

trolytic copper electroprecipitation kinetics in electrolyte contained small additions of ligand has been revealed. The formation of mixed copper complexes through the electrolysis and their participation in precipitation process of glittering copper layers has been confirmed experimentally.

1. *Кравцов В.И.* Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
2. *Кварацхелия Р.К.* // Собщ. АН Груз. ССР. Сер. хим. -1968. -№ 3. -С. 631—636.
3. *Донченко М.И., Барсуков В.З., Мотронюк Т.И.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -2001. -**IX**, № 2. -С. 16—21.
4. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-

ion complexes. Suppl. № 1. Inorganic ligands. - London, 1974.

5. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. -М.:Л.: Химия, 1966.
6. *Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А.* // Журн. прикл. химии. -1989. -№ 1. -С. 33—37.
7. *Орехова В.В., Андриященко Ф.К.* Полилигандные электролиты в гальваностегии. -Харьков: Виц. шк., 1979.
8. *Пилавов И.Г., Егорова А.И.* // Электрохимия. -1979. -**XV**. -Вып. 2. -С. 283—284.
9. *Матулис Ю.Ю.* Блестящие электролитические покрытия. -Вильнюс: Минтис, 1969.
10. *Антропов Л.* Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 16.04.2007

УДК 544.4.018:544.723

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

ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ ІЗ СПЕЦИФІЧНОЮ СПІВАДСОРБЦІЄЮ КОМПОНЕНТІВ

Досліджено поведінку електрохімічних систем із супутньою специфічною співадсорбцією двох неелектроактивних речовин та однієї електроактивної речовини з неелектроактивною речовиною. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу вивчено умови виникнення нестійкості стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною може бути притягуюча адсорбат-адсорбат взаємодія та відновлення сильних окисників на катоді і окиснення сильних відновників на аноді.

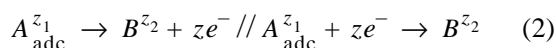
У зв'язку із вичерпністю запасів нафти і газу все більше вчених привертають свою увагу до альтернативних джерел енергії. Такими джерелами є, наприклад, вітрова енергія, енергія припливів і відпливів, сонячна енергія, біоенергетика, а також паливні елементи.

Найбільш активно зараз досліджуються паливні елементи. Є дані, що до 2010 року паливні елементи складуть достойну конкуренцію нікель-кадмієвим та іншим елементам живлення. Найбільш корисну роботу виходу можна отримати у випадку квазірівноважного процесу. Проте більшість реальних процесів відбуваються в області, далекій від рівноваги. Найбільш наближеним до стану термодинамічної рівноваги є процес релаксаційних осциляцій (коливань) у системі. Щоб теоретично вивчити можливість існування осциляцій у системі, необхідно побудувати та дослідити з допо-

могою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу її адекватну математичну модель.

Досить часто в якості анолітів для паливних елементів використовуються малі органічні молекули (метанол, формальдегід, мурашина кислота та інші). Щоб пройшло окиснення цих молекул, їм необхідно адсорбуватись на поверхні електрода. Зараз відомо дуже багато систем з окисненням малих органічних молекул, в яких відбуваються осциляції [1—5].

Розглянемо систему, в якій процес електрохімічного перетворення відбувається через стадію специфічної адсорбції:



в присутності специфічної адсорбції неелектроак-

© О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, В.В. Ткач, М.М. Ткачук, 2009

тивної речовини:

$$X \leftrightarrow X_{\text{adc}} \quad (3)$$

Припускаємо, що в системі відбувається активне перемішування розчину, тому конвективний потік у дифузійному шарі відсутній. Міграційним потоком нехтуємо (надлишок фонового електроліту). Також припускається лінійний розподіл концентрацій у дифузійному шарі. Можна показати, що динаміка системи моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_0}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta}(c_1 - c_0) \right); \\ F_2 = \frac{d\theta}{dt} = \Gamma_{\text{max1}}^{-1} (w_1 - w_{-1} - w_2); \\ F_3 \equiv \frac{dq}{dt} = i - i_F, \end{cases} \quad (4)$$

