

О.І. Гічан

ДО ПИТАННЯ ПРО ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЧАСТОТУ СПОНТАННИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОЛИВАНЬ

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: gichan@meta.ua*

Проведено огляд сучасних літературних даних щодо виникнення спонтанних коливань у електрохімічних системах, що мають практичне застосування. Наведено теоретичні результати, отримані на основі модельної електрохімічної системи з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста.

Ключові слова: *електрохімічні коливання, динамічні нестійкості, електрокаталітичні реакції, наноструктурні матеріали, електророзчинення-пасивація-електроосадження металів, модельна N-NDR система*

ВСТУП

Процеси самоорганізації на заряджених поверхнях і сьогодні привертають значну увагу дослідників. Серед них – електрохімічні осциляції – цікаве явище самоорганізації, при якому струм або потенціал електрода здійснює періодичні коливання у постійному зовнішньому електричному полі. Такі динамічні нестійкості виникають лише у нерівноважних системах. Їх дослідження є важливим і з теоретичної, і з практичної точки зору. У багатьох електрохімічних системах нелінійна поведінка поєднується з більшою конверсією енергії, ніж у тих же системах, але у стаціонарному стані [1–4]. Важливим питанням є ідентифікація експериментальних умов для бажаних осциляцій при електрокаталітичних реакціях [1–23], виготовленні наноструктурних матеріалів [24–32], встановленні стійкості металів [33–45]. У всіх випадках нелінійна динаміка системи використовується для контролю за окремими процесами, розвитку діагностики та збільшення ефективності роботи [46].

Часто виникнення осциляцій в електрохімічних системах пов'язують з існуванням на вольт-амперній кривій області негативного диференційного опору (negative differential resistance, NDR), де відбувається зменшення густини струму зі збільшенням

потенціалу [47–51]. Природа NDR тісно пов'язана з існуванням у системі механізму зворотного зв'язку. Відомі два основні класи електрохімічних осциляторів: з N- та S-подібною формою вольт-амперної характеристики. В обох випадках вольт-амперна крива має область NDR. Більшість електрохімічних осциляторів належить до N-NDR класу, серед них: електророзчинення металів, електрокаталітичне окиснення малих органічних молекул, таких як формальдегід, мурашина кислота, метанол та окиснення водню. До S-NDR систем належить електроосадження Zn, електроокиснення CO на поверхні Pt тощо.

Метою роботи є пошук відповіді на питання – які фізико-хімічні фактори впливають на частоту спонтанних коливань нерівноважної системи. У роботі розглядаються недавні експериментальні дані щодо електрохімічних коливань у електрокаталітичних реакціях, створенні наноструктурних матеріалів, процесах електророзчинення-пасивації-електроосадження металів. У роботі представлені теоретичні результати, отримані на основі модельної N-NDR системи [52–58]. Точки біфуркації Хопфа та частоти спонтанних коливань струму системи були отримані на основі теорії спектроскопії електрохімічного імпедансу (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) [59–63].

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОЛИВАННЯ: ЕКСПЕРИМЕНТ

Електрокаталітичні реакції. Виникнення просторово-часових структур на межі поділу електрод/електроліт є результатом взаємодії між поверхневою кінетикою та транспортними процесами. Область межі поділу обмінюється енергією та масою з об'ємом електроліту. Таким чином, система підтримується в умовах, далеких від рівноваги, за рахунок постійного надходження електричної енергії до електрода, що реалізується через потенціостат або гальваностат [47,50]. При гальваностатичних умовах експерименту потенціал робочого електрода змінюється так, щоб значення струму у системі підтримувалося на наперед заданому рівні. При потенціостатичних умовах потенціал робочого електрода підтримується на постійному рівні відносно електрода порівняння.

Осциляторна поведінка при електрокаталітичних реакціях включає осциляції струму при постійному потенціалі (потенціостатичні умови) та осциляції потенціалу при підтриманні у системі постійного струму (гальваностатичні умови). Для першого випадку необхідна наявність у системі омичних втрат, а саме, крім опору розчину, іноді ще й зовнішнього послідовного опору, що викликає зміни і у струмі, і у різниці міжфазного потенціалу (різниці потенціалу на подвійному електричному шарі) [48,51]. З іншого боку, у другому випадку омичний опір не потрібен, що веде до змін лише у різниці міжфазного потенціалу, який є таким же, як і зовнішній потенціал, за винятком постійної різниці, пропорційної омичному опору та прикладеному струму.

Як відомо, механізм електрокаталітичних реакцій включає адсорбцію на поверхні електрода проміжного продукту. Ця стадія викликає сильну залежність швидкості реакції не тільки від матеріалу електрода, а й від складу фонового електроліту, бо речовини, розчинені в електроліті, можуть також адсорбуватися на поверхні електрода. Взагалі, адсорбовані речовини, часто іони, впливають на швидкість реакції, або пригнічуючи, або прискорюючи її. Взаємний

вплив між потенціалозалежною адсорбцією реагентів та речовин у складі електроліту роблять детальне розуміння електрокаталітичних реакцій складною задачею. Більш того, різні адсорбційні процеси, що є джерелом нелінійної поведінки, ще більше ускладнюють ситуацію.

Електроокиснення H_2 . Електроокиснення H_2 на Pt електродах – відносно проста електрокаталітична реакція, що розглядається як модельна система для інших реакцій електрокаталітичного окиснення. Періодичні зміни струму окиснення H_2 були зафіксовані ще у першій половині минулого століття. Проте просторово-часові структури, що виникають при електроокисненні H_2 на Pt електродах, залишаються предметом сучасних досліджень [8]. Крім того, що осциляторна поведінка поєднується з більшою конверсією енергії, дослідження реакції при осциляціях може допомогти у розкритті певних закономірностей, які є прихованими в умовах, близьких до рівноважного режиму роботи.

Більшість низькотемпературних паливних елементів з полімерною електролітною мембраною (polymer electrolyte fuel cell, PEMFC) використовує H_2 , який отримують з природного газу. У такому процесі обов'язково генерується CO, який є отрутою для звичайно використовуваних у паливних елементах каталізаторів. Навіть сліди CO порядку 10 ppm ведуть до втрат напруги у кілька сотень мВ. Тому важливими є пошук дизайну паливного елемента з підвищеною толерантністю до CO та фундаментальні дослідження процесу електроокиснення CO/ H_2 сумішей на Pt та PtRu сплавах. Як було встановлено у [6, 7], у PEMFC системах разом з часовою самоорганізацією можуть спостерігатися просторово-часові картини, що є результатом взаємодії кінетики на міжфазній поверхні, міграційних струмів та глобальних зворотних зв'язків. Дослідження таких складних динамічних режимів спрямовані на вдосконалення роботи та підвищення ефективності цих систем.

Автономним осциляціям у PEMFC на паливі з H_2 , забрудненого CO, присвячена робота [2]. Система нагадує HN-NDR тип осцилятора (N-подібна форма вольт-амперної кривої є прихованою, hidden N-NDR) і має подібну динаміку, що спостерігається при

електроокисненні метанолу. У цій системі прихований негативний імпеданс виникає внаслідок перекриття двох залежних від потенціала ізотерм адсорбції (адсорбція CO та OH) та присутності стадії електрохімічної реакції з високим значенням фарадеївського струму. Для HN-NDR осцилятора, як і для звичайного осцилятора, необхідне існування двох петель зворотного зв'язку (негативного і позитивного). Негативна петля представлена повільним формуванням CO_{ads} при низькому анодному потенціалі. Позитивна петля відповідає за очищення поверхні електрода, іншими словами, автокаталітичному окисненню CO_{ads} при високих потенціалах завдяки утворення кисню. Більша ефективність роботи системи при осциляторному режимі пояснюється більшим загальним значенням напруги, ніж у випадку, коли система перебуває не в осциляторному стані.

У роботі [64] N-подібна форма вольтамперної кривої з областю негативного диференційного опору (NDR) у системі PEMFC пов'язувалася з локальним нестатком кисню та виділенням водню. NDR область вимірювалася за стаціонарних та динамічних умов. В обох випадках подібна форма поляризаційної кривої пов'язувалася з вичерпанням кисню (depletion of oxygen), після чого слідувало збільшення струму при зменшенні напруги у комірці. Ця характеристика вимірювалася у потенціостатичному режимі, при позитивних значеннях напруги у комірці (<100 мВ у стаціонарному стані та ~ 300 мВ за динамічних умов). На основі теоретичної моделі було показано, що за таких позитивних значень напруги у комірці і при вичерпанні кисню у системі виникає зсув потенціалу Нернста, що дозволяє перебіг реакції виділення водню в катодному шарі каталізатора. Результати моделювання збігалися з експериментальними вимірюваннями утвореного на виході з катода водню.

Електроокиснення малих органічних молекул. Більшість повідомлень про осциляторну динаміку електрокаталітичних реакцій стосується малих органічних молекул, що містять один атом вуглецю, менша – тих, які містять декілька С атомів. Такі молекули тестуються для можливого

використання у паливних елементах. Складні молекули, такі як вищі спирти, мають зв'язки вуглець-вуглець, які повинні бути розірвані для формування CO_2 та інших проміжних сполук, наприклад, монооксиду вуглецю. Як наслідок, частково окиснені розчинні речовини та адсорбовані органічні фрагменти можуть почати діяти і ще більше ускладнити осциляторний механізм.

Частота коливань потенціалу або струму під час електрокаталітичного окиснення малих органічних молекул лежить у широкому діапазоні від приблизно 10^3 до 10 Гц, в залежності від речовини, що окиснюється, її концентрації, природи та структури каталізатора, температури, складу, концентрації електроліту, умов масопереносу та інших параметрів. Існує також безпосередній зв'язок з процесами дезактивації поверхні, що розвиваються і відбуваються повільніше у 10^3 разів.

Важливу інформацію можна отримати з аналізу динаміки утворення летких речовин впродовж осциляторного режиму при електроокисненні малих органічних молекул (мурашина кислота, метанол, етанол) на платині. У роботі [16] використовувався метод диференційної електрохімічної мас-спектроскопії та метод множинної лінійної регресії, на основі якого порівнювався загальний розрахований фарадеївський струм з тим, що відповідав утворенню летких речовин, а саме: діоксиду вуглецю для мурашиної кислоти; діоксиду вуглецю та метилформіату для метанолу; діоксиду вуглецю та ацетальдегіду для етанолу. Представлена методологія може бути застосована і до інших систем. Вона є ще одним кроком до використання переваг динаміки самоорганізації на поверхні та отримання інформації про кінетику електрокаталітичних систем.

