



УДК 530.182;544.651.22;544.65:544.4;544.636/.638

© 2012

О. И. Гичан

Влияние толщины диффузионного слоя на возникновение динамических неустойчивостей в модельном электрокаталитическом процессе

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. А. Омельчуком)

Определено влияние толщины диффузионного слоя Нернста на возникновение неустойчивостей Хопфа, седло-узел и гомоклинной неустойчивости в модельном электрокаталитическом процессе на поверхности сферического электрода при потенциостатических условиях. Показано, что увеличение толщины диффузионного слоя Нернста способствует расширению области потенциалов (в системе могут наблюдаться спонтанные периодические колебания тока), а также области бистабильности системы. Возможная реализация в системе гомоклинной бифуркации может привести к более сложным динамическим режимам.

Электрохимические системы являются сложными динамическими системами, управляемыми множеством нелинейных механизмов. Автором настоящего сообщения рассматриваются особенности нелинейного поведения модельной электрохимической системы, в которой потенциалозависимой адсорбции-десорбции предшествует гомогенная химическая реакция, при этом электродная реакция протекает в потенциостатических условиях. В качестве контрольного параметра системы была выбрана толщина диффузионного слоя — профиль изменения концентрации электроактивных частиц. Как известно, на его величину влияют происходящие в системе электрохимические реакции, конвекция (перемешивание) и другие внешние контрольные параметры [1–4].

Условия реализации в системе динамических неустойчивостей, ведущих к периодическим осцилляциям тока, мультистабильности стационарных состояний, возможному хаотическому поведению, определяются по импедансным диаграммам [5–13]. Исследуемый модельный электрокаталитический процесс был предложен для описания спонтанных периодических осцилляций тока, или потенциала электрода, при электроокислении малых органических молекул на Pt-электродах и других металлах из этой группы для практического применения в топливных элементах [5, 6]. Как и в работах [11–13], схема процесса была дополнена стадией предшествующей химической реакции, в ходе которой образуются электроактивные частицы.

1. Теоретическая часть. Схематически модельный процесс описывается следующим образом:



(здесь k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной химической реакции; а k_a, k_d, K_e — константы скорости адсорбции, десорбции и переноса электрона соответственно).

Пренебрегая влиянием омических потерь и влиянием двойного слоя, приведем кинетические уравнения электрокаталитической реакции на поверхности сферического электрода

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = \nu_1(t) - \nu_2(t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) - kc(r, t) \quad (3)$$

с граничными условиями

$$c(\delta, t) = c_0, \quad (4)$$

$$J_c(r_0, t) = -D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -\nu_1(t), \quad (5)$$

где $c(r, t)$ — концентрация электроактивных частиц; $\theta(t)$ — степень покрытия электродной поверхности адсорбатом; Γ — максимальная поверхностная концентрация при $\theta(t) = 1$, k — эффективная скорость предшествующей гомогенной химической реакции; J_C — диффузионный поток адсорбирующихся частиц на поверхность электрода; D — коэффициент диффузии; $\delta = r_0 + d$; d — толщина диффузионного слоя Нернста; c_0 — объемная равновесная концентрация. Начало координат совпадает с центром сферического электрода.

Скорости адсорбции-десорбции $\nu_1(t)$ и переноса электрона $\nu_2(t)$ удовлетворяют уравнениям

$$\nu_1(\theta(t), c(r_0, t)) = \Gamma k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) c(r_0, t) (1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) \theta(t), \quad (6)$$

$$\nu_2(t) = \Gamma K_e(t) \theta(t) = \Gamma k_e \exp(\alpha b E(t)) \theta(t), \quad (7)$$

где α — фактор симметрии электронного переноса в направлении окисления; E — потенциал электрода; $b = F/RT$, F — число Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; γ — аттракционная постоянная.