де w_1, w_{-1} — швидкості адсорбції та десорбції процесів (1); w_2 — електрохімічного процесу (2); D — коефіцієнт дифузії йонів A^{z_1} ; δ — товщина дифузійного шару; c_0, c_1 — концентрації йонів A^{z_1} біля поверхні електрода і в об'ємі розчину відповідно; q — густина заряду металічної обкладки електрода; i_F — густина фарадеївського струму; Γ_{max1} — максимальна поверхнева концентрація речовини А.

$$q = K_0\phi_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\phi_0 - \phi_{N1})\theta_1 + K_2(\phi_0 - \phi_{N2})\theta_2, \quad (5)$$

K_0, K_1, K_2 — інтегральні ємності щільної частини ПЕШ відповідно при $\theta_1=\theta_2=0, \theta_1=1, \theta_2=0$ та $\theta_1=0, \theta_2=1$; ϕ_0 — потенціал нульового заряду; ϕ_{N1} і ϕ_{N2} — стрибок потенціалу в щільній частині ПЕШ електрода при переході від $\theta_1=\theta_2=0$ відповідно до $\theta_1=1$ та $\theta_2=1$; θ_1 і θ_2 — ступені заповнення поверхні електрода речовинами А та Х.

Якщо розглядати нашу систему у гальваностатичному режимі, можна записати:

$$i = i_0 // i = -i_0, \quad i_F = i_a - i_k = zFw_2 // -zFw_2. \quad (6)$$

З урахуванням основного постулата хімічної кінетики рівняння для швидкості електрохімічного процесу виглядає так:

$$\begin{aligned} w_2 &= k_2\theta_1 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0\right) // w_2 = \\ &= k_2\theta_1 \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0\right), \end{aligned} \quad (7)$$

де k_2 — константа швидкості електрохімічного процесу; α — коефіцієнт переносу; z — кількість

електронів, що беруть участь у елементарній електрохімічній стадії.

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \cdot \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_1\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\text{max1}}} \gamma\right) \cdot \\ &\cdot \exp(a\theta_1) \cdot c_0(1 - \theta_1 - \theta_2), \\ w_{-1} &= k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_1\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\text{max1}}} (1 - \gamma)\right) \cdot \\ &\cdot \exp(a\theta_1) \cdot \theta_1, \end{aligned}$$

$0 \leq \gamma \leq 1$ — константа.

Одночасна адсорбція речовин А і Х підкоряється системі змішаних ізотерм Фрумкіна:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_{01} \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_1\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\text{max1}}} \gamma\right), \\ \beta_2 c_2 &= \frac{\theta_2}{n_2(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \cdot \exp(-2n_2 g_{22} \theta_2 - \\ &\quad - 2n_2 g_{12} \theta_1), \\ \beta_1 c_1 &= \frac{\theta_1}{n_1(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \cdot \exp(-2n_1 g_{11} \theta_1 - 2n_1 g_{12} \theta_2). \end{aligned} \quad (8)$$

У цих рівняннях c_1 і c_2 — об'ємні концентрації речовин А та Х; n_1, n_2 — коефіцієнти витіснення з поверхні молекул води (або їх асоціатів) відповідними молекулами адсорбату; β_1 і β_2 — константи адсорбційної рівноваги речовин А та Х; g_{11}, g_{12}, g_{22} — безрозмірні параметри, що характеризують енергію міжмолекулярної взаємодії в адсорбційному шарі відповідно молекул 1-1, 1-2 та 2-2.