Електроокиснення CH_2O_2 . У роботі [12] для пояснення зв'язку між різними часовими шкалами при окисненні мурашиної кислоти (CH_2O_2) на платині досліджувався вплив температури на коротко- та довготривалу еволюцію осциляторної поведінки.

Вплив модифікаторів поверхні каталізатора на осциляторну динаміку розглядався у роботі [3]. Електроокиснення мурашиної кислоти відбувалось на впорядкованій інтерметалічній фазі Pt_3Sn та

на полікристалічному платиновому електроді. Була отримана кореляція між каталітичною активністю та осциляторною динамікою. Присутність Sn у інтерметалічному електроді посилювала драматичні зміни в осциляторній динаміці. Було показано, що зменшення середнього значення потенціалу електрода, частоти коливань, а також значне збільшення кількості осциляцій (і часу осциляцій) корелює зі значним збільшенням каталітичної активності Pt₃Sn при електроокисненні мурашиної кислоти. У присутності Sn спостерігалось значне зменшення (у 2–11 разів в залежності від використовуваного струму) швидкості отруєння поверхні каталізатора.

Про особливості виникнення стаціонарних та згасаючих коливань під час окиснення мурашиної кислоти (formic acid oxidation, FAO) за гальваностатичного контролю у прямому паливному елементі (direct formic acid fuel cell, DFAFC) повідомляється у роботі [5]. Тут вказується на те, що використання Pt/C каталізатора у DFAFC веде до того, що анодний потенціал вдається максимально підняти до 600 мВ. Це, в свою чергу, веде до появи лише згасаючих коливань при окисненні мурашиної кислоти. Застосування динамічного водневого електрода для вимірювання значень напруги на аноді у наполовину прямому паливному елементі (half-DFAFC) дозволяє досягти більшого значення потенціалу з анодним газодифузійним електродом у FAO реакції. При цьому спостерігається стаціонарна осциляторна картина з середнім значенням потенціалу 1 В та його максимальним значенням 1.25 В. Осциляції з таким високим максимальним значенням потенціалу були відтворені і у експериментах з дисковим електродом, що обертався. Така поведінка викликана, скоріш за все, хімічним механізмом, а не можливим просторовим зв'язком у DFAFC. Для пояснення цього факту автори пропонують додати до механізму FAO реакції з осциляціями струму ще одну стадію, яка включає пряму хімічну реакцію поверхневого оксиду з мурашиною кислотою (або форміатом) в об'ємі. У роботі було також встановлено, що максимальний потенціал стаціонарних коливань контролюється дифузиею мурашиної кислоти в об'ємі. Таким чином, у випадку DFAFC з поліпшеною дифузиею мурашиної кислоти на

газодифузному електроді є можливість існування стаціонарних осциляцій. Це в свою чергу, може забезпечити підвищену ефективність роботи пристрою, що можна перевірити на основі аналізу значення перенапруги.

Осциляції потенціалу при електроокисненні мурашиної кислоти на платині досліджувалися різними методами, серед них: диференційна електрохімічна мас-спектроскопія (differential electrochemical mass spectroscopy, DEMS), інфрачервона абсорбційна спектроскопія (surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, SEIRAS), електрохімічне п'єзокристалічне мікрозважування (electrochemical quartz crystal microbalance/nanobalance, EQCM/EQCN), скануюча мікроскопія (probe beam deflection), вимірювання поверхневої напруги (surface stress), вимірювання за допомогою ультразвуку. Огляд цих робіт можна знайти у [13]. Відомо, що під час коливань потенціалу при умовах постійного струму, потенціал зростає до високого значення завдяки деактивації поверхні, викликаний формуванням адсорбованого CO, отруйника поверхні, а потім зменшується до нижчого значення через поверхневу активацію, спричинену окисненням адсорбованого CO. Однак, для появи осциляцій цього недосить, бо потенціал, як і покриття з адсорбованого CO, припиняє коливання і прямує до постійного значення під дією лише механізму формування та окиснення адсорбованого CO. Для стійких осциляцій потрібен негативний диференційний опір (NDR). Причиною зменшення струму із потенціалом у різних роботах пропонувалася наявність на поверхні електрода CO₂ або адсорбція таких реагентів як вода, OH, мурашина кислота (та/або форміат аніон), приєднаний містком форміат. Для появи осциляцій потенціалу необхідно, щоб NDR був прихованим (HNDR) завдяки якомусь повільному процесу, що забезпечує петлю з позитивним зворотним зв'язком, позитивний опір, на стаціонарній вольтамперограмі. В той же час, такий прихований процес для появи осциляцій струму не потрібен.

У роботі [13] електрохімічні і спектроскопічні (SEIRAS) методи використовувалися для встановлення причини появи NDR та повільного процесу,

що його приховує. Зазначалося, що NDR виникає внаслідок адсорбції води, час перебування якої на поверхні збільшується зі зростанням потенціалу завдяки взаємодії з поверхнею. Область HNDR виникла завдяки формуванню на поверхні електрода покриття з адсорбованого CO. Осциляторна картина була відтворена на основі математичної моделі.

Методом інфрачервоної спектроскопії (SEIRAS) досліджувалася зміна смуги поглинання адсорбованого CO (CO_{ads}) та форміату (сіль мурашиної кислоти) впродовж серії осциляцій потенціалу при гальваностатичному електроокисненні метанолу [14]. Було встановлено, що покриття з форміату та зі з'єднаних містком CO залишалося практично без змін, водночас покриття з лінійно з'єднаних CO зменшувалося впродовж індукційного періоду до того часу, поки не встановлювалися добре розпізнавані осциляції. Вивчення електрокаталітичних реакцій в осциляторному режимі може допомогти зрозуміти основні особливості механізму реакції, включаючи розділення паралельних шляхів утворення CO_2 при електроокисненні метанолу, природу повільного отруєння поверхні каталізатора, що відбувається у розпал осциляторної динаміки тощо. Слід зазначити, що осциляції при електроокисненні метанолу на платині можуть призводити до усунення довготривалих нестійкостей, наприклад, таких, що виникають завдяки інактивації поверхні через утворення необоротних оксидів.

Електроокиснення CH_2O . Осциляторна поведінка на наноструктурованих платинових електродах при гальваностатичному окисненні формальдегіду (CH_2O) досліджувалася у роботі [15]. Електрокаталітичне окислення CH_2O , результатом якого є утворення CO_2 та HCOOH , велося на Pt/glassy carbon (Pt/GS) електродах, що були отримані з використанням колоїдної літографії. Вимірювання проводилися на добре структурно визначених модельних електродах з різними платиновими покриттями при різних прикладених густинах струму та при постійному надходженні електроліту у тонкий шар проточної комірки, з'єднаної з установкою для диференційної електрохімічної мас-спектроскопії. За цих умов

проходив моніторинг динамічного відгуку селективності реакції. Періодичні коливання потенціалу електрода та швидкості утворення CO_2 з'являлися не тільки для випадку неперервної плівки з Pt, а й для наноструктурованих Pt/GS електродів, коли перевищувалося критичне значення густини струму, яке для отримання регулярних осциляторних картин збільшувалося при зменшенні густини Pt нанодиска. Більш низькі частоти коливань потенціалу електрода та більш низька швидкість формування CO_2 для наноструктурованих Pt/GS електродів в порівнянні з неперервною платиновою плівкою при подібних значеннях густини прикладеного струму вказують на те, що транспортні процеси відіграють суттєву роль. Більше того, з простого періодичного відгуку наноструктурованих електродів випливає, що всі Pt диски з їх серії коливаються синхронно. Цей результат обговорюється у термінах різних режимів просторового зв'язку, присутнього у системі: глобального зв'язку, міграційного зв'язку та масопереносу основних хімічних речовин, а також покриття поверхні електрода відповідними адсорбатами.

Електроокиснення CH_3OH . Дослідженню автономних осциляцій напруги у прямому паливному елементі з метанолом (direct methanol fuel cell, DMFC – електрохімічний конвертор енергії, у якому проходить електроокиснення метанолу на аноді ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$), присвячена робота [11]. Метанол широко використовується у паливних елементах і є чутливим до кінетичних нестійкостей. Метою роботи було дослідження таких нестійкостей методом імпедансної спектроскопії. У ході експерименту було встановлено, що система має негативний диференційний опір і автономні осциляції напруги виникають вище деякого порогового значення струму при гальваностатичних умовах.

Осциляторний режим має більшу ефективність роботи завдяки появі процесу самоочищення поверхні каталізатора від проміжних продуктів реакції. Коливання є хаотичними, що пояснюється умовами масопереносу у DMFC системі, її значною площею (10 cm^2). Однозначний висновок про вплив збільшення концентрації метанолу та

густини струму на коливання у роботі не вдалося зробити. Отримані результати дозволяють оцінити роботу низькотемпературних паливних елементів з вуглецевмісним паливом при осциляціях.

Електроокиснення C_2H_6O . Вплив структури поверхні на осциляції потенціалу при електроокисненні етанолу (C_2H_6O) на платині у лужному середовищі досліджувався у роботі [9]. Автори аналізували складну динаміку на полікристалічній платині та встановлювали внесок різних кристалографічних площин у осциляторну картину. Область осциляцій змінювалась в залежності від використовуваного електрода, і була найбільшою для Pt(100). На Pt(111) осциляторна поведінка не спостерігалась. Перехідні коливання потенціалу спостерігалися на Pt(poly), Pt(100), Pt(110). Частота коливань була вищою у першому випадку. Осциляції потенціалу починалися поблизу значення 0.7 В та зникали при 0.8 В. Причиною вказаних явищ називалася відмінність у кінетичних параметрах та дифузії реагентів на кожному структурному елементі.

