо на систему накласти постійні в часі термодинамічні сили, то в системі встановиться стан з постійними термодинамічними потоками.

Дослідження останніх десятиріч показали, що фундаментальна глобальна точка зору на поведінку систем, далеких від рівноваги, полягає в тому, що переважають нерівноважності, де проявляються нестійкості, які відкривають шлях до самоорганізації. Ця тенденція нерівноважних систем може проявлятися в формі часової (спонтанних осциляцій) або просторової (просторове структуровання) періодичностей.

Спонтанні осциляції струму або потенціалу, які спостерігаються при анодному розчиненні або катодному осадженні металів [1—5] в області активно-пасивних переходів, і, очевидно, пов'язані з послідовним утворенням-розчиненням пасивуючої плівки [6], а також у великій кількості електрокаталітичних поверхневих реакцій [7—15], заслужують на увагу тому, що аналіз причин періодичної поведінки може надати корисну інформацію щодо найбільш імовірного механізму процесу, включаючи природу зв'язку між окремими стадіями.

Вивчення автоколивних режимів в електрохімічних системах носило, в основному, експериментальний характер, а пояснення спонтанного виникнення та існування коливань було феноменологічним. Таке пояснення, як відмічалось в роботі [3], хоча і може по суті бути логічно вірним, потребує доказів, які можна отримати лише шляхом вивчення властивостей адекватної математичної моделі.

В нашій роботі вивчається поведінка електрохімічної системи з анодним розчиненням металу в потенціостатичному режимі. Розглядається механізм розчинення, який супроводжується побічною реакцією електрохімічного та хімічного утворення-розчинення пасивуючої гідроксидної (ок-

сидної) плівки в кислому середовищі:

а) $M \xrightarrow{k_e} M^{m+} + me^-$ — електрохімічне окиснення металу;

б) $M + mH_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} M(OH)_m + mH^+ + me^-$ — електрохімічне утворення гідроксидної пасивуючої плівки;

в) $M^{m+} + mH_2O \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} M(OH)_m + mH^+$ — хімічне розчинення гідроксидної плівки в кислому середовищі ($k_{-2} \gg k_2$).

Ключовою особливістю процесів анодного розчинення (катодного осадження) металів у потенціостатичному режимі є те, що вони включають стадію утворення-розчинення пасивуючої плівки на поверхні електрода. Нами було показано, що утворення пасивуючої плівки на поверхні електрода у вигляді моношару (або кінцевого n -шару) є загальною причиною виникнення осциляцій в електрохімічних системах у потенціостатичному режимі [16].

У даній роботі гідроксидна плівка розглядається не як моношар, а як об'ємна фаза. Анодне розчинення металу вивчалось також в роботах [6, 7]. При цьому в роботі [6] розглядалось утворення пасивуючої плівки в дві стадії: гідроліз йонів металу в розчині з наступною адсорбцією молекул гідроксиду на поверхні електрода, а сама гідроксидна плівка розглядалась як адсорбований моношар. Що стосується роботи [7], то хоча утворення пасивуючої плівки і розглядалось як зворотня електрохімічна стадія, процес розчинення не враховував суттєвої стадії хімічного розчинення, характерної для кислих середовищ.

Основні припущення, що використовуються при отриманні математичної моделі:

– у розчині є катіони металу Me^{n+} , водню H^+ та аніони A^- кислоти. У кожній точці (в дифузійному шарі біля аноду також) виконується умова електронейтральності:

$$[H^+]_x + m[Me^{m+}]_x = [A^-]_x;$$

– рухливість йонів водню значно перевищує рухливість Me^{n+} та A^- ;

– у межах дифузійного шару основний внесок у міграційний потік вносять йони H^+ ;

– концентрація аніонів A^- внаслідок відсутності потоку цих йонів у межах дифузійного шару є постійною і рівною об'ємній концентрації $[A^-]=A=const$, так що $[H^+]_x = A - m[Me^{n+}]_x$, електронейтральність розчину в кожній точці дифузійного шару підтримується за рахунок потоку йонів водню, концентрація яких визначається концентрацією йонів металу. Тому $\delta_1 = \delta_2$, де δ_1 і δ_2 — товщини дифузійних шарів металу та водню відповідно;