Поведінку в електрохімічній системі будемо досліджувати за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Розрахуємо функціональну матрицю Якобі для системи (4):

$$I = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Елементи функціональної матриці Якобі, обчислені в стаціонарному стані, мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c_0} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right); & a_{12} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \\ &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} \right); & a_{13} &= \frac{\partial F_1}{\partial q} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial q} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} \Big); \quad a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_0} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial c}; \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \\
& = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right); \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial q} = \\
& = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial q} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} - \frac{\partial w_2}{\partial q} \right); \quad a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_0} = 0; \\
& a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = - \frac{\partial i_F}{\partial \theta} = - zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta} // a_{32} = zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta}; \\
& a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = - \frac{\partial i_F}{\partial q} = - zF \frac{\partial w_2}{\partial q} // a_{33} = zF \frac{\partial w_2}{\partial q},
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial w_1}{\partial c_0} = \frac{w_1}{c_0}, \quad \frac{\partial w_1}{\partial \theta} = aw_1 - \frac{w_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} - \\
& - \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0^2 + K_1\varphi_{N1}}{RT\Gamma_{\max 1}} \gamma \frac{d\varphi_0}{d\theta}, \quad \frac{\partial w_1}{\partial q} = \\
& = - \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_N}{RT\Gamma_{\max}} \gamma w_1 \frac{d\varphi_0}{dq}, \quad \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} = -aw_{-1} + \\
& + \frac{w_{-1}}{\theta_1} + \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}}{RT\Gamma_{\max 1}} (1 - \gamma) \frac{d\varphi_0}{d\theta}, \\
& \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} = \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}}{RT\Gamma_{\max 1}} (1 - \gamma) \frac{d\varphi_0}{dq}, \\
& \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta} + \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} // \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta} - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}, \\
& \frac{\partial w_2}{\partial q} = \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} // \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial q}, \\
& \varphi_0 = \frac{q + K_1\varphi_{N1}\theta_1 + K_2\varphi_{N2}\theta_2}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2}, \\
& \frac{d\varphi_0}{d\theta} = \frac{\varphi_0(K_0 - K_1 - K_2) + K_1\varphi_{N1} + K_2\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2}, \\
& \frac{d\varphi_0}{dq} = \frac{1}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2}.
\end{aligned}$$

Як відомо, стійкість характеризується власними значеннями матриці Якобі ω , які є коренями характеристичного рівняння:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \omega & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \omega \end{vmatrix} = 0$$

або

$$\omega^3 + p\omega^2 + q\omega + s = 0,$$

де коефіцієнти p, q, s визначаються із співвідношень:

$$\begin{aligned}
p & = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\
q & = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \\
s & = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.
\end{aligned}$$

Якщо всі власні значення ω мають від'ємні дійсні частини, то стаціонарний стан стійкий, необхідну і достатню умову цього дає критерій Рауса-Гурвіца. Він вимагає, щоб були позитивні всі головні діагональні мінори матриці Гурвіца:

$$\begin{pmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{pmatrix}.$$

Головні діагональні мінори матриці Гурвіца:

$$\Delta_1 = p, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} p & 1 \\ s & q \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{vmatrix}.$$

Таким чином, умова Гурвіца виглядає так:

$$\Delta_1 > 0, \quad \Delta_2 > 0, \quad \Delta_3 > 0.$$

Відмітимо, що оскільки $\Delta_3 = \Delta_2 s$, то остання із умов може бути замінена вимогою $s > 0$.

Для даної системи існують області параметрів, де ці умови порушуються, що приводить до виникнення нестійкостей. У залежності від коренів характеристичного рівняння (ХР) для розглянутої нами триваріантної системи мають місце 4 випадки:

1. Всі корені ХР дійсні і одного знаку; стан рівноваги — стійкий (нестійкий) вузол, якщо всі корені від'ємні (додатні).

2. Один із коренів ХР дійсний, а два інших — спряжені комплексні, причому їхня дійсна частина має той же знак, що і дійсний корінь; стан рівноваги — стійкий (нестійкий) фокус, якщо дійсні частини коренів від'ємні (додатні).