У роботі [10] гальваностатичні осциляції при електроокисненні етанолу на платині досліджувалися методами електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) та циклічної вольтамперометрії (CV). Вимірювання CV вказали на бістабільність системи. Аналізувалася природа піків окиснення і відновлення. Причина бістабільності аналізувалася і на основі EIS вимірювань при різних потенціалах. Виявилось, що імпедансний спектр є чутливим до значень концентрації етанолу та потенціала, а гальваностатичні коливання можуть виникати лише при високих концентраціях етанолу.

Електроокиснення $C_2H_6O_2$. Впливу катіонів лужних катіонів (Li^+ , Na^+ та K^+) на осциляторну поведінку при електроокисненні етиленгліколю ($C_2H_6O_2$) на платині у лужному середовищі присвячена робота [20]. Експериментально доведено, що природа лужного катіона значною мірою впливає на форму і частоту коливань потенціалу. Частота коливань зменшується у порядку $KOH > NaOH > LiOH$, що також відповідає збільшенню ступеня блокування поверхні через нековалентні взаємодії. З іншого боку,

обчислена константа швидкості формування отруйника поверхні, k_p , при осциляторному режимі є вищою у присутності KOH, ніж NaOH, обидва діють як фонові електроліти. Для встановлення зв'язку між кінетичними та динамічними особливостями системи були проведені чисельні розрахунки на основі загальної моделі, яка включала еволюцію у часі катіонного покриття. Параметр k_p пов'язувався з електрохімічними стадіями розірвання C-C зв'язків, а не з безпосередніми нековалентними взаємодіями між гідратованим лужним катіоном та поверхневими оксидами. Результати пояснювалися у термінах впливу такого катіона на петлі зворотного зв'язку і пов'язану з цим хімію поверхні.

Електроокиснення $C_3H_8O_3$. Метою роботи [21] було розширення знань про осциляторну поведінку при електроокисненні гліцерину – малої органічної молекули, що містять три атоми вуглецю ($C_3H_8O_3$). Гліцерин є побічним продуктом виробництва біодизельного палива і розглядається для можливого використання у прямому спиртовому паливному елементі та при електрохімічному синтезі більш дорогих речовин. Експерименти проводилися з різними концентраціями гліцерину на платиновому електроді за гальваностатичного контролю як у кислому, так і у лужному середовищі у звичайних та осциляторних режимах. Було показано, що у кислому фоновому електроліті осциляторна поведінка є досить простою і такі її характеристики як період, амплітуда, форма імпульсу слабо залежать від концентрації гліцерину. Натомість, у лужному середовищі спостерігалася більш складна картина з різних часових структур (періодичні, хаотичні, змішані коливання) та сильна залежність від концентрації гліцерину. В обох випадках осциляції відбувалися у двох областях потенціалу. Осциляції потенціалу у лужному середовищі спостерігалися лише коли робочий електрод був у стаціонарному стані. Вони спадали при обертанні електрода, вказуючи на те, що основну роль тут грали повторна адсорбція та повторне окиснення частково окиснених розчинених реагентів. У роботі була висловлена думка про те, що причиною пригнічення осциляцій потенціалу є взаємодія процесів утворення, розчинення та

подальшого повторного окиснення (до гліцеринової кислоти) гліцеральдегіду.

Електроокиснення на поверхні Au. Більшість досліджень нелінійних явищ, що спостерігаються при реакціях електроокиснення на межі поділу фаз тверде тіло/рідина, стосується платини. Вона має високу електрокаталітичну активність до багатьох реакцій, серед них дегідрогенізація та окиснення малих органічних молекул та окиснення молекулярного водню. Розширення сучасних знань про електрохімічні коливання у цих реакціях на інших поверхнях є одним з кроків до розуміння складної кінетики на зарядженій міжфазній межі тверде тіло/рідина. Золото, як благородний і відносно інертний метал, є слабким хемосорбентом, який у присутності чистих електролітів демонструє лише нефарадєївські процеси у широкому діапазоні потенціалу та утворення оксидного моношару (або Au_2O_3) при достатньо позитивних потенціалах. Однак, відомо досить багато електрокаталітичних реакцій, що відбуваються на поверхні золота у водних розчинах. У роботі [22] досліджувалася осциляторна поведінка при електроокисненні тіосульфату на поверхні золота. Тіосульфат є важливою хімічною речовиною у таких галузях як хімічний синтез, біохімія, очищення стічних вод тощо. Експерименти проводили на полікристалічному золоті у буферному розчині з рН 6. При різних прикладених струмах та напругах система демонструвала надкритичну біфуркацію Хопфа, біфуркацію подвоєння періоду, гомоклінну біфуркацію. Динаміка системи була проаналізована і у потенціостатичному, і у гальваностатичному режимах. Дані електрохімічної імпедансної спектроскопії та компенсація омичного опору свідчать про те, що система належить до HN-NDR типу осцилятора.

Порівнянню особливостей виникнення динамічних нестійкостей при електрохімічному окисненні гідроксиметансульфіату на платиновому та золотому електродах присвячена робота [23]. Експерименти зі скануючою електронною мікроскопією показали, що процес електроокиснення спричиняє значний пітінг поверхні золота. Неперервне розчинення поверхні Au, напевно, відіграє важливу роль в стійкій осциляторній динаміці як густини струму, так

і потенціалу. На поверхні Pt спостерігали лише перехідні осциляції у потенціостатичних умовах і стійкі коливання потенціалу в гальваностатичних умовах. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії вказують на те, що окиснення гідроксиметансульфіату має прихований негативний диференційний опір, що дає підставу віднести цю систему до HN-NDR типу електрохімічного осцилятора. Мас-спектрометричний аналіз реакційного розчину свідчить про формування тіосульфату ($S_2O_3^{2-}$), біосульфату (HSO_4^-), а також сульфіту (SO_3^{2-}). Нелінійна поведінка системи є дуже чутливою до зміни експериментальних параметрів, а саме прикладеного потенціалу, вибраної густини струму, а також концентрації розчину. Пітінг поверхні Au електрода під час осциляторного процесу дає можливість впровадження цікавого нелінійно динамічного підходу до створення Au поверхні з різною морфологією, що могло б мати потенційно значне застосування при електрохімічному аналізі.

Відновлення H_2O_2 на Pt. Електрохімічним осциляціям у системі $H_2O_2-H_2SO_4-Pt$ присвячена серія робіт [17-19]. При відновленні H_2O_2 на Pt у сильноокислих розчинах був знайдений новий тип електрохімічних осциляцій, названий *J* коливаннями [17]. Вони з'являлися і як коливання струму, і як коливання потенціалу при додаванні до кислих розчинів, що містять H_2O_2 , таких солей як Na_2SO_4 та K_2SO_4 . Появу *J* коливань пов'язували з присутністю іонів лужних металів, а саме іонів Na^+ та K^+ , що збільшувало локальний рН на поверхні електрода з кислого до основного під час відновлення H_2O_2 . Більш того, *J* коливання також виникали при відновленні H_2O_2 у сильно основних розчинах. Хоча роль N-подібного негативного диференційного опору (N-NDR) для *J* коливань не була однозначно з'ясована, ці коливання, ймовірно, належать до зв'язаного (coupled) N-NDR типу осцилятора (CN-NDR).

У розглядуваній електрохімічній системі спостерігалися також осциляції струму, названі *A* коливаннями [18]. При додаванні до розчину Na_2SO_4 або K_2SO_4 складна осциляторна поведінка включала такі коливання як: змішані, хаотичні, та з деяким

періодом n . Іони лужних металів, Na^+ та K^+ , як зазначалося вище, збільшували локальний рН на поверхні електрода під час відновлення H_2O_2 . Однак, як було встановлено, складні осциляції не були цим спричинені. Можливо, значну роль у їх появі відіграє нековалентна взаємодія між адсорбованим OH , що є проміжним продуктом при відновленні H_2O_2 , та іонами лужних металів.

У роботі [19] причиною появи складних коливань струму при відновленні H_2O_2 на Pt у розчинах H_2SO_4 була названа недостатня чистота застосованого реагента Na_2SO_4 (99.0 %). Вказаними домішками виявилися Vg^- , їх кількість у реагенті становила більше ніж 11 ppm. Біфуркаційна поведінка розглядуваної системи виявилася чутливою до слідів Vg^- у розчинах з великою кількістю іонів сульфату.

Наноструктурні матеріали. Відомо, що згадані вище електрокаталітичні реакції можуть ефективно проходити на наноструктурованих електродних поверхнях. У роботі [65] показано, що при електроокисненні етанолу у кислому середовищі каталітична активність платинового каталізатора значно збільшується, якщо його поверхня модифікована нанотрубками TiO_2 (TNT/Pt/C каталізатор). У роботі [66] зафіксовано збільшення електрокаталітичного ефекту до електроокиснення CO та метанолу на наноструктурованому багатошаровому електроді Pt/Bi/Pt. Нижче наведені роботи, де наноструктурні матеріали отримують за осциляторного режиму.

Титанові нанотрубки. У роботі [24] повідомляється про невідомі раніше електрохімічні спонтанні осциляції струму у процесі анодування Ti при додаванні насиченого евтектичного розчинника (DES) до фторидовмісного електроліту. При цьому утворювалися самоорганізовані нанотрубки, декоровані зовні періодичними кільцями (nanobamboos, NBs). Спонтанне формування NBs виникало при прикладанні постійної напруги у 20 В разом з самоіндукованими осциляціями струму, які добре узгоджувалися з ростом NBs структур. Початкова напруга повинна бути вищою за деяке порогове значення приблизно у 14 В для того, щоб викликати самоорганізацію NBs структур. Як тільки утворювався густий шар TiO_2 при 10 В

або нижче, формування NBs пригнічувалося навіть зі збільшенням напруги (вище 15 В). NBs структури, що формувалися разом з спонтанними осциляціями струму, мали щільне розміщення ($\approx 1.54 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$), де кожна нанотрубка мала багато кілець, що розміщувалися на відстані 20–35 нм одне від одного. Товщина кожного кільця була приблизно 10 нм. При збільшенні концентрації DES до 10 мас. % діаметр нанотрубок збільшувався від 45 до 110 нм, а швидкість їх росту зростала від 0.16 до 0.3 $\mu\text{м}/\text{год}$. Спонтанні осциляції струму, що спостерігалися, відрізнялися від загально відомих електрохімічних осциляцій, тому що: період коливань був достатньо великим (7 хв), результатом осциляцій була періодична модуляція NBs з TiO_2 .