– $\delta_1 = \delta_2 = const$, а розподіл концентрації йонів в цьому шарі вважаємо лінійним;

– гідроксидна плівка утворюється переважно електрохімічно на поверхні електрода (границя розділу фаз метал—розчин) та незначною мірою хімічно на границі розділу фаз гідроксид—розчин ($k_1 \gg k_2$). Розчинення ж гідроксидної плівки в кислому середовищі протікає переважно хімічним способом на границі розділу фаз гідроксид—розчин і незначною мірою електрохімічно ($k_{-2} \gg k_{-1}$);

– товщина шару, де утворюється гідроксидна плівка δ , не змінюється з часом ($\delta = const$);

– кінетику розчинення гідроксидної плівки будемо описувати, замінюючи концентрацію йонів металу та водню в кожній точці усередненими концентраціями цих йонів у просторі, де утворюється гідроксидна плівка ($0 \leq x \leq \delta$).

Для опису поведінки системи введемо дві змінні — кількість гідроксиду на поверхні аноду γ (моль) та середню концентрацію катіонів металу в просторі, де утворюється гідроксидна фаза.

Зміна кількості гідроксиду γ , зумовлена протіканням електрохімічної реакції, дорівнює:

$$\frac{d\gamma'}{S_m dt} = k_1 \frac{S_m - S_1}{S_m} - k_{-1} \frac{S_1}{S_m} h_0^m, \quad (1)$$

а її зміна внаслідок протікання хімічних реакцій γ'' запишеться у вигляді:

$$\frac{d\gamma''}{S_2 dt} = k_2 U - k_{-2} h^m. \quad (2)$$

Таким чином, сумарна зміна кількості гідроксиду γ визначиться наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma'}{dt} + \frac{d\gamma''}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-1}S_1 h_0^m + k_2 S_2 U - k_{-2} S_2 h^m. \quad (3)$$

Внаслідок малих значень констант k_{-1} та k_{-2} по відношенню до k_1 та k_{-2} рівняння (3) прийме вигляд:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-2} S_2 h^m, \quad (4)$$

де S_2 , S_m та S_1 — площі поверхні розділу фаз гідроксид—розчин, електрод—розчин у випадку відсутності пасивуючої плівки на поверхні електроду та площі розділу фаз електрод—гідроксид; h_0 , U_0 — концентрація йонів водню біля поверхні електрод—розчин; h , U — середні концентрації йонів водню та металу в просторі, де утворюється гідроксидна плівка; k_e , k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} — константи швидкостей реакцій електрохімічного розчинення металу, електрохімічного та хімічного утворення та розчинення гідроксидної плівки.

Використовуючи лінійну залежність концентрації металу від координати у вигляді:

$$C_M = C_M(t, x) = \alpha_1(t)x + \beta_1(t)$$

та враховуючи граничні умови, можна показати, що

$$C_M = C_1(t, x) = -\frac{U_0(t)}{\delta_1}x + U_0(t), \quad (5)$$

де U_0 — концентрація йонів металу біля поверхні електрод—розчин.

При цьому середня концентрація йонів металу в просторі, зайнятому гідроксидною плівкою, буде визначатись наступним чином:

$$U = \frac{\gamma_M}{V_p} = \frac{\gamma_M}{V - V_r} = \frac{\int_0^\delta C_1(t, x) dx}{S_m \delta (1 - K\gamma)}, \quad (6)$$

де $\gamma_M = \int_0^\delta C_1(t, x) dx$, $V = S_m \delta$ — кількість йонів металу та об'єм простору в розчині, де утворюється гідроксидна плівка; $V_r = K S_m \delta \gamma$ — об'єм, який займає гідроксидна плівка; $V_p = V - V_r = S \delta$ — об'єм розчину в просторі, де утворюється гідроксидна

плівка; $S = \frac{V}{\delta} = \frac{S_m(1 - K\gamma)\delta}{\delta} = S_m(1 - K\gamma)$ — середня площа розчину за умови, що він рівномірно розподілений в об'ємі утворення гідроксидної плівки і має товщину δ .