3. Всі корені ХР дійсні, але неоднакових знаків; стан рівноваги — сідло.

4. Один із коренів ХР дійсний, а два інших — спряжені комплексні, причому дійсна їх частина має знак, протилежний знаку дійсного кореня. В цьому випадку через стан рівноваги проходить сепаратрисна поверхня, траєкторії якої — спіралі, що

прямують до нього при $\tau \rightarrow \infty$ ($\tau \rightarrow -\infty$). На сепаратрисній поверхні буде відповідно стійкий (нестійкий) фокус. Дві траєкторії лежать по різні боки від сепаратрисної поверхні і називаються сепаратрисами, що прямують до стану рівноваги при $\tau \rightarrow -\infty$ ($\tau \rightarrow \infty$) з визначеною загальною дотичною. Цей стан рівноваги — сідло-фокус (СФ).

Межею областей з одним дійсним коренем і з трьома дійсними коренями є поверхня, яка в просторі pqs визначається співвідношенням:

$$\Delta \equiv -p^2q^2 + 4p^3s + 4q^3 - 18qps + 27s^2 = 0.$$

Якщо $\Delta > 0$, ХР має один дійсний корінь і два комплексних спряжених корені, якщо $\Delta < 0$ — ХР має три дійсних кореня. Аналітично тип стаціонарного стану в системі визначається із виконання комплексу однієї з наступних умов:

1. $\Delta_1 > 0$, $\Delta_2 > 0$, $s > 0$ — реалізується критерій Рауса–Гурвіца і система приходить у стійкий стаціонарний стан: для $\Delta < 0$ — це стійкий вузол (тип 1), а для $\Delta > 0$ — стійкий фокус (тип 2).

Порушення критерію Рауса–Гурвіца приводить до виникнення нестійких стаціонарних станів таких типів:

2. $\Delta_1 < 0$, $\Delta_2 < 0$, $s < 0$: для $\Delta < 0$ — нестійкий вузол (тип 3), а для $\Delta > 0$ — нестійкий фокус (тип 4);

1) область із $s < 0$ за виключенням області 2, тобто з урахуванням умов

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_1 < 0, \Delta_2 > 0 \\ \text{або для } \Delta < 0 \text{ — сідло (тип 5), а для } \Delta > 0 \text{ —} \\ \text{сідло-фокус з стійкою } \Delta_1 \geq 0 \text{ сепаратрисною} \\ \text{поверхнею (тип 6).} \end{array} \right.$$

2) область із $s > 0$ за виключенням області 1, тобто з урахуванням умов

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_1 > 0, \Delta_2 < 0 \\ \text{або для } \Delta < 0 \text{ — сідло (тип 7), а для } \Delta > 0 \\ \text{— сідло-фокус з нестійкою } \Delta_1 \leq 0 \text{ сепаратри-} \\ \text{сною поверхнею (тип 8).} \end{array} \right.$$

Необхідна і достатня умова реалізації біфуркації Хопфа аналітично може бути виведена із необхідності межування областей стійкості і нестійкості типів 2 і 8. Звідки одержуємо:

$$\Delta > 0, \Delta_1 > 0, s > 0 \quad \text{і} \quad \Delta_2 = 0.$$

Справді, характеристичний многочлен в точці БХ має два чисто уявних кореня $\omega_{1,2} = \pm i\omega_0$ і один дійсний ω_3 . Тому може бути записаний як

$$(\omega + i\omega_0)(\omega - i\omega_0)(\omega - \omega_3) = \omega^3 - \omega_3\omega^2 + \omega_0^2\omega - \omega_0^2\omega_3.$$

Порівнявши вирази для ХР, отримаємо для граничного циклу: $\Delta_2 = pq - s = 0$, $q > 0$, який буде стійким при $s > 0$. Тому $\Delta_1 > 0$ і, використавши умову $\Delta_2 = 0 \Leftrightarrow s = pq$, отримаємо $\Delta = 4q(p^2 + q)^2 > 0$.