Про самоіндуковані осциляції струму у процесі анодування Ti у молочній кислоті (LA) в розчині диметилсульфоксиду (DMSO) йдеться у [25]. Осциляції струму, що спостерігалися під час росту нанотрубок, були регулярними і залежали від концентрації LA, шорсткості поверхні та дифузійних обмежень. Такі характеристики коливань, як амплітуда та період, залежали і від концентрації LA, і від прикладеної напруги. За оптимальних умов із коливаннями спостерігалось послідовне зростання/відрив шарів TiO_2 , що вело до самоскладування багатошарових наноструктур з TiO_2 .

Контрольованим осциляціям струму та змінам морфології пор при рості нанотрубок з TiO_2 на аноді присвячена робота [26]. Швидкі (період $\sim 10^0$ с) та з малою амплітудою (менше ніж 8 % від мінімального рівня) осциляції струму утворювалися при статичних умовах у широкому діапазоні, і в той же час значні морфологічні зміни, а саме звуження, розрив та малі витравлення з'являються у порі з характерною довжиною порядку 10^1 – 10^2 нм. Незвичайно, але шорсткість у порах може бути повністю ліквідована, а не збільшена при сильному перемішуванні або при періодичній зміні напруги. При цьому осциляції струму і надалі зростатимуть, що вказує на важливу роль іонного транспортного процесу. У роботі також було встановлено, що швидкість росту може бути значно збільшена за допомогою відповідного налаштування швидкості

перемішування та періодичної модуляції напруги. Даний механізм описується на основі розгляду локальних реакцій та транспорту іонів та врахуванням ключової ролі конвекції, на яку сильно впливає механічне перемішування та модульована напруга.

Багатошарові наноструктури. Багатошарові наноструктури з Cu та Cu₂O, що утворюються при спонтанних осциляціях струму, досліджувалися у роботі [27]. Осциляції струму спостерігалися у експериментах з хроноамперометрії та циклічній вольтамперометрії у розчинах, що містили 0.4 М CuSO₄ та 1.2 М цитрату при рН 11 та 50 °С. Осциляції, що виникали внаслідок локальних змін у значенні рН, вели до осадження наноструктур з Cu та Cu₂O. Результати з використанням дискового електрода, що обертався, чітко показали, що відновлення Cu(II) комплексів є кінетично контрольованим процесом, а швидкість відновлення зростає зі збільшенням рН та температури.

Розкриттю механізмів осциляцій та формуванню багатошарових наноструктур при примусовому спільному осадженні (induced co-deposition) деяких сплавів групи заліза (Ni-P, Ni-W, Co-W) присвячена робота [28]. Ці сплави мають унікальні властивості, а саме: високу корозійну стійкість, особливу жорсткість, електрокаталітичну активність до виділення водню, цікаві магнітні властивості. Примусове спільне осадження сплавів групи заліза має цікаву особливість. У багатошарових структурах, що утворюються, вміст металів групи заліза та інкорпорованих елементів періодично змінюється. Дані експериментів EQCM (electrochemical quartz crystal microbalance) свідчать про наявність у такій системі негативних диференційних опорів (NDRs), які спричиняють осциляції та формування шаруватих структур. Проте спостерігати області NDR на вольт-амперних кривих не завжди вдається через накладання струму реакції виділення водню, що є свідченням осциляцій HN-NDR типу. EQCM експерименти також свідчать, що компоненти електроліту (такі як H₂PO₂⁻ та WPO₄²⁻) або відповідні до них речовини адсорбуються на поверхні електрода і діють як промотор для реакції спільного осадження, а NDR є наслідками десорбції адсорбованого

промотора. Цікаво, що адсорбований промотор сам втягується у реакцію осадження, в результаті чого отримують вказані осадження сплаву. Такий механізм був підтверджений EQCM дослідженнями осциляцій *in situ* та електронним спектроскопічним аналізом (AES, Auger electron analysis) осаджень, що формувалися від час коливань. Ця робота була першою, що висвітлила загальний механізм для реакцій примусового спільного осадження вказаних сплавів групи заліза. У інших роботах цих авторів були представлені механізми осциляторного електроосадження шарів металічної Cu [29] та шаруватого сплаву Cu-Sn [30, 31]. Автори встановили, що осциляції та формування шаруватих структур були наслідком появи у системах області NDR.

Про особливості утворення структур з шарів CuSCN (SCN⁻ - тиоцианат-іони) та Cu, що виникають по чергово і синхронно з коливаннями потенціалу, йдеться у роботі [32]. На основі аналізу електрохімічного імпедансу та рентгенівського аналізу утворюваних осаджень було встановлено, що тиоцианат-іони SCN⁻, адсорбовані на поверхні електрода, прискорюють електрохімічне відновлення Cu(II), в результаті чого формується сполука CuSCN. Важливо те, що спонтанні осциляції потенціалу під час відновлення Cu(II) спостерігаються лише в присутності SCN⁻, підтверджуючи прискорюючий ефект адсорбованих SCN⁻ іонів.

Електророзчинення-пасивація-осадження металів. Приклади практичного застосування самоорганізованих структур, що виникають у просторі і часі на заряджених поверхнях, можна знайти у роботах, присвячених аналізу стійкості металів та їх електрохімічному мікро/наноструктуруванню.

Пітингова корозія. У роботі [33] осциляції потенціалу, спричинені локальною корозією пасивуючої плівки на поверхні залізного електрода у середовищі сірчаної кислоти з малою кількістю галоїдів, використовувалися при дослідженні впливу останніх. Осциляторний процес, що відбувається у системі Fe-сірчана кислота, є типовим для розчинення/пасивації металів. Періодичні осциляції струму релаксаційного типу пов'язують з появою просторових патернів

або бістабільності через активний – пасивний перехід Fe у вузькому проміжку потенціалу, близького до потенціалу Фладе ($E < E_F$). Такі осциляції залишаються періодичними у широкому діапазоні різних контрольних параметрів, серед них – омичні втрати, прикладена напруга, швидкість обертання залізного електрода, концентрація іонів водню. Драматичні зміни у динаміці системи $Fe|H_2SO_4$, що відзначаються складними осциляціями струму, спостерігаються лише після хімічного збурення пасивного стану Fe внаслідок додавання поверхнево активних хімічних речовин, а саме галоїдних іонів (Cl^- , Br^- , I^-). Галоїди викликають локальний розрив пасивації на поверхні електрода і, як наслідок, пітінгову корозію, що асоціюється з осциляціями потенціалу при гальваностатичних умовах експерименту.

Зафіксовані макроскопічні осциляції потенціалу є одним з видів часових структур, що не виникають ані при однорідній корозії, ані при малій пітінговій корозії, коли кількість витравлень (pits) мала і взаємодія між ними не є значною. Перевірка такої поведінки проводилася і при додаванні у розчин фторидів та йодидів. Вплив фторидів на пасивне Fe є однорідним завдяки їх сильній тенденції до утворення комплексів з $Fe(III)$. У присутності йодидів, попри ініційовану пітінгову корозію, ріст витравлень та їх розповсюдження пригнічуються завдяки формуванню стійкого йодистого шару всередині витравлень.

Гальванодинамічні вольт-амперні криві разом з кривими залежності потенціалу від часу дали можливість провести порівняння осциляторної відповіді системи при зміні концентрації галоїдів та обраних значень струму. Характеристики коливань (частота, індукційний період), як було встановлено, дають можливість оцінити кінетику пітінгу та ступінь агресивності галоїдів. У осциляторній системі швидкий ріст оксидної пасивуючої плівки на поверхні Fe спричиняє появу негативного диференційного опору (NDR). В той же час, більш повільна локалізована деструктивна дія Cl^- та Br^- на цей оксид та поступове збільшення струму розчинення не дозволяє області NDR бути чітко розпізнаваною на вольт-амперній кривій. Тому систему можна віднести до типу

осцилятора з прихованою N-подібною формою вольт-амперної кривої, HN-NDR.

Знімки на основі SEM методу чітко показують, що осциляції, які спостерігаються, відповідають переходу між стадією росту оксиду та стадією його наступного відокремлення від поверхні Fe. Детальне дослідження морфології анодного шару на різних стадіях осциляторного циклу вказує на формування спочатку компактної оксидної плівки, яка завдяки адсорбції галоїдів в подальшому перетворюється на пористий шар, та утворенню розчинних поверхневих комплексів на поверхні Fe.

Беручи до уваги те, що область Fe, вкрита пасивуючою плівкою, є залежною від значення потенціалу, та автокаталітичну деструктивну роль адсорбованих Cl^- та Br^- , даний осциляторний механізм можна описати у термінах двох петель зворотного зв'язку – позитивного та негативного.

Корозія у системах з шарів нікелю та хрому. Осциляторна поведінка при переході з пасивного стану в активний під час корозії у системах з шарів нікелю та хрому була предметом досліджень роботи [34]. Електрохімічна корозія пористої шаруватої структури нікель/хром аналізувалася на основі класичних експериментів з розімкнутим ланцюгом, циклічної вольтамперометрії, експериментів з амперметром нульового опору. При умовах експерименту з низькою концентрацією хлориду, рН 6 і високому вмісті кисню шар нікелю відіграв роль захисного анода, у той же час на верхньому шарі хрому проходило відновлення кисню. При умовах експерименту з обмеженим доступом кисню у пори виникали осциляції потенціалу, що вказувало на зміну механізму корозії. Таким чином, відбувалася зміна анодної реакції з розчинення нікелю на розчинення хрому. Відповідною катодною реакцією було відновлення кисню або виділення водню. Моделювання осциляцій потенціалу встановило характер потенціалозалежного потенціалу Фладе як функції концентрації протонів.