Враховуючи (5), рівняння (6) можна записати у вигляді:

$$U(t) = \frac{\delta}{2\delta_1} U_0(t) + U_0(t) = U_0(t) \left[t - \frac{\delta}{2\delta_1} \right]. \quad (7)$$

Аналогічно для йонів водню можна отримати:

$$h = \frac{\delta}{2\delta_2} (h_p - h_0) + h_0 = h_0 \left(1 - \frac{\delta}{2\delta_2} \right) + \frac{\delta}{2\delta_2} h_p. \quad (8)$$

Зміна кількості йонів металу ($d\gamma_M/dt$) в просторі, де утворюється гідроксидна плівка, обумовлена зміною ($d\gamma_M'/dt$) за рахунок потоків та ($d\gamma_M''/dt$) внаслідок реакцій утворення–розчинення гідроксидної плівки:

$$\frac{d\gamma_M'}{S_m dt} = J_e^M - J_d^M - J_m^M,$$

$$\frac{d\gamma_M''}{S_2 dt} = k_{-2}h^m - k_2U,$$

де J_m^M, J_d^M, J_e^M — потоки йонів металу, зумовлені міграцією, дифузією та протіканням електрохімічної реакції розчинення металу, з урахуванням різних поверхонь, на яких дані потоки мають місце.

Сумарна зміна кількості йонів металу визначається наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\gamma_M}{dt} = S_m(J_e^M + J_d^M + J_m^M) + S_2(k_{-2}h^m - k_2U), \quad (9)$$

де сумарний потік йонів металу через площу S_m визначається наступним чином:

$$S_m(J_e^M - J_d^M - J_m^M) = k_e(S_m - S_1) - \frac{S_m(1 - K\gamma)D_U}{\delta_1} U_0. \quad (10)$$

Середня концентрація йонів металу в просторі утворення гідроксиду $U = \frac{\gamma_M}{V_p} = \frac{\gamma_M}{\delta S_m(1 - K\gamma)}$ змінюється як за рахунок зміни кількості йонів, так і за рахунок зміни об'єму розчину в цьому просторі. Тому

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{\delta S_m(1 - K\gamma)} \cdot \frac{d\gamma_M}{dt} + \frac{K}{(1 - K\gamma)} U \frac{d\gamma}{dt}. \quad (11)$$

Враховуючи рівняння (4), (7), (9), (10), (11), отримаємо наступну систему рівнянь для змінних, що описують поведінку системи:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2h^m; \\ \frac{dU}{dt} = \frac{1}{\delta S_m(1 - K\gamma)} \left[k_e(S_m - S_1) - \frac{S_m(1 - K\gamma)D_U}{\delta_1(1 - \delta/2\delta_1)} U + S_2k_{-2}h^m \right] + \frac{K}{1 - K\gamma} U [k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2h^m]. \end{cases} \quad (12)$$

З урахуванням умов електронейтральності та зв'язку між концентраціями йонів водню та металу біля поверхні електроду з їх середніми концентраціями система рівнянь переписеться у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2 \left[A(1 - \delta/2\delta_2) - mU + \delta/2\delta_2 h_p \right]^m; \\ \frac{dU}{dt} = \frac{k_e(S_m - S_1)}{\delta S_m(1 - K\gamma)} - \frac{D_U U}{\delta \delta_1(1 - \delta/2\delta_1)} + \frac{K U k_1(S_m - S_1)}{(1 - K\gamma)} + \left(\frac{1}{\delta S_m} - K U \right) \frac{k_{-2}S_2}{(1 - K\gamma)} \left[A(1 - \delta/2\delta_2) - mU + \frac{\delta}{2\delta_2} h_p \right]^m \end{cases} \quad (13)$$

Величини S_1 і S_2 у загальному випадку залежать від кількості утвореної гідроксидної плівки.