Більш зручно умову БХ представити в коефіцієнтах ХР: $p, q, s > 0$ і $s = pq$.

Автоколивання в системі через біфуркацію Хопфа наступають при умові наявності в головних діагональних елементах позитивних складових (позитивний зворотний зв'язок), оскільки негативні складові (негативний зворотний зв'язок) притаманні всім системам. Виявивши ці позитивні доданки, можна говорити про причини виникнення позитивного зворотного зв'язку, який буде приводити до осциляційної поведінки.

У виразі для головного діагонального елемента маємо дві позитивні складові:

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max 1}^{-1} (a(w_1 + w_{-1}) - \frac{w}{1 - \theta_1 - \theta_2} - \frac{w}{\theta_1} - \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}]^2}{RT\Gamma_{\max} [K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]} \cdot ((\gamma w_1 + (1 - \gamma)w_{-1}) - \frac{w^2}{\theta} - \alpha \frac{zF}{RT} w^2 \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}]}{[K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]})$$

(для анодного процесу) або

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max 1}^{-1} (a(w_1 + w_{-1}) - \frac{w}{1 - \theta_1 - \theta_2} - \frac{w}{\theta_1} - \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}]^2}{RT\Gamma_{\max} [K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]} \cdot ((\gamma w_1 + (1 - \gamma)w_{-1}) - \frac{w^2}{\theta} + \alpha \frac{zF}{RT} w^2 \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}]}{[K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]})$$

(для катодного).

Позитивний доданок:

$$-\Gamma_{\max 1}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w^2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta} > 0 //$$

$$\Gamma_{\max 1}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w^2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta} > 0$$

зумовлює осциляційну поведінку при негативних значеннях φ_0 , що має місце для систем, де елект-

роактивна специфічно адсорбована речовина на аноді є сильним відновником (для катоду необхідні позитивні значення φ_0 , електроактивна речовина — сильний окисник). Він демонструє ефект самоприскорення процесу зміни ступеня заповнення. Щоб показати, чому так відбувається, розглянемо, які процеси відбуваються при зміні ступеня заповнення поверхні електрода електроактивною речовиною. Вони моделюються другим диференціальним рівнянням системи (4) та системою алгебраїчних рівнянь (8), звідки видно, що зміна ступеня заповнення електроактивної речовини виникає внаслідок неспівпадання потоків даної речовини, зумовлених процесами адсорбції–десорбції та електрохімічного перетворення. Для визначеності розглянемо позитивний приріст ступеня заповнення. Якщо при цьому зміна сумарного потоку речовини позитивна:

$$\Gamma_{\max}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) > 0,$$

маємо ефект самоприскорення, якщо негативна, то система повернеться до стаціонарного стану. Виділимо позитивні складові зміни сумарного потоку речовини: збільшення ступеня заповнення поверхні електрода електроактивною речовиною зменшує скачок потенціалу в ПЕШ аноду (збільшує скачок потенціалу в ПЕШ катода):

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} = \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1} + K_1\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)} < 0 //$$

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} = \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1} + K_1\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)} > 0.$$

Це зумовлює два протилежних ефекти — перший ефект прискорює швидкість електрохімічного процесу за рахунок зростання ступеня заповнення: $\frac{w_2}{\theta_1 + \theta_2}$, другий сповільнює її за рахунок зменшення електричних сил взаємодії електронів з металічною поверхнею: $\alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} // -\alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}$. Сумарна зміна швидкості електрохімічного перетворення:

$$\frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta_1 + \theta_2} + \alpha \frac{zF}{RT} w_2$$

$$\cdot \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1} + K_1\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)} // \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta_1 + \theta_2} -$$

$$- \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \cdot \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1} + K_2\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)}.$$

Другий ефект відображається позитивною складовою у виразі для треку Якобіану:

$$- \Gamma_{\max}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1} + K_2\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2} > 0 //$$

$$\Gamma_{\max}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1} + K_2\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2} > 0.$$

У вищевказаній області параметрів системи останній ефект переважає і система осцилює.