Плотность фарадеевского тока задается уравнением

$$i_f(t) = F \Gamma k_e \exp[\alpha f E(t)] \theta(t) = F \nu_2(t). \quad (8)$$

Импеданс электрохимической системы тесно связан с ее линейной устойчивостью [5–7, 14]. Бифуркация Хопфа может происходить в системе тогда, когда ее импеданс равен нулю при частоте, не равной нулю. Необходимым условием для реализации в системе бифуркации седло–узел является равенство нулю поляризационного сопротивления. Оно, как известно, равно импедансу системы при нулевой частоте. Выражение для импеданса электрохимической системы получали как ответ системы на отклонение потенциала от своего стационарного значения при наложении периодического сигнала малой амплитуды. Стационарные

значения потенциала электрода E_{st} и концентрации на поверхности электрода c_{st} ($r = r_0$) находим из уравнений (2), (3) с граничными условиями (4), (5):

$$E_{st} = (\alpha b)^{-1} \ln \left[\frac{m_c^*(c_0 - c_{st}(r_0))}{\Gamma k_e \theta_{st}} \right], \quad (9)$$

$$c_{st}(r_0) = \frac{m_c^* c_0 + \Gamma k_d \theta_{st} e^{-\gamma \theta_{st}/2}}{m_c^* + (1 - \theta_{st}) \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st}/2}}. \quad (10)$$

Здесь введены величины $m_c^* = m_c(1 + \varepsilon G_0)/G_0$, $m_c = D/d$, $\varepsilon = d/r_0$, $G_0 = (\text{th} \sqrt{\tau_d k})/\sqrt{\tau_d k}$, $\tau_d = d^2/D$ (где τ_d – диффузионное время релаксации).

Опуская расчеты, приведем окончательное выражение для фарадеевского импеданса в пространстве изображений Лапласа ($\bar{F}(s) = \int_0^\infty f(t)e^{-st} dt$, где $s = \sigma + j\omega$, $j = \sqrt{-1}$):

$$\bar{Z}_f(s) = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{\partial_\theta \nu_2 [1 + \varepsilon G(1 + \mu \partial_c \nu_1)]}{\Gamma s [1 + \varepsilon G(1 + \mu \partial_c \nu_1)] - \partial_\theta \nu_1 (1 + \varepsilon G)} \right\}. \quad (11)$$

Здесь частные производные обозначены как $\partial_x u = \partial u / \partial x$, а также введены следующие величины:

$$G = \frac{\text{th} \sqrt{\tau_d(k+s)}}{\sqrt{\tau_d(k+s)}},$$

$$\partial_\theta \nu_1 = \Gamma \left\{ k_d \exp\left(-\frac{\gamma \theta_{st}}{2}\right) \left[\frac{\gamma \theta_{st}}{2} - 1 \right] + k_a \exp\left(\frac{\gamma \theta_{st}}{2}\right) c_{st}(r_0) \left[\frac{\gamma(1-\theta_{st})}{2} - 1 \right] \right\},$$

$$\partial_c \nu_1 = \Gamma k_a (1 - \theta_{st}) \exp\left(\frac{\gamma \theta_{st}}{2}\right), \quad \partial_\theta \nu_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}),$$

$$\partial_E \nu_2 = \alpha f \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}) \theta_{st}, \quad \mu = \frac{r_0}{D},$$

$R_{ct} = 1/(\partial i_f / \partial E)_{st} = 1/(F \Gamma \alpha b k_e \exp(\alpha b E_{st}) \theta_{st})$ (где R_{ct} – сопротивление переноса заряда).

Для определения точек бифуркации Хопфа исследовали нули импеданса с изменением потенциала электрода:

$$\Psi(k, s, \theta) = (\Gamma s + \partial_\theta \nu_2) [1 + \varepsilon G(1 + \mu \partial_c \nu_1)] - \partial_\theta \nu_1 (1 + \varepsilon G) = 0. \quad (12)$$

Точки бифуркации седло–узел находили по уравнению

$$Z_P(k, \theta) = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{\partial_\theta \nu_2 [1 + \varepsilon G_0(1 + \mu \partial_c \nu_1)]}{-\partial_\theta \nu_1 (1 + \varepsilon G_0)} \right\} = 0, \quad (13)$$

где Z_p – поляризационное сопротивление системы, равное импедансу системы при нулевой частоте, $\omega \rightarrow 0$; $Z_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f(\omega)$; $G_1 = \text{th} \sqrt{\tau_d k} / \sqrt{\tau_d k}$.