Очевидно, що $dS_1/d\gamma > 0$, тобто площа поверхні електроду, заповненого гідроксидною плівкою, збільшується із зростанням кількості гідроксидної плівки. В найпростішому випадку маємо пряму пропорційність:

$$S_1 = B\gamma; \quad dS_1/d\gamma = B = \text{const} > 0.$$

Якщо гідроксидна (оксидна) плівка являє собою моношар, то величини S_1, S_2 є тотожними: $S_1 \equiv S_2 = B\gamma; dS_2/d\gamma = B > 0$.

У випадку утворення об'ємної гідроксидної фази S_1 і S_2 не співпадають.

Окремо треба відмітити ситуацію, при якій в стаціонарному стані має місце зменшення площі поверхні розділу фаз електроліт—гідроксид із збільшенням кількості утвореного гідроксиду:

$\left. \frac{dS_2}{d\gamma} \right|_s < 0$. Це фізично можливо у двох випадках:

1) утворюється пориста гідроксидна плівка; 2) утворюється непориста гідроксидна плівка на поверхні металу з неоднаковим мікрорельєфом, що виникає за рахунок електрохімічного розчинення металу.

В обох випадках існують замкнені об'єми, заповнені розчином, стінки яких утворені гідроксидом. Їх можна уявити як трубки або конуси (капіляри, пори). Якщо в стаціонарному стані має місце зменшення площі поверхні розділу фаз електроліт—плівка із зростанням кількості гідроксиду, то це зумовлене зменшенням діаметру труб (пор), а тому і зменшенням площі внутрішньої поверхні пор (і, навпаки, площа поверхні розділу фаз збільшується із зменшенням кількості утвореного гідроксиду за рахунок хімічного розчинення гідроксиду всередині пор і відповідного збільшення їх діаметру чи площі). Тоді приріст об'єму при збільшенні кількості гідроксиду (збільшенні товщини стінки трубки) становить:

$$dV = S_m \delta K d\gamma = -\delta \frac{dS_2}{d\gamma} d\gamma;$$

$$\left. \frac{dS_2}{d\gamma} \right|_s = -S_m K < 0, \text{ тобто } S_2 = S_{2,0} - S_m K \gamma.$$

Для проведення аналізу системи диференціальних рівнянь введемо безрозмірні змінні: $K\gamma=x$; $0<x<1$; $U/A=y$; $Dt/\delta\delta_1=\tau$, а також безрозмірні величини: $k_1\frac{K\delta\delta_1S_{m,1}}{D}=K_1$; $k_e\frac{K\delta\delta_1S_{m,1}}{D}=K_e$; $k_{-2}\frac{K\delta\delta_1S_{m,1}}{D}A^m=K_{-2}$; $\frac{S_1}{S_{m,1}}=\Theta_1$; $0<\Theta_1<1$; $\frac{S_2}{S_{m,2}}=\Theta_2$; $0<\Theta_2<1$; $\frac{S_{m,2}}{S_{m,1}}=\alpha$; $\frac{1}{KA\delta S_{m,1}}=\xi$; $\frac{h_p}{A}=\varepsilon$; $\frac{\delta}{2\delta_1}=\frac{\delta}{2\delta_2}=\beta$.

Тоді диференціальні рівняння (14) приймають вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = K_1(1-\Theta_1) - K_2\Theta_2[1-my + \beta(\varepsilon-1)]^m \equiv f_1(x,y); \\ \frac{dy}{d\tau} = K_e\xi\frac{1-\Theta_1}{1-x} - \frac{y}{1-\beta} + K_1\frac{1-\Theta_1}{1-x}y + \\ + K_{-2}\Theta_2\frac{\xi-y}{1-x}(1-my+\beta(\varepsilon-1))^m \equiv f_2(x,y). \end{cases} \quad (15)$$

Оскільки $S_2 \geq S_1$, то перетин кривих $S_1(\gamma)$ і $S_2(\gamma)$ дає змогу знайти γ_m таке, що при $\gamma > \gamma_m$ вказані припущення втрачають фізичний зміст (звичайно, якщо робити загальний підхід, не вдаючись до лінійного наближення функцій $S_1(\gamma)$ і $S_2(\gamma)$ від γ , то модель має ширший зміст, проте для простоти ми обмежимося цим випадком).