Друга область осциляцій виникає при додатному значенні $\Gamma_{\max1}$ ($a(w_1 + w_{-1})$) у випадку притягуючої адсорбат–адсорбат взаємодії. Причому ця взаємодія може відбуватися не лише між молекулами електроактивного компонента, а і між електроактивним компонентом і неелектроактивними домішками.

Умовою виникнення множинності стаціонарних станів (статична біфуркація) $\text{Tr } J < 0$ і $\text{Det } J = 0$,

$$\begin{aligned} \text{Tr } J|_s &= a_{11} + a_{22} + a_{33} = \\ &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + \Gamma_{\max1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) - \\ &- zF \frac{\partial w_2}{\partial q} // \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + \Gamma_{\max1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) + zF \frac{\partial w_2}{\partial q}. \end{aligned}$$

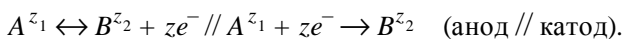
$$\begin{aligned} \text{Det } J|_s &= a_{11}a_{22}a_{13} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{12}a_{21}a_{33} - \\ &- a_{23}a_{32}a_{11} = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{21}(a_{32}a_{13} - \\ &- a_{12}a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) \left[\Gamma_{\max1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) - \Gamma_{\max1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) \right] + \Gamma_{\max1}^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial c_0} \left[\frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) - \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} \right) \left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) \right] \\ &\quad // \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) \left[\Gamma_{\max1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \left(zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) - \Gamma_{\max1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \times \right. \end{aligned}$$

$$\left(zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta}\right) + \Gamma_{\max}^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial c_0} \left[\frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial q} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q}\right) \times \right. \\ \left. \cdot \left(zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta}\right) - \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta}\right) \left(zF \frac{\partial w_2}{\partial q}\right)\right].$$

Для будь-якої системи майже завжди (для більшості значень параметрів) реалізується $\text{Tr } J < 0$, тому визначальною умовою буде $\text{Det} = 0$. З аналізу отриманого виразу для якобіану можна зробити наступний висновок. У даному виразі немає членів, які можуть бути рівними нулю, проте у виразі є позитивні та негативні доданки, що у сумі можуть бути рівними нулю при певних значеннях параметрів системи. Звичайно, їх можна обрахувати для окремо взятої системи, проте для загального аналізу це є непрактичним через громіздкість розрахунків.

Окрім паливних елементів, важливе значення мають також катодні та анодні процеси, що відбуваються на поверхні електрода без специфічної адсорбції електроактивних компонентів. Щоб оптимізувати дані процесу, досить часто в систему додають неелектроактивні домішки (поверхнево-активні речовини та ін.). Розглянемо систему, у якій дві неелектроактивні домішки адсорбуються на поверхні електрода [7—8].

Електрохімічна система складається з наступних реакцій:



У системі також відбувається специфічна адсорбція двох неелектроактивних речовин виду:



В припущенні лінійного розподілу концентрації в дифузійному шарі та відсутності у ньому конвективного та міграційного потоку даного компонента можна показати, що система моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_1}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w + \frac{D}{\delta} (c_1 - c_0)\right) \\ F_2 \equiv \frac{dq}{dt} = i - i_F, \end{cases}$$

$$q = K_0 \varphi_0 (1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1 (\varphi_0 - \varphi_{N1}) \theta_1 + \\ + K_2 (\varphi_0 - \varphi_{N2}) \theta_2.$$