Електроосадження сплавів. У роботі [35] спостерігалися осциляції та просторово-часові структури, що виникали при електроосадженні $AgCd$ сплавів. Під час електроосадження кадмію реєструвалися і

потенціостатичні, і гальваностатичні осциляції. Експерименти при різних гідродинамічних умовах показали можливість формування/деструкції пасивуючих шарів на поверхні електрода, що, крім процесу виділення водню при умовах обмеженої густини струму, могло бути додатковим промоуером осциляторної поведінки системи. Тривалість гальваностатичних осциляцій потенціалу зменшувалася зі збільшенням густини струму через потужне виділення водню. Експерименти з XPS підтвердили наявність пасивуючих плівок при потенціалах, що відповідали початку коливань. Коливання потенціалу спостерігалися знову під час електроосадження Ag-Cd сплавів при високих значеннях густини струму. Вони виникали, коли вміст кадмію в осадах був більшим за 45 мас. % та мали, можливо, таку ж причину, як і осциляції при електроосадженні кадмію. Період та регулярність осциляцій залежали від густини струму та відповідно від вмісту кадмію. При високому показнику останнього при осаженні сплаву спостерігалося формування періодичних структур, що містили різні фази сплаву. Вміст кадмію різних морфологічних областей цих паттернів був практично однаковим. Спектр дифракції рентгенівських променів (XRD) на отриманих структурованих покриттях передбачає існування двох текстурованих фаз з дуже сильно виділеними орієнтаціями кристалітів у напрямку (101) для чисто кадмієвої фази.

Утворенню просторово-часових структур при електроосаженні сплавів присвячена і робота [36]. Збільшення вмісту легуючого елемента в електроосаджених сплавах відображається на зміні їх фазового складу при досягненні граничного значення насичення ґратки основного металу. У разі більшого процентного вмісту легуючого елемента його надлишок формує ще одну або більше нових фаз, які є більш насиченими цим елементом. Покриття стають багатозонними, гетерогенними, а їхні фізико-механічні властивості змінюються. Іноді можна спостерігати впорядкований розподіл різних фаз гетерогенного сплаву покриття. У роботі зроблено представлення та порівняння кількох прикладів явищ самоорганізації при електроосаженні

різноманітних сплавних систем, а саме: Ag-Sb, Ag-Bi, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Cd, Cu-Sb та In-Co. У більшості з цих систем спостерігаються нестійкості, що спричиняють появу осциляцій потенціалу або струму. Авторами визначався фазовий склад сплавних покриттів, особливо у спостережуваних структурах – паттернах, а також були встановлені деякі загальні риси у структурі фаз, що формували патерн. Утворення останнього реєстрували на поверхні катода не лише в сплавах ціаніду срібла, але і при електроосаженні інших сплавних систем у кислих електролітах, наприклад, Cu-Sb та In-Co. Досліджувалося питання впливу природної конвекції на формування структур у непереміщуваних електролітах. Була продемонстрована можливість формування періодичних структурованих покриттів без накладання зовнішніх електричних імпульсів, що може призвести до бажаної зміни деяких властивостей електроосаджених сплавів. У експериментах по нанесенню покриття струменем для сплавів Ag-Cd, In-Co та Ag-Sb проводилася перевірка гіпотези про те, що у переміщуваних електролітах при різних гідродинамічних умовах і відповідних умовах електролізу, та при досягненні того самого процентного складу або тієї ж самої фазової композиції сплаву, можна спостерігати утворення схожих структур.

Для пояснення просторово-часової самоорганізації при електроосаженні сплавів авторами роботи [37] була запропонована оригінальна математична модель та отримано її експериментальне підтвердження. На противагу класичним модельним підходам, де використовуються системи реакційно-дифузійних рівнянь лише для хімічних реагентів, ця модель враховувала зв'язок між морфологією поверхні та її складом як засіб для розуміння виникнення морфологічних паттернів, які спостерігаються у гальванопокриттях. Запропонована модель містила змінювану, електрохімічну складову, яка могла враховувати процес перенесення заряду та маси. У адаптованій моделі враховувалися ефекти впливу адсорбату на кінетичні параметри. У роботі також був представлений огляд літератури по утворенню просторово-часових структур під час електроосадження сплавів: вказані

морфології використовувалися як еталон для обґрунтування адекватності розглядуваної моделі. Оригінальні експериментальні дані та дані моделювання порівнювалися для випадку формування структур із розірваних спіралей у процесі електроосадження Ni-P-W-Bi.

Дослідженню спіралей під час електроосадження In-Co сплаву присвячена ще одна робота [38]. Для пояснення вказаного процесу був запропонований підхід, що базувався на аналізі складу та хімічного розподілу компонентів, що здійснювався за допомогою фотоелектронної мікроспектроскопії з високою роздільною здатністю та при математичному моделюванні. Останнє відтворювало морфологічні особливості структур, що були зафіксовані у експерименті.

Моделюванню спіралей та так званих центрів періодичності (periodicity hubs) у електрохімічному осциляторі присвячена робота [39]. Центри періодичності раніше були зафіксовані лише у хімічних моделях, вони відповідальні за різноманітні прояви самоорганізації у системі. Автори роботи чисельно показали можливість існування центрів періодичності та нескінчених спіралей стійких осциляцій, що породжуються ними, у моделі електрохімічного осцилятора. Отримані результати стануть у нагоді при пошуку згаданих явищ самоорганізації у експериментальних системах.

Електророзчинення міді та нікелю. Електрохімічні осциляції під час електророзчинення/пасивації міді у трифтороцтової кислоти ($C_2HF_3O_2$, TFA), викликані за допомогою метода переривання струму (current interrupt method), досліджували у роботі [40]. Комплексна осциляторна поведінка електричного струму та електродного потенціалу спостерігалася при потенціодинамічній анодній поляризації Cu у 1 молі TFA, застосовуючи метод переривання струму для компенсації омичних втрат IR . Встановлено, що така осциляторна поведінка дає електрохімічну відповідь у формі поляризаційної кривої з неперервною петлею. Представлені результати вказують на те, що метод переривання струму дає змогу ліквідувати усі IR втрати. При таких умовах осциляції прикладеного потенціалу є

фактично осциляціями потенціалу подвійного шару. Теоретично передбачена взаємодія між осциляторною поведінкою потенціалу подвійного шару та електричним струмом була продемонстрована експериментально. На основі імпедансної спектроскопії було встановлено, що система належить до N-NDR типу осцилятора і осциляції виникають внаслідок бифуркації Хопфа. На діаграмах Найквіста дійсна частина імпедансу набуває негативних значень при дуже низьких частотах. При інтерполяції імпедансних даних використовувалася еквівалентна електрична схема Рендлса.

Дослідженню просторово розподілених коливань струму при електрохімічних реакціях у мікрофлюїдних проточних комірках присвячена робота [41]. Формування просторово-часових структур спостерігали на основі хімічної реакції на поверхні металевого електрода, що мав високе співвідношення сторін і розміщувався у проточному каналі. Була запропонована модель з диференційного рівняння в частинних похідних для опису процесу розчинення нікелю у сірчаній кислоті у мікрофлюїдному проточному каналі. Модель передбачує існування осциляторних картин, що є просторово розподіленими на поверхні електрода; нижня частина металічної поверхні (вниз по потоку) демонструвала нелінійні коливання швидкості розчинення з великою амплітудою, тоді як верхня частина металічної поверхні показувала гармонічні коливання з малою амплітудою і фазовим запізненням. Особливості такої динамічної відповіді інтерпретувалися на основі залежності локальної динаміки від поверхневих умов, що сильно варіювалися, та присутності сильного зв'язку у системі. Патерни спостерігалися і на суміжних, і на сегментованих металічних поверхнях. Існування просторово розподілених коливань струму було підтвержене у експериментах з електророзчинення нікелю у мікрофлюїдному пристрої. Результати вказують на те, що існує вплив сильно гетерогенного середовища на типи патернів зі значень швидкостей хімічних реакцій.

У роботі [42] теоретично досліджується вплив умов масопереносу через зміну швидкості обертання дискового електрода на осциляторну динаміку електрохімічної

системи з негативним диференційним опором. Було показано, що частота коливань пропорційна квадратному кореню зі швидкості обертання дискового електрода. Як відомо, при обертанні електрода змінюється товщина дифузійного шару.

У роботі [43] теоретично отримана формула для частоти коливань $\omega \propto \sqrt{k/R}$, де k – константа швидкості процесу перенесення заряду, R – послідовний опір комірки, була підтверджена в експериментах з електророзчиненням міді та нікелю. Це системи NDR та HNDR типу.

У роботі [44] подано чисельну залежність осциляторних областей NDR системи від двох важливих експериментальних параметрів: площі поверхні електрода (або радіуса електрода) та його швидкості обертання. Аналітичні апроксимації тестувалися у експериментах з електророзчиненням міді у фосфорній кислоті.

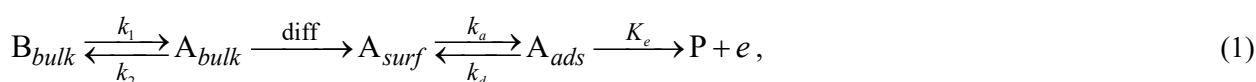
Вплив омичних втрат на нелінійну поведінку (бістабільність, релаксаційні, звичайні та з подвійним періодом коливання струму) при електророзчиненні нікелю у сірчаній кислоті у епоксидній проточній мікрокомірці досліджувався у роботі [45]. У експериментах використовувалася нікелевий дріт різного діаметра та різний зовнішній опір. Показано, що коливання у проточному каналі з електродом 1 мм×1мм виникають

спонтанно без необхідності включення зовнішнього опору.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОЛИВАННЯ: ТЕОРІЯ

Модельна N-NDR система. Існує низка базових моделей для систем з негативним диференційним опором, які дозволяють отримати якісно правильну біфуркаційну картину для широкого кола електрохімічних систем [47–51]. Ці моделі використовують потенціал електрода та концентрацію електроактивних частинок у приповерхневому шарі, що є достатнім для інтерпретації біфуркацій: сідло-вузол, Хопфа, гомоклінної, подвоєння періоду. У N-NDR системах потенціал є швидкою змінною активатором, а концентрація електроактивних частинок – повільним інгібітором. У таких системах потенціал пов'язаний з петлею позитивного зворотного зв'язку (дестабілізуюча петля), а процеси, що обмежують масоперенос електроактивних частинок – з петлею негативного зворотного зв'язку (стабілізуюча петля).