Умова перетину: $S_1 = S_2 \Rightarrow S_{2,0} - S_m K \gamma = B \gamma$ і $\gamma = \frac{S_{2,0}}{B + S_m K}$. Умова в безрозмірних змінних:

$$x = K\gamma = \frac{S_{2,0}/S_{mj}}{B/S_m K + 1} = \frac{\theta_0}{\eta + 1}.$$

Другий випадок має місце, якщо: $\gamma_0 < \gamma_S < \gamma_m$ або $\theta_0 < x < \frac{\theta_0}{\eta + 1}$.

Представимо залежність відносної площі поверхні електрод—гідроксид θ_1 та електроліт—гідроксид θ_2 від x .

I. Якщо утворюється моно- або бiшарова гiдроксидна плiвка, тодi: $\theta_1 = \theta_2 = \frac{B}{S_m K} K\gamma = \eta x$.

II. 1. Утворюється пориста гiдроксидна плiвка. 2. Утворюється непориста гiдроксидна плiвка на поверхнi металу з неоднаковим мiкрорельєфом, що виникає за рахунок електрохiмiчного розчинення металу. Причому $\theta_0 < x < \frac{\theta_0}{\eta + 1}$, тодi $\theta_1 = \eta x$ i $\theta_2 = \theta_0 - x$.

Из умови стацiонарностi маємо:

$$\left[K_1(1-\Theta_1(x_S)) - K_2\Theta_2(x_S)[1-my_S + \beta(\varepsilon-1)]^m = 0, \right.$$

$$\left. \begin{cases} K_e\xi\frac{1-\Theta_1(x_S)}{1-x_S} - \frac{y_S}{1-\beta} + K_1\frac{1-\Theta_1(x_S)}{1-x_S}y_S + \\ + K_{-2}\Theta_2(x_S)\frac{\xi-y_S}{1-x_S}(1-my_S + \beta(\varepsilon-1))^m = 0, \end{cases} \quad (16)$$

або простiше:

$$\left\{ \begin{aligned} &K_1(1-\Theta_1(x_S)) - K_{-2}\Theta_2(x_S)[1-my_S + \beta(\varepsilon-1)]^m = 0, \\ &K_e\xi\frac{1-\Theta_1(x_S)}{1-x_S} - \frac{y_S}{1-\beta} + K_{-2}\Theta_2(x_S)\frac{\xi}{1-x_S} \cdot \\ &\quad \cdot (1-my_S + \beta(\varepsilon-1))^m = 0. \end{aligned} \right. \quad (16')$$

Стацiонарнi значення x_S i y_S можуть бути знайденi iз (16') для конкретного вигляду функцiй $\theta_1=\theta_1(x)$ i $\theta_2=\theta_2(x)$ i чисельних значень констант.

З рiвняння (16') можна, виражаючи одну змiнну через iншу, отримати одне рiвняння — умову стацiонарного стану.

З першого i другого рiвняння маємо:

$$\gamma_S = \frac{1}{2} \left(1 + \beta(\varepsilon-1) - \sqrt{\frac{K_1(1-\eta x_S)}{K_{-2}\eta x_S}} \right);$$

$$\gamma_S = \frac{1}{2} \left(1 + \beta(\varepsilon-1) - \sqrt{\frac{K_1(1-\eta x_S)}{K_{-2}(\Theta_0 - x_S)}} \right);$$

$$\gamma_S = \frac{2(1-\beta)\xi[K_e + K_1](1-\eta x_S)}{1-x_S}.$$

Враховуючи цi вирази, умову стацiонарностi (16') можна переписати у виглядi одного рiвняння для знаходження x_S :

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left(1 + \beta(\varepsilon-1) - \sqrt{\frac{K_1(1-\eta x_S)}{K_{-2}\eta x_S}} \right) = \\ &= \frac{2(1-\beta)\xi[K_e + K_1](1-\eta x_S)}{1-x_S}. \end{aligned} \quad (16'')$$