Розглядаючи нашу систему у гальваностатичному режимі, можна записати:

$$i = i_0 // i = -i_0, \quad i_F = i_a - i_k = zFw_2 // -zFw_2.$$

Одночасна адсорбція речовин X і Y підкоряється системі змішаних ізотерм Фрумкіна [6]:

$$\beta_1 = \beta_0 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\varphi_0^2 + 2K_1\varphi_0\varphi_1}{2RT\Gamma_{\max}}\right),$$

$$\beta_2 c_2 = \frac{\theta_2}{n_2(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2n_2 g_{22}\theta_2 - 2n_2 g_{12}\theta_1),$$

$$\beta_1 c_1 = \frac{\theta_1}{n_1(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \exp(-2n_1 g_{11}\theta_1 - 2n_1 g_{12}\theta_2),$$

$$w = kc_0(1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) //$$

$$w = kc_0(1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right).$$

Функціональна матриця Якобі для такої системи матиме вигляд:

$$I = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}.$$

Коефіцієнти функціональної матриці Якобі для цієї системи виглядають наступним чином:

$$b_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_0} \Big|_s = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta}\right); \quad b_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial q} \Big|_s = \frac{2}{\delta} \frac{\partial w}{\partial q};$$

$$b_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_0} \Big|_s = \frac{\partial i_F}{\partial c_0} = -zF \frac{\partial w}{\partial c_0} // a_{21} = zF \frac{\partial w}{\partial c_0};$$

$$b_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial q} \Big|_s = -\frac{\partial i_F}{\partial q} = -zF \frac{\partial w}{\partial q} // b_{22} = zF \frac{\partial w}{\partial q},$$

$$\text{де } \frac{\partial w}{\partial c_0} = k(1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) // k(1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot$$

$$\exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) > 0,$$

$$\frac{\partial w}{\partial q} = -kc_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial q} + \frac{\partial \theta_2}{\partial q}\right) + \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} //$$

$$-kc_0 \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial q} + \frac{\partial \theta_2}{\partial q}\right) - \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q},$$

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = \left\{ K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1 \theta_1 + K_2 \theta_2 + \frac{(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)}{RT \Gamma_{\max}} \times \right.$$

$$\left. \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0 \varphi_0)^2}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} \right\} > 0,$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial q} = \frac{\partial \theta_1}{\partial \varphi_0} \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = \frac{(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)}{RT \Gamma_m} \times$$

$$\times \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} \times \frac{\partial \varphi_0}{\partial q},$$

$$\text{Tr } J|_s = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) - zF \frac{\partial w}{\partial q} // \text{Tr } J|_s = \\ = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + zF \frac{\partial w}{\partial q},$$

$$\text{Det } J|_s = \frac{2D}{\delta^2} zF \frac{\partial w}{\partial q}.$$

Умова множинності стаціонарних станів $\text{Tr } J|_s$ і $\text{Det } J|_s$ еквівалентна умові $\partial w / \partial q = 0$ або

$$-\frac{w}{(1 - \theta_1 - \theta_2)} \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial \varphi_0} + \frac{\partial \theta_2}{\partial \varphi_0} \right) \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} + \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = 0 //$$

$$-\frac{w}{(1 - \theta_1 - \theta_2)} \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial \varphi_0} + \frac{\partial \theta_2}{\partial \varphi_0} \right) \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} - \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = 0.$$

Враховуючи, що обернена інтегральна ємність ПЕШ додатня величина $\frac{\partial \varphi_0}{\partial q} > 0$, отримуємо:

$$-\frac{\theta_1 + \theta_2}{\Gamma_{\max}} \times \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} + \\ + \alpha zF = 0 // \frac{\theta_1 + \theta_2}{\Gamma_{\max}} \times$$

$$\times \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} + \alpha zF = 0.$$

Звідки необхідна умова статичної біфуркації даної системи:

$$K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0 > 0 //$$

$$K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0 < 0.$$

Адсорбція неелектроактивних речовин завжди зменшує інтегральну ємність ПЕШ ($K > K_1$, $K > K_2$), і їх молекули зміщують потенціал нульового заряду хіба що в негативну сторону (точніше, для неполярних молекул $\varphi_N = 0$, для полярних $\varphi_N > 0$). Тому така поведінка системи буде спостерігатися при $\varphi_0 < 0$ ($q > 0$) — на аноді (сильні відновники), або $\varphi_0 > 0$ ($q < 0$) — на катоді (сильні окисники).