Схематично модельний процес, де електроактивні частинки одного сорту, що утворюються в результаті попередньої хімічної реакції, а далі дифундують до поверхні електрода, адсорбуються та електрохімічно окиснюються, можна представити як:



де k_1, k_2 – константи швидкості прямої та оберненої хімічної реакції, а k_a, k_d, K_e константи швидкості адсорбції, десорбції та перенесення електрона відповідно. Припустимо, що стадія перенесення електрона в реакції (1) є кінетично необоротною. 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, $n=1$ – з циліндричним, $n=0$ – з плоским електродом, r – відстань від початку координат, r_0 – радіус сферичного та циліндричного електрода, для плоского електрода початок координат співпадає з його площиною, t – час, k – ефективна швидкість попередньої гомогенної хімічної реакції [68],

Γ – максимальна поверхнева концентрація при $\theta(t)=1$, $v_1(t)$ і $v_2(t)$ – швидкості адсорбції – десорбції і перенесення електрона, що записуються наступним 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 – постійна 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. При $\gamma=0$ ізотерма Фрумкіна переходить в ізотерму Ленгмюра. У роботі [59] на основі модельної електрокаталітичної реакції було показано, що лише позитивні значення γ приводять до виникнення у системі динамічних нестійкостей. Тому ми також розглядатимемо випадок N-NDR системи з притягуючою адсорбат-адсорбат взаємодією.

Граничні умови модельного процесу (1) враховують той факт, що на поверхні електрода дифузійний потік дорівнює швидкості адсорбції-десорбції, і те, що на відстані, більшій за δ , об’ємна концентрація частинок A постійна і дорівнює c_0 :

$$c(\delta, t) = c_0, \quad J_c(r_0, t) = -D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -v_1(t), \quad (6)$$

де J_c – дифузійний потік 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 співпадає з об’ємною концентрацією.

Ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом залежить від потенціалу електрода, тому адсорбція-десорбція, яка передує перенесенню заряду, є потенціалозалежною. Аналітичні вирази для

стаціонарних значень фарадеївського струму, потенціалу електрода і концентрації на поверхні плоского, циліндричного та сферичного електрода можна знайти у роботах [52–58].

Стаціонарні поляризаційні криві модельного процесу мають N-подібну форму з областю негативного диференційного опору (NDR). На величину струму впливають два протилежних фактори: збільшення потенціалу і зменшення концентрації електроактивних частинок у приелектродному шарі за рахунок процесу адсорбції, що нелінійно залежить від потенціалу. Коли швидкість дифузії електроактивних частинок дорівнює швидкості процесів, що відбуваються на електроді, на вольтамперній кривій з’являється максимум. Він є наслідком конкуренції між процесами адсорбції та дифузії. Коли швидкість споживання реагуючих частинок переважає, фарадеевський струм зменшується через недостатню швидкість доставки останніх з дифузійного шару, у той час, коли потенціал збільшується. Це область NDR, у якій звичайно і виникають розглядувані динамічні нестійкості. Така N-NDR система може поводитись подібно системам активатор-інгібітор, де потенціал відіграє роль активатора, а концентрація електроактивних частинок у приелектродному шарі – роль інгібітора. Як відомо, саме система активатор – інгібітор є найпростішою системою, що демонструє спонтанну періодичну самоорганізацію. Коливання у такій системі виникають завдяки існуванню двох петель зворотного зв’язку – позитивної петлі у активатора, що прискорює власне зростання, та негативної у інгібітора, що, в свою чергу, пригнічує наростання активатора. При цьому часова шкала у інгібітора повинна бути повільнішою за таку у активатора. У системі взаємодія процесів масопереносу та адсорбції-десорбції, що залежать від потенціалу і відбуваються перед реакцією перенесення заряду, забезпечують цю необхідну умову.

У імпедансній спектроскопії [59–63] біфуркації, що ведуть до появи осциляторної динаміки, можуть бути представлені нулями імпедансу або адмітансу (в залежності від умов проведення експерименту, а саме потенціостатичних або гальваностатичних).

Тому для знаходження відповідних умов реалізації біфуркацій у 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.

Припускаючи, що процес зарядки подвійного шару і фарадеївський процес можуть бути розділені (повний струм у комірці можна розділити на фарадеївський струм і струм зарядки подвійного шару, а саме $I = I_f + C_{dl} \frac{dE}{dt}$, $C_{dl} = \frac{\partial q}{\partial E}$, $I = \frac{V - E}{R_s}$, де V – прикладена до комірки різниця потенціалів та R_s – сума опору електроліту і зовнішнього опору), і ємність подвійного шару C_{dl} розміщується паралельно з фарадеївським імпедансом Z_f , міжфазний імпеданс можна записати як

$$Z_{\text{int}} = \left(\frac{1}{Z_f} + i\omega C_{dl} \right)^{-1}. \quad (7)$$

Повний імпеданс комірки є сума послідовного опору R_s та міжфазного імпедансу Z_{int}

$$Z = R_s + Z_{\text{int}}. \quad (8)$$

Для визначення точок біфуркації Хопфа досліджували нулі імпедансу зі зміною потенціалу електрода. Нулі імпедансу знаходили відповідно до рівняння

$$Z = R_s + Z_{\text{int}} = 0. \quad (9)$$

Для виконання умови (9) необхідно, щоб виконувалися такі умови

$$\begin{cases} \text{Re}[Z] = 0 \\ \text{Im}[Z] = 0 \end{cases}. \quad (10)$$

Розв'язати систему рівнянь (10) можна лише чисельно. В точці біфуркації Хопфа система продукує власні незатухаючі періодичні коливання з певною біфуркаційною частотою. Нижче наведені параметри розглядуваної системи, які можуть

змінити кількість точок біфуркації Хопфа та біфуркаційні частоти.

Нестійкість Хопфа та форма електрода. У попередніх роботах [53, 55, 56] нами було встановлено, що проста зміна форми міжфазної поверхні електрод/електроліт при фіксованих значеннях усіх інших параметрів електрохімічної системи може змінити її динамічну поведінку. Одним з пояснень цього є відповідна зміна функції масопереносу в електрохімічній системі. У загальному випадку функція масопереносу залежить від транспортного процесу для електроактивних частинок, геометрії електрода та граничних умов поза електродною поверхнею [67]. Для розглядуваної нами системи функція масопереносу для площини зростає повільніше за таку функцію для циліндра та сфери. Це веде до появи у системі різних часових та просторових шкал, які визначають області динамічних нестійкостей. Область потенціалів, де в системі спостерігаються коливання, є найбільшою для випадку плаского електрода, та найменшою – для сферичного електрода.

При вибраних значеннях параметрів маємо дві точки біфуркації Хопфа – дві біфуркаційні частоти, які змінюються при зміні геометрії електрода (табл. 1). При вибраних значеннях параметрів маємо дві точки біфуркації Хопфа – дві біфуркаційні частоти, які змінюються при зміні геометрії електрода.

Нестійкість Хопфа, радіус електрода, товщина дифузійного шару Нернста та ефективна швидкість попередньої хімічної реакції. З таблиці 2 видно, що область нестійкості Хопфа модельної електрохімічної системи може регулюватися значеннями радіуса електрода r_0 , швидкості попередньої хімічної реакції k та товщини дифузійного шару Нернста d [52]. Система стає стійкішою до біфуркації Хопфа при зменшенні радіуса електрода та товщини дифузійного шару Нернста, а також при збільшенні швидкості попередньої хімічної реакції в об'ємі. Проте, із зменшенням параметра r_0 вплив параметрів k та d на стійкість системи зменшується.

Збільшення параметра k веде до зміщення біфуркаційної частоти ω_H в область більш високих частот. Збільшення ж параметрів r_0

та d веде до її зміщення у протилежний бік. Біфуркаційні значення параметрів електрохімічної системи, вказані в табл. 2 для напівнескінченої дифузії, $d \rightarrow \infty$, наближаються до таких для випадку, коли $d = 10^{-2}$ см. При малих значеннях цього параметра, а саме при $d = 10^{-4}$ см, умови

реалізації біфуркації Хопфа вже не виконуються. Існує також деяке граничне значення швидкості попередньої хімічної реакції, вище якого система стає стійкою до біфуркації Хопфа і коливання у ній не виникають. Воно зменшується при зменшенні r_0 та d .

Таблиця 1. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа при зміні геометрії електрода

Форма електрода	Точки біфуркації	ω_H , Гц	θ	i_{fst} А см ⁻²	E_{st} , В
сфера	H ₁	251.35	0.358	0.0524418	0.259511
	H ₂	241.49	0.309	0.0459342	0.260476
циліндр	H ₁	277.20	0.465	0.030818	0.218618
	H ₂	290.96	0.235	0.0190487	0.229018
площина	H ₁	165.65	0.535	0.0103118	0.154732
	H ₂	213.07	0.199	0.00583002	0.176452

Таблиця 2. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа для сферичного електрода при зміні r_0 , d та k

Параметри d , см та k , с ⁻¹	r_0 , см	Точки біфуркації	ω_H , Гц	θ_H	i_{fH} , А см ⁻²	E_H , В	
10 ⁻³	0.5	0.01	H ₁	143.10	0.562	0.00899	0.14512
			H ₂	190.55	0.192	0.00495	0.16972
	0.001	H ₁	199.64	0.512	0.01525	0.17724	
		H ₂	243.31	0.209	0.00883	0.19527	
	0.0001	H ₁	253.91	0.372	0.05314	0.25827	
		H ₂	240.61	0.297	0.04370	0.25979	
10 ⁻³	15	0.01	H ₁	186.39	0.517	0.01196	0.16418
			H ₂	232.34	0.205	0.00691	0.18364
	0.001	H ₁	234.91	0.480	0.01777	0.18848	
		H ₂	272.90	0.220	0.01079	0.20302	
	0.0001	H ₁	260.52	0.364	0.05359	0.25987	
		H ₂	240.87	0.325	0.04856	0.26058	
∞	0.5	0.01	H ₁	36.71	0.696	0.00283	0.07435
			H ₂	68.56	0.168	0.00145	0.11319
	0.001	H ₁	110.90	0.583	0.00997	0.14855	
		H ₂	161.35	0.190	0.00537	0.17454	
	0.0001	H ₁	239.95	0.402	0.05362	0.25479	
		H ₂	222.62	0.277	0.03916	0.25772	
∞	15	0.01	H ₁	155.62	0.538	0.0104244	0.15502
			H ₂	206.02	0.200	0.00586981	0.17653
	0.001	H ₁	209.74	0.495	0.0164563	0.18292	
		H ₂	252.80	0.214	0.00974596	0.19919	
	0.0001	H ₁	252.86	0.370	0.0536103	0.25900	
		H ₂	238.44	0.300	0.0446436	0.26038	

Нестійкість Хопфа та коефіцієнт дифузії. У таблиці 3 наведено біфуркаційні значення параметрів електрохімічної системи для випадку плоского електрода при двох значеннях коефіцієнта дифузії ($c_0 = 7.5 \times 10^{-6}$ моль/см³; $R_s = 10$ Ом·см²; $C_{dl} = 2.5 \times 10^{-5}$ F·см⁻²). У розглядуваному випадку маємо дві точки біфуркації Хопфа – дві біфуркаційні частоти, значення яких зменшуються при зменшенні коефіцієнта

дифузії. Зменшення коефіцієнта дифузії веде до зменшення області динамічної нестійкості Хопфа, що пояснюється зміною області негативного диференційного опору (NDR), $di/dE < 0$, де у модельній системі спостерігаються динамічні нестійкості. При занадто повільному масопереносі, $D = 10^{-7}$ см²/с, коливання у системі зникають.