Переход из пространства Лапласа в пространство Фурье осуществлялся заменой $s = j\omega$. Для модельных расчетов были приняты следующие значения параметров системы:

$\Gamma = 10^{-9}$ моль · см⁻²; $\gamma = 5$; $\Gamma k_a = 0,1$ см · с⁻¹; $\Gamma k_d = 10^{-5}$ моль/(см² · с); $k_e = 10$ с⁻¹; $D = 10^{-5}$ см²/с;

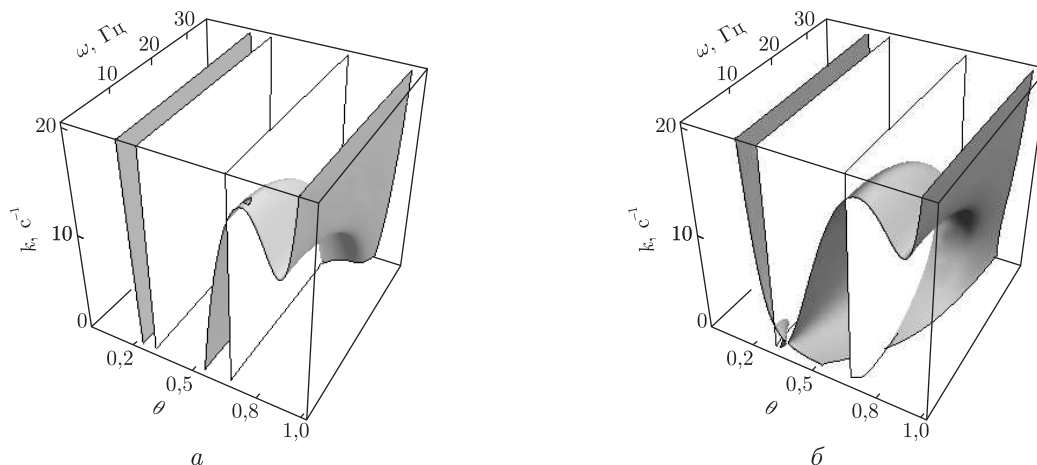


Рис. 1. Поверхности обращения в ноль действительной (светлая) и мнимой (темная) частей фарадеевского импеданса системы для $d = 10^{-3}$ см (а) и $d = 10^{-2}$ см (б)

$d = 10^{-2}$ см; $\alpha = 0,5$; $C_0 = 10^{-5}$ моль/см³; $F = 96484$ Кл/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $T = 300$ К; $b = F/RT = 38,7$ В⁻¹.

Численные расчеты были выполнены с использованием математического пакета MathematicaTM.

2. Результаты и их обсуждение. Рассматриваемая система (1) принадлежит к N-NDR типу, т.е. ее стационарные поляризационные $i_{fst} - E_{st}$ кривые имеют N-образную форму с областью отрицательного дифференциального сопротивления (NDR). При выбранном значении аттракционной постоянной γ на вольт-амперных кривых есть область бистабильности, где одному значению потенциала электрода отвечают два значения тока.

Поверхности нулей мнимой и действительной частей импеданса системы, а именно функции $\text{Re}[\Psi(k, s, \theta)] = 0$ и $\text{Im}[\Psi(k, s, \theta)] = 0$ при двух значениях толщины диффузионного слоя d демонстрирует рис. 1. Линии пересечения данных поверхностей состоят из точек бифуркации Хопфа. Их координаты — это бифуркационные значения частоты ω_H , степени покрытия электрода адсорбатом θ_H и эффективной скорости предшествующей химической реакции k_H .