Дослiдимо стiйкiсть стацiонарних станiв з допомогою лiнiйної теорiї стiйкостi та бiфуркацiйного аналізу. Для цього обчислимо матрицю Якобi J системи, яка має вигляд: $J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$, де

$$a_{11} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial x} \right|_S = -K_1 - K_{-2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S [1-my_S + \beta(\varepsilon-1)]^m,$$

враховуючи умову стацiонарностi (16')

$K_{-2}[1-my_S + \beta(\varepsilon-1)]^m = K_1\frac{1-\theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)}$ вираз для a_{11} набуває вигляду:

$$a_{11} = K_1 \left(- \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \frac{1-\theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} - \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S \right);$$

$$\begin{aligned}
a_{12} &= \left. \frac{\partial f_1}{\partial y} \right|_S = m^2 K_{-2} \theta_2(x_S) [1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1)]^{m-1} = \\
&= \frac{m^2 K_1 (1 - \theta_1(x_S))}{[1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1)]} > 0; \\
a_{21} &= \left. \frac{\partial f_2}{\partial x} \right|_S = \frac{1}{(1-x_S)^2} [K_e \xi (1 - \theta_1(x_S)) + K_1 (1 - \theta_1(x_S)) y_S + \\
&+ K_{-2} \theta_2(x_S) (\xi - y_S) (1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1))^m] + \\
&+ \frac{1}{1-x_S} \left[- \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S (K_e \xi + K_1 y_S) + \right. \\
&+ \left. \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S K_{-2} (\xi - y_S) (1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1))^m \right]; \\
a_{21} &= \frac{1}{1-x_S} \left\{ \frac{y_S}{1-\beta} \left[1 + \frac{(1-x_S)}{\theta_2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \right] + \right. \\
&+ \left. (K_e \xi + K_1 y_S) \left(- \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \frac{1 - \theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} - \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S \right) \right\} = \\
&= \frac{1}{1-x_S} \left\{ \frac{y_S}{1-\beta} \left[1 + \frac{(1-x_S)}{\theta_2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \right] + \frac{(K_e \xi + K_1 y_S)}{K_1} a_{11} \right\}; \\
a_{22} &= - \left. \frac{\partial f_2}{\partial y} \right|_S = \frac{1}{1-\beta} - \frac{m^2 K_{-2} \theta_2(x_S) (\xi - y_S)}{1-x_S} \left[1 - \right. \\
&- \left. m y_S + \beta(\epsilon - 1) \right]^{m-1} = - \frac{1}{1-\beta} - \frac{(\xi - y_S)}{1-x_S} a_{12}.
\end{aligned}$$

Знайдемо трек $TrJ|_S$ і детермінант $DetJ|_S$ Якобіану в стаціонарному стані:

$$\begin{aligned}
TrJ|_S &= a_{11} + a_{22} = K_1 \left(- \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \frac{1 - \theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} - \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S \right) + \\
&+ \frac{1}{1-\beta} - \frac{m^2 K_{-2} \theta_2(x_S) (\xi - y_S)}{1-x_S} [1 - m y_S + \\
&+ \beta(\epsilon - 1)]^{m-1}. \quad (17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
DetJ|_S &= a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} = - \frac{a_{11}}{1-\beta} - \frac{\xi - y_S}{1-x_S} a_{11} a_{12} - \\
&- \frac{a_{12}}{1-x_S} \left\{ \frac{y_S}{1-\beta} \left[1 + \frac{(1-x_S)}{\theta_2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \right] + \right. \\
&+ \left. \frac{K_e \xi + K_1 y_S}{K_1} a_{11} \right\}. \quad (18)
\end{aligned}$$

Оскільки нестійкість системи обумовлена додатнім знаком головних діагональних елементів функціональної матриці Якобі, то маємо можли-

вість з'ясувати причину виникнення нестійкості в даній системі: $\left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S < 0$ або $\xi - y_S < 0$.

Тобто першою причиною є особливість кінетики розчинення гідроксидної плівки, яка залежить від площі поверхні розділу фаз. Нестійкість виникає, коли площа поверхні розділу фаз починає зменшуватися із збільшенням кількості утвореного гідроксиду за рахунок закупорювання пор (і навпаки, площа поверхні розділу фаз збільшується із зменшенням кількості утвореного гідроксиду за рахунок хімічного розчинення гідроксиду всередині пор і відповідного збільшення їх діаметру чи площі).