Таблиця 3. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа для плоского електрода при зміні коефіцієнта дифузії D

$D, \text{см}^2/\text{с}$	Точки біфуркації	$\omega_n, \text{Гц}$	θ	$i_{fst}, \text{А см}^{-2} \cdot 10^{-2}$	$E_{st}, \text{В}$
10^{-5}	H ₁	18.96	0.66016	0.802998	0.13100
	H ₂	77.78	0.17108	0.263807	0.14326
10^{-6}	H ₁	13.048	0.49982	0.172079	0.06575
	H ₂	20.395	0.19548	0.072610	0.06968

Нестійкість Хопфа та омичні втрати. У таблиці 4 наведено біфуркаційні значення параметрів електрохімічної системи для випадку циліндричного електрода ($k = 0.1 \text{ с}^{-1}$; $C_{dl} = 2.5 \times 10^{-5}$ F·см⁻²) в точках біфуркації Хопфа зі зміною параметра R_s [57]. Зменшення цього параметра веде до збільшення області нестійкості Хопфа.

Існують деякі граничні значення параметра R_s , що є критичними для появи і зникнення цих біфуркацій. У свою чергу, вони залежать від значень інших

біфуркаційних параметрів системи. Таким є параметр швидкості попередньої хімічної реакції k .

Як свідчать розрахунки, збільшення параметра R_s веде до зменшення порогового значення параметра k , вище якого поверхні $\text{Re}[Z]=0$ і $\text{Im}[Z]=0$ не перетинаються (випадок, коли коливання зникають), а також до зменшення числа точок біфуркації Хопфа і зниження біфуркаційної частоти ω_n .

Таблиця 4. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа для циліндричного електрода при зміні омичних втрат R_s

$R_s, \text{Ом см}^2$	Точки біфуркації	$\omega_n, \text{Гц}$	θ	$i_{fst}, \text{А см}^{-2}$	$E_{st}, \text{В}$
0	H ₁	257.87	0.48399	0.029031	0.21342
	H ₂	277.10	0.22703	0.017279	0.22573
5	H ₁	26.08	0.71807	0.034143	0.20142
	H ₂	117.67	0.17256	0.015291	0.23359
10	H ₂	74.54	0.16107	0.015036	0.23628
15	H ₂	49.97	0.15578	0.014945	0.23769
20	H ₂	30.36	0.15273	0.014901	0.23856

При ненульовому значенні параметра омичних втрат $R_s \neq 0$ в системі (1) можуть існувати дві точки біфуркації Хопфа, зі зростанням швидкості попередньої хімічної

реакції k одна з них зникає, подальше збільшення цього параметра веде до стійкості системи до біфуркації Хопфа. Вплив ємності подвійного шару C_{dl} на імпедансний спектр

проявляється лише у високочастотній області, тому значення цього параметра не впливає на точки біфуркації Хопфа [58].

Нестійкість Хопфа та об'ємна концентрація електроактивних частинок. У таблиці 5 наведено біфуркаційні значення параметрів електрохімічної системи для випадку сферичного електрода при трьох значеннях об'ємної концентрації електроактивних частинок c_0 [54].

Зміна цього параметра веде до зміни області нестійкості Хопфа та кількості біфуркаційних точок. У системі можуть існувати динамічні режими з однією, двома, або без точок біфуркації Хопфа. Критичні значення параметра c_0 , що обмежують ці

характерні області, залежать від ефективної швидкості попередньої хімічної реакції k радіуса електрода r_0 та товщини дифузійного шару Нернста.

Для модельних розрахунків були використані такі значення параметрів системи, якщо не вказано інше: $\Gamma = 10^{-9}$ моль·см⁻²; $\gamma = 8$; $\Gamma k_a = 0.1$ см·с⁻¹; $\Gamma k_d = 10^{-5}$ моль/см²·с; $k_c = 10$ с⁻¹; $D = 10^{-5}$ см²/с; $d = 10^{-3}$ см; $\alpha = 0.5$; $c_0 = 10^{-5}$ моль/см³; $F = 96484$ Кл/моль; $R = 8.314$ Дж/моль·К; $T = 300$ К; $b = 38.7$ В⁻¹; $k = 10$ с⁻¹; $r_0 = 10^{-4}$ см (для сферичного та циліндричного електрода).

Таблиця 5. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа для сферичного електрода при зміні об'ємної концентрації електроактивних частинок c_0

c_0 , моль см ⁻³ ·10 ⁻⁵	Точка біфуркації	ω , Гц	θ	i_{fst} , А см ⁻² ·10 ⁻³	E_{st} , В
0.545	H ₁	12	0.773	1.0547	0.01793
0.685	H ₁	16	0.757	1.3597	0.03212
	H ₂	18	0.156	0.3395	0.04208
0.885	H ₁	22	0.737	1.7949	0.04787
	H ₂	40	0.162	0.7830	0.08342

ВИСНОВКИ

Дані огляду представленої у роботі літератури вказують на те, що електрохімічні коливання та більш складні просторово-часові поверхневі структури є дуже чутливими до зміни експериментальних параметрів, включаючи прикладений потенціал, густину струму, концентрацію розчину, структуру і склад поверхні поділу фаз електрод/електроліт тощо. Вплив цих параметрів на нелінійну поведінку був продемонстрований і на основі модельної електрохімічної системи з потенціало-

залежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок і попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста. За допомогою теорії спектроскопії електрохімічного імпедансу було встановлено, що область нестійкості Хопфа, що дає початок спонтанним періодичним коливанням, може регулюватися формою міжфазної поверхні, радіусом електрода, товщиною дифузійного шару Нернста, коефіцієнтом дифузії електроактивних частинок, омичними втратами, об'ємною концентрацією електроактивних частинок.

К вопросу о влиянии физико-химических параметров на частоту спонтанных электрохимических колебаний

О.И. Гичан

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, gichan@meta.ua

Приведен обзор современных литературных данных по возникновению спонтанных колебаний в электрохимических системах, которые имеют практическое применение. Представлены теоретические результаты, полученные на основе модельной электрохимической системы с потенциалозависимой адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц и предшествующей химической реакцией в диффузионном слое Нернста.

Ключевые слова: электрохимические колебания, динамические неустойчивости, электрокаталитические реакции, наноструктурные материалы, электрорастворение-пассивация-электроосаждение металлов, модельная N-NDR система

On the problem of physical-chemical parameters influence on the frequency of spontaneous electrochemical oscillations

O.I. Gichan

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, gichan@meta.ua

A review of recent literature data on appearance of spontaneous oscillations in electrochemical systems of practical relevance is presented. They include electrocatalytic reactions of electrooxidation of hydrogen and small organic molecules on noble metals, oscillatory processes during preparation of different nanostructured materials such as nanotubes and multilayered structures, electrochemical systems with electrodisolution – passivation – electrodeposition of metals and alloys. Many of these systems belong to N-NDR or HN-NDR type of oscillator. They are investigated by different experimental techniques including electrochemical impedance spectroscopy, differential electrochemical mass spectroscopy, surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, electrochemical quartz crystal microbalance/nanobalance, Auger electron analysis etc. It has been shown that electrochemical oscillations and more complex spatio-temporal surface structures in these systems are very sensitive to variation of experimental parameters such as applied potential, current density, solution concentration, structure and composition of electrode/electrolyte interface etc. The influence of these parameters on non-linear behavior of a model N-NDR electrochemical system was presented based on the theory of electrochemical impedance spectroscopy. An electrochemical reaction in the chosen model is related to the potential-dependent adsorption/desorption of electroactive particles on a planar, cylindrical or spherical interface and a preceding chemical reaction in the Nernst diffusion layer under potentiostatic conditions. The obtained results indicate that the range of Hopf instability giving rise to spontaneous oscillations in the system can be regulated by variation of electrode form and radius, thickness of the Nernst diffusion layer, diffusion coefficient of electroactive species, ohmic losses, bulk concentration of electroactive species. The role of mass transfer function in appearance of dynamic instabilities in the non-equilibrium system was determined.