Увеличение параметра d ведет к увеличению области неустойчивости Хопфа. При $d = 10^{-3}$ см в системе существует только одна область значений ω_H, θ_H, k_H , при которых поверхности $\text{Re}[\Psi(k, s, \theta)] = 0$ и $\text{Im}[\Psi(k, s, \theta)] = 0$ пересекаются (см. рис. 1, а), как и для случая плоского электрода [11–13]. На срезках этих поверхностей при фиксированном значении параметра $k < k_{th}$, где k_{th} — некоторое пороговое значение скорости предшествующей химической реакции ($k_{th} \approx 16$ с⁻¹), можно найти только одну точку бифуркации Хопфа. При $k > k_{th}$ система устойчива к бифуркации Хопфа — поверхности $\text{Re}[\Psi(k, s, \theta)] = 0$ и $\text{Im}[\Psi(k, s, \theta)] = 0$ не пересекаются.

В случае $d = 10^{-2}$ см система имеет две области бифуркационных значений ω_H, θ_H, k_H (рис. 1, б). При фиксированном значении параметра $k < k_{th1}$ ($k_{th1} \approx 4$ с⁻¹) в системе есть две точки бифуркации Хопфа, где реальная и мнимая части фарадеевского импеданса обращаются в ноль при частоте, не равной нулю. Для области значений $k_{th1} < k < k_{th2}$ ($k_{th2} \approx 31$ с⁻¹) имеем только одну точку бифуркации Хопфа. Для значений $k > k_{th2}$ автоколебания в системе отсутствуют.

При полубесконечной диффузии, $d \rightarrow \infty$, бифуркационные значения ω_H , θ_H , k_H электрохимической системы стремятся к таковым для случая $d = 10^{-2}$ см. При малых значениях толщины диффузионного слоя, а именно при $d = 10^{-4}$ см, поверхности $\text{Re}[\Psi(s, \theta, k)] = 0$ и $\text{Im}[\Psi(s, \theta, k)] = 0$ не пересекаются — условия реализации бифуркации Хопфа не выполняются.

Для нахождения бифуркационных значений степени покрытия электродной поверхности адсорбатом θ_{SN1} и θ_{SN2} , которые ограничивают область бистабильности системы, численно решалось уравнение (13). Искомые значения находились как точки пересечения кривой $Z_p(k, \theta)$ с осью абсцисс при фиксированном значении параметра k . Согласно проведенным расчетам, область бистабильности системы незначительно увеличивается при увеличении параметров k и d .

Значения электрохимических параметров системы в точках бифуркации Хопфа и седло–узел для случая $d = 10^{-2}$ см и трех характерных областей изменения параметра k демонстрирует табл. 1. В области $k < k_{th1}$, когда в системе существует две точки бифуркации Хопфа, то одна из них совпадает с точкой бифуркации седло–узел (точки 4 и 3 см. в табл. 1). Такая же ситуация приведена и для $k_{th1} < k < k_{th2}$ в системе с одной точкой бифуркации Хопфа (точки 1' и 2' см. в табл. 1). Для значений $k > k_{th2}$ в системе без автоколебания имеем только бифуркацию седло–узел (точки 1'' и 2'' см. в табл. 1). Совпадение бифуркационных значений электрохимических параметров в точках бифуркации Хопфа и седло–узел указывает на возможную реализацию в системе гомоклинической бифуркации [7], ведущей к сложным динамическим режимам, включая хаос [15].

Импедансные диаграммы Найквиста в точках бифуркации Хопфа и седло–узел (см. табл. 1) изображены на рис. 2, а–в. Увеличение скорости объемной реакции ведет к уменьшению индуктивной петли с отрицательной и положительной реальной частью фарадеевского импеданса, увеличение же толщины диффузионного слоя — к обратному эффекту.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что значение толщины диффузионного слоя Нернста существенно влияет на возникновение динамических нестабильностей в электрохимической системе.