Друга причина виникнення нестійкості в системі має наступний фізичний зміст: $\xi - y_S < 0$ означає згідно з (10)–(12), що зміна середньої концентрації йонів металу за рахунок проходження хімічного розчинення гідроксиду перевищує зміну середньої концентрації йонів металу за рахунок зміни об'єму розчину в просторі, де утворюється гідроксидна плівка (зумовлене виштовхуванням розчину з об'єму пор) за рахунок утворення гідроксидної плівки.

Для випадку, коли утворюється моношарова або бiшарова адсорбована гідроксидна плівка, тобто $\theta_1 = \theta_2 = \frac{b}{S_m K} K \gamma = \eta x$ і одночасно виконується умова $\xi - y_S > 0$ трек Якобіану має завжди від'ємний знак, а детермінант системи може змінювати знак, а тому згідно з теоремою стійкості Ляпунова в системі реалізується стійкий стаціонарний стан при умові $TrJ|_S < 0$ і $DetJ|_S > 0$, а також можливе виникнення нестійкого стаціонарного стану типу сідла та множинності стаціонарних станів при умові: $DetJ|_S < 0$. Коли ж мають місце вказані причини нестійкості системи разом або окремо, то можливе виконання як умов виникнення коливань через бiфуркацію Хопфа: $TrJ|_S = 0$ і $DetJ|_S > 0$, так і виконання умов виникнення множинності стаціонарних станів через статичну бiфуркацію: $TrJ|_S < 0$ і $DetJ|_S = 0$.

РЕЗЮМЕ. Построена математическая модель анодного растворения металла в потенциостатическом режиме при наличии процесса пассивации за счет образования пористой гидроксидной пленки. С помощью методов линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа определены условия возникновения множественности стационарных состояний и осцилляторных решений. Показано, что как пористая пассивационная, так и монослойная пленка могут быть причиной возникновения осцилляторного поведения.

SUMMARY. The mathematical model of anodic dissolution of metal whys formation pore hydroxyl film was described at the potentiostatical regime. Using the theory of linear stability and bifurcation analysis was found conditions of derivations multiplicity of steady states and current oscillations. Was shown that pore and monolayer passivation film maybe cause of begining the oscillatory behaviour.

1. *Franck U.F.* // *Z. Electrochem.* -1958. -**62**. -S. 649.
2. *Феттер К.* // *Электрохимическая кинетика.* -М.: Химия, 1967.
3. *Wojtowicz J.* // *Modern Aspects of Electrochemistry.* -1972. -№ 8. -P. 47.
4. *Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б.* // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* -М.: ВИНТИ, 1989. -Т. 30. -С. 170.
5. *Нечипорук В.В., Берладин И.В.* // *Укр. хим. журн.* -2004. -**70**, № 2. -С. 99.
6. *Talbot J.B., Oriani R.A.* // *J. Electrochim. Acta.* -1985.

-**30**. -P. 1277.

7. *Koper M.T.M.* *Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos.* -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
8. *Hachkar M., Beden B., Lamy C.* // *J. Electroanal. Chem.* -1990. -**287**. -P. 81.
9. *Hunger H.F.* // *J. Electrochem Soc.* -1968. -**115**. -P. 492.
10. *Xu Y., Schell M.* // *J. Phys. Chem.* -1990. -**94**. -P. 7137.
11. *Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E.* // *J. Chem. Phys.* -1968. -**48**. -P. 4333.
12. *Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M.* // *J. Electroanal. Chem.* -1990. -**286**. -P. 279.
13. *Albahadily F.N., Shell M.* // *Ibid.* -1991. -**308**. -P. 151.
14. *Joncich M.J., Hackermann N.* // *J. Phys. Chem.* -1953. -**57**. -P. 674.
15. *Sawyer D.T., Seo E.T.* // *J. Electroanal. Chem.* -1963. -**5**. -P. 23.
16. *Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д.* // *Электрохимия.* -2007. -**43**, № 9. -С. 1—8.