Умова виникнення осциляцій через біфуркацію Хопфа $\text{Tr } J|_s = 0$ і $\text{Det } J|_s > 0$ виконується ли-

ше, якщо $\frac{\partial w}{\partial q} < 0 // \frac{\partial w}{\partial q} > 0$.

З урахуванням наведеного вище, ми отримуємо такий же результат: осциляційна поведінка для системи із специфічною адсорбцією двох сторонніх неелектроактивних речовин буде мати місце в певній області параметрів, коли на аноді окиснюються сильні відновники, а на катоді відновлюються сильні окисники.

При аналізі вищенаведених систем нами встановлено умови переходу систем в автоколивний режим через біфуркацію Хопфа. Даний перехід відбувається за умови окиснення сильних відновників на аноді і відновлення сильних окисників на катоді.

Для системи із специфічною адсорбцією електроактивного компоненту умовою для реалізації біфуркації Хопфа є притягуюча адсорбат-адсорбат взаємодія, причому вона може відбуватися як між двома молекулами електроактивної речовини, так і між молекулами електроактивної та неелектроактивної речовини. Реалізація множинності стаціонарних станів (статична біфуркація) для даної системи є досить складною і її можна визначити для окремо взятої системи, проте пошук загальної закономірності є досить громіздким. Статична біфуркація для системи з двома неелектроактивними компонентами є такою ж, як і умова реалізації біфуркації Хопфа.

РЕЗЮМЕ. Исследовано поведение электрохимических систем с попутной соадсорбцией двух неэлектроактивных веществ, а также одного электроактивного с одним неэлектроактивным. С использованием линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа исследованы условия возникновения неустойчивости стационарных состояний и осцилляционного поведения. Показано, что причиной последних может служить притягивающее адсорбат-адсорбат взаимодействие и катодное восстановление сильных окислителей и анодное окисление сильных восстановителей.

SUMMARY. The behavior of the electrochemical systems with the simultaneous co-adsorption of one electroactive and one non-electroactive components and two non-electroactive components is observed. Using the linear unstableness theory and the bifurcation analysis, we've studied the conditions of unstableness of stationary states and of the oscillatory behavior and it's shown, that it can be caused by attractive adsorptive-adsorptive co-action and the cathodic reduction of the strong oxidants and the anodic oxidation of the strong reductants.

1. *Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M.* // J. Electroanal. Chem. -1990.-№ 286. -P. 279—283.
2. *Kodera T., Yamazaki T., Masuda M., Ohnishi R.* // Electrochim. acta. -1988. -**33**, № 4. -P. 537—540.
3. *Wang X., Hsing I.-M.* // J. Electroanal. Chem. -2003. -№ 556. -P. 117—126.
4. *McCarnin M.A., Aris R., Schmidt L.D.* // Proceed. of the royal society of London. Ser. A. Mathematical and Phys. Sciences. -1988. -**415**. -№ 1849. -P. 363—387.
5. *Подловченко Б.И., Колядко Е.А.* // Электрохимия. -2003. -**39**, № 8. -С. 915—919.
6. *Дамаскин Б.Б., Батурина О.А., Сафонов В.А., Сафонов Н.В.* // Там же. -2003. -**39**, № 6. -С. 758—765.
7. *Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Сафонов Н.В.* // Там же. -2004. -**40**, № 8. -С. 899—905.
8. *Сазоу Д., Пагутсас М.* // Там же. -2006. -**42**. -№ 5. -С. 535—550.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 17.09.2008