Таблица 1. Значения параметров электрохимической системы

Бифуркация	Точка бифуркации	ω , Гц	θ	i_{fst} , А · см ⁻²	E_{st} , В
Хопфа	1	10,58	0,7000	0,000920	0,015947
Седло–узел	2	0	0,6505	0,000873	0,017021
То же	3	0	0,2907	0,000130	-0,039624
Хопфа	4	3,04	0,2851	0,000128	-0,039439
Хопфа	1'	25,39	0,6650	0,003400	0,086171
Седло–узел	2'	0	0,6494	0,003327	0,086274
То же	3'	0	0,2904	0,000492	0,029074
Седло–узел	1''	0	0,6490	0,004785	0,105084
То же	2''	0	0,2902	0,000703	0,047556

Примечание. Бифуркация Хопфа и седло–узел для $k = 0,5 \text{ с}^{-1}$ и $d = 10^{-2}$ см (в точках 1–4), для $k = 15 \text{ с}^{-1}$ и $d = 10^{-2}$ см (в точках 1'–3'), а также бифуркация седло–узел для $k = 35 \text{ с}^{-1}$ и $d = 10^{-2}$ см (в точках 1'', 2'').

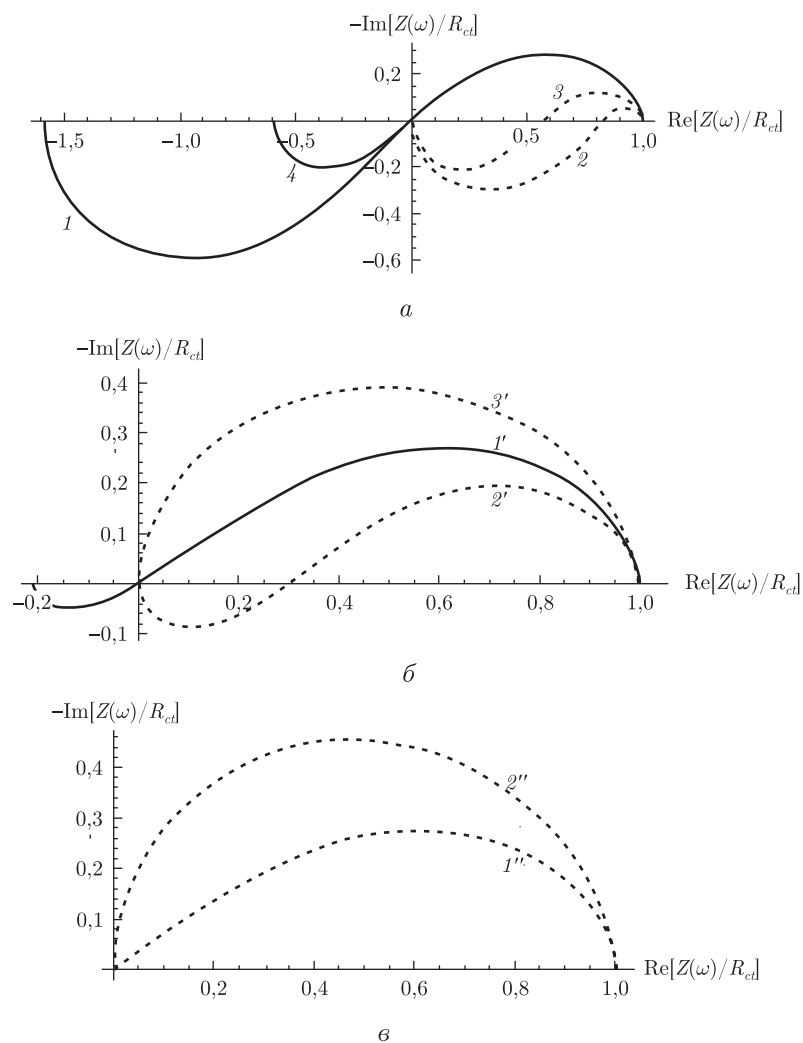


Рис. 2. Диаграммы Найквиста поведения фарадеевского импеданса в комплексной плоскости: *a* — в точках бифуркации Хопфа (кривые 1, 4) и седло-узел (кривые 2, 3) для $d = 10^{-2}$ см и $k = 0,5 \text{ c}^{-1}$; *б* — в точках бифуркации Хопфа (кривая 1') и седло-узел (кривые 2' и 3') для $d = 10^{-2}$ см и $k = 15 \text{ c}^{-1}$; *в* — в точках бифуркации седло-узел (кривые 1'' и 2'' для $d = 10^{-2}$ см и $k = 35 \text{ c}^{-1}$). (Кривые, приведенные на диаграммах, соответствуют точкам бифуркаций в табл. 1.)

1. Molina A., Gonzalez J., Henstridge M. C., Compton R. G. Analytical expressions for transient diffusion layer thicknesses at non uniformly accessible electrodes // *Electrochim. acta.* — 2011. — **56**. — P. 4589–4594.
2. Velasco J. G. On the dependence of the Nernst diffusion layer thickness on potential and sweep rate for reversible and of the thickness of the charge transfer layer for irreversible processes studied by application of the linear potential sweep method // *Ibid.* — 2006. — **51**. — P. 2971–2976.
3. Diard J.-P., Gorrec B. L., Montella C. Diffusion layer approximation under transient conditions // *J. Electroanal. Chem.* — 2005. — **584**. — P. 182–191.
4. Prasad M. A., Sangaranarayanan M. V. Analysis of the diffusion layer thickness, equivalent circuit and conductance behaviour for reversible electron transfer processes in linear sweep voltammetry // *Electrochim. acta.* — 2004. — **49**. — P. 445–453.
5. 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.
6. Koper M. T. M. Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // *Ibid.* — 1996. — **409**, No 1./2. — P. 175–182.

7. Koper M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – **94**, No 10. – P. 1369–1378.
8. Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А., Волков С. В. Особенности поведения электрохимической системы при неустойчивости Хопфа для сферического электрода // Электрохимия. – 2008. – **44**, № 5. – С. 641–648.
9. Гичан О. І., Потоцька В. В., Омельчук А. О. Вплив геометрії електрода на виникнення нестійкості Хопфа при електрохімічному розчиненні металів // Доп. НАН України. – 2009. – № 11. – С. 128–134.
10. Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А. Геометрия электрода и неустойчивость Хопфа // Электрохимия. – 2010. – № 5. – С. 525–531.
11. Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А. Влияние кинетических параметров предшествующей химической реакции на возникновение неустойчивости в электрохимической системе с электрокаталитическим окислением // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 130–136.
12. Потоцкая В. В., Гичан О. И. Динамические неустойчивости модельной электрохимической системы с электрокаталитическим окислением и предшествующей химической реакцией // Электрохимия. – 2011. – **47**, № 3. – С. 358–366.
13. Pototskaya V. V., Gichan O. I., Omel'chuk A. A. Predicting the onset of spontaneous oscillations using impedance method // J. Concr. Applic. Math. – 2011. – **9**, No 1. – P. 68–75.
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. McCullen N. J., Moresco P. Route to hyperchaos in a system of coupled oscillators with multistability // Phys. Rev. E. – 2011. – **83**. – 046212. – 9 p.

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

Поступило в редакцию 28.07.2011

О. І. Гічан

Вплив товщини дифузійного шару на виникнення динамічних нестійкостей в модельному електрокаталітичному процесі

Визначено вплив товщини дифузійного шару Нернста на виникнення нестійкості Хопфа, сідло-вузол та гомокліної нестійкості в модельному електрокаталітичному процесі на поверхні сферичного електрода за потенціостатичних умов. Показано, що збільшення товщини дифузійного шару Нернста спричинює розширення області потенціалів (у системі можуть спостерігатися спонтанні періодичні коливання струму), а також області бістабільності системи. Можлива реалізація в системі гомокліної біфуркації може привести її до більш складних динамічних режимів.

O. I. Gichan

Influence of the diffusion layer thickness on the appearance of dynamical instabilities in a model electrocatalytic process

The influence of the Nernst diffusion layer thickness on the appearance of the Hopf instability, saddle-node instability, and homoclinic instability in a model electrocatalytic process on a spherical electrode surface under potentiostatic conditions is determined. It is shown that the Nernst diffusion layer thickness increase leads to an increase in the potential range, where spontaneous periodic current oscillations can be observed and also in the system bistability range. A possible realization of the homoclinic bifurcation in the system can initiate more complicated dynamical regimes.