Keywords: Electrochemical oscillations, dynamic instabilities, electrocatalytic reactions, nanostructured materials, electrodisolution-passivation-electrodeposition of metals, model N-NDR system

ЛІТЕРАТУРА

1. *Delmonde M.V.F., Sallum L.F., Perini N. et al.* Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120, N 39. – P. 22365–22374.
2. *Mota A., Eiswirth M., Gonzalez E.R.* Enhanced efficiency of CO-containing hydrogen electrooxidation with autonomous oscillations // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117, N 24. – P. 12495–12501.
3. *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. – V. 30. – P. 23–26.
4. *Lu H., Rihko-Struckmann L., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K.* Improved electrochemical CO removal via potential oscillations in serially connected PEM fuel cells with PtRu anodes // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54, N 4. – P. 1184–1191.
5. *Mota-Lima A., Silva D.R., Gasparotto L.H.S., Gonzalez E.R.* Stationary and damped oscillations in a direct formic acid fuel cell (DFAFC) using Pt/C // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 235. – P. 135–142.
6. *Kirsch S., Hanke-Rauschenbach R., Stein B. et al.* The electrooxidation of H₂, CO in a model PEM fuel cell: oscillations, chaos, pulses // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V. 160, N 4. – P. F436–F446.
7. *Ramirez-Alvarez E., Rico-Martinez R., Krischer K.* Self-organized reactivity patterns during the oxidation of H₂-CO mixtures on a rotating Pt ring-electrode // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 112. – P. 894–898.
8. *Varela H.* Spatiotemporal pattern formation during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum // *Chemistry Open.* – 2012. – V. 1, N 4. – P. 165–168.
9. *Sallum L.F., Gonzalez E.R., Feliu J.M.* Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites // *Electrochem. Commun.* – 2016. – V. 72. – P. 83–86.
10. *Han L., Ju H., Xu Y.* Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37, N 20. – P. 15156–15163.
11. *Nogueira J.A., Arias I.K.P., Hanke-Rauschenbach R. et al.* Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 212. – P. 545–552.
12. *Zulke A.A., Varela H.* The effect of temperature on the coupled slow and fast surface dynamics of an electrochemical oscillator // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 24553.
13. *Gojuki T., Numata Y., Mukoyama Y., Okamoto H.* Hidden negative differential resistance in the oxidation of formic acid on platinum // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 129. – P. 142–151.
14. *Boscheto E., Batista B.C., Lima R.B., Varela H.* A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – V. 642, N 1. – P. 17–21.
15. *Seidel Y.E., Jusys Z., Lindström R.W., Stenfeldt M., Kasemo B., Krischer K.* Oscillatory behavior in galvanostatic formaldehyde oxidation on nanostructured Pt/glassy carbon model electrodes // *Chem. Phys. Chem.* – 2010. – V. 11, N 7. – P. 1405–1415.
16. *Delmonde M.V.F., Nascimento M. A., Nagao R., Cantane D.A., Lima F.H.B., Varela H.* Production of volatile species during the oscillatory electro-oxidation of small organic molecules // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, N 31. – P. 17699–17709.
17. *Mukoyama Y., Kawasaki H., Hara D., Kikuchi M., Yamada Y., Nakanishi S.* Alkali metal ions induced electrochemical oscillations in H₂O₂-H₂SO₄-Pt system // *ECS Trans.* – 2015. – V. 69, N 39. – P. 37–45.
18. *Mukoyama Y., Hara D., Kawasaki H., Kikuchi M., Yamada Y., Nakanishi S.* Chaotic oscillations in H₂O₂-H₂SO₄-Pt electrochemical system // *ECS Trans.* – 2015. – V. 69, N 39. – P. 47–57.
19. *Mukoyama Y., Hara D., Kawasaki H., Kikuchi M., Yamada Y., Nakanishi S.* Bifurcation behavior in oscillations during H₂O₂ reduction at Pt electrodes // *ECS Trans.* – 2017. – V. 75. – P. 113–121.
20. *Sitta E., Nagao R., Kiss I.Z., Varela H.* Impact of the alkali cation on the oscillatory electro-oxidation of ethylene glycol on platinum // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, N 3. – P. 1464–1472.
21. *Oliveira C.P., Lussari N.V., Sitta E., Varela H.* Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 85. – P. 674–679.
22. *Bi W., He Y., Cabral M.F., Varela H., Yang J., Jiang R., Gao Q.* Oscillatory electro-oxidation of thiosulfate on gold // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 133. – P. 308–315.
23. *Bell J.G., Wang J.* Nonlinear instabilities during the electrochemical oxidation of hydroxymethanesulfinate // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 222. – P. 678–684.
24. *Chen C., Ozasa K., Kitamura F., Katsumata K., Maeda M., Okada K., Matsushita N.* Self-organization of TiO₂ nanobamboos by anodization with deep eutectic solvent // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 153. – P. 409–415.
25. *Ozkan S., Mazare A., Schmuki P.* Self-induced current oscillations during anodization of Ti in LA containing DMSO electrolyte // *Electrochem. Commun.* – 2016. – V. 65. – P. 18–22.
26. *Liu H., Tao L., Shen W.* Controllable current oscillation and pore morphology evolution in the anodic growth of TiO₂ nanotubes // *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22, N 15. – P. 155603–155612.

27. *Eskhult J., Ulrich C., Björefors F., Nyholm L.* Current oscillation during chronoamperometric and cyclic voltammetric measurements in alkaline Cu(II)-citrate solutions // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53, N 5. – P. 2188–2197.
28. *Sakai S., Nakanishi S., Nakato Y.* Mechanisms of oscillations and formation of nano-scale layered structures in induced co-deposition of some iron-group alloys (Ni-P, Ni-W, and Co-W), studied by an in situ electrochemical quartz crystal microbalance technique // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 24. – P. 11944–11949.
29. *Nakanishi S., Sakai S.I., Nishimura K., Nakato Y.* Layer-by-layer electrodeposition of copper in the presence of o-phenanthroline, caused by a new type of hidden NDR oscillation with the effective electrode surface area as the key variable // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 40. – P. 18846–18851.
30. *Sakai S.I., Nakanishi S., Fukami K., Nakato Y.* Oscillation-induced layer-by-layer electrodeposition producing alternate metal and metal-alloy multilayers on a nanometer scale // *Chem. Lett.* – 2002. – V. 31, N 6. – P. 640–641.
31. *Nakanishi S., Sakai S., Nagai T., Nakato Y.* Macroscopically uniform nanoperiod alloy multilayers formed by coupling of electrodeposition with current oscillations // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 5. – P. 1750–1755.
32. *Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S.* Acceleration effect of adsorbed thiocyanate ions on electrodeposition of CuSCN, causing spontaneous electrochemical oscillation // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 530. – P. 77–80.
33. *Sazou D., Pavlidou M., Pagitsas M.* Potential oscillations induced by localized corrosion of the passivity on iron in halide-containing sulfuric acid media as a probe for a comparative study of the halide effect // *J. Electroanal. Chem.* – 2012. – V. 675. – P. 54–67.
34. *Polmann L., Bauer G., Hartmann P. et al.* Oscillatory passive active transition during the corrosion in nickel chromium layer systems // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17, N 2. – P. 489–496.
35. *Dobrovol'ska T., López-Sauri D.A., Veleva L., Krastev I.* Oscillations and spatio-temporal structures during electrodeposition of AgCd alloys // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 79. – P. 162–169.
36. *Krastev I., Dobrovol'ska T.* Pattern formation during electrodeposition of alloys // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17, N 2. – P. 481–488.
37. *Bozzini B., Lacitignola D., Sgura I.* Spatio-temporal organization in alloy electrodeposition: a morphochemical mathematical model and its experimental validation // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17, N 2. – P. 467–479.
38. *Bozzini B., Amati M., Gregoratti L. et al.* 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. – V. 48, N 39. – P. 395502.
39. *Nascimento M.A., Varela H.* Periodicity hubs and spirals in an electrochemical oscillator // *J. Solid State Electrochem.* – 2015. – V. 19, N 11. – P. 3287–3296.
40. *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. – V. 83. – P. 355–358.
41. *Birzu A., Jia Y., Sankuratri V. et al.* Spatially distributed current oscillations with electrochemical reactions in microfluidic flow cells // *Chem. Phys. Chem.* – 2015. – V. 16, N 3. – P. 555–566.
42. *Urvolyi M., Gaspar V., Nagy T., Kiss I.Z.* Quantitative dynamical relationships for the effect of rotation rate on frequency and waveform of electrochemical oscillations // *Chem. Eng. Sci.* – 2012. – V. 83. – P. 56–65.
43. *Kiss I.Z., Pelster L.N., Wickramasinghe M., Yablonsky G.S.* Frequency of negative differential resistance electrochemical oscillators: Theory and experiments // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 5720–5728.
44. *Kiss I.Z., Kazsu Z., Gaspar V.* Scaling relationship for oscillating electrochemical systems: Dependence of phase diagram on electrode size and rotation rate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 7669–7677.
45. *Cioffi A.G., Martin R.S., Kiss I.Z.* Electrochemical oscillations of nickel electrodisolution in an epoxy-based microchip flow cell // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – V. 659, N 1. – P. 92–100.
46. *Orlik M.* Self-organization in nonlinear dynamical systems and its relation to the materials science // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – V. 13, N 2. – P. 245–261.
47. *Orlik M.* Self-Organization in Electrochemical Systems: I General principles of self-organization. temporal instabilities; II Spatiotemporal patterns and control of chaos. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. – 528 p.
48. *Strasser P., Eiswirth M., Koper M.T.M.* Mechanistic classification of electrochemical oscillators - an operational experimental strategy // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 478, N 1–2. – P. 50–66.
49. *Krischer K., Mazouz N., Grauel P.* Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, N 5. – P. 851–869.
50. *Krischer K.* Spontaneous formation of spatiotemporal patterns at the electrode | electrolyte interface // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 501, N 1–2. – P. 1–21.
51. *Koper M.T.M.* Non-linear phenomena in electrochemical systems // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – P. 1369–1378.

52. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On stability of model electrocatalytic process with Frumkin adsorption isotherm occurring on spherical electrode // Russ. J. Electrochem. – 2012.– V. 48, N 2. – P. 154–162.
53. Гічан О.І. Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми // Доповіді НАН України. – 2013. – № 11. – С. 67–74.
54. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Bulk concentration and dynamic stability of a model electrochemical system with a preceding chemical reaction // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 112. – P. 957–966
55. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Can a form of electrode/electrolyte interface change the ranges of dynamic instabilities? // Bulgarian Chemical Communications. – 2016. – V. 48, N (B). – P. 7–12.
56. Гічан О.І. Динамічні нестійкості на зарядженій границі: вплив масопереносу // Доповіді НАН України. – 2016. – № 10. – С. 47–53.
57. Pototskaya V.V., Gichan O.I. Role of ohmic losses in appearance of dynamic instabilities in model electrochemical system with cylindrical electrode under potentiostatic conditions // Russ. J. Electrochem. – 2014.– V. 50, N 11. – P. 1009–1019.
58. Гічан О.І. Ємність подвійного електричного шару та динамічні нестійкості // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, № 4. – С. 449–455.
59. Koper M.T.M., Sluyters J.H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 371, N 1–2. – P. 149–159.
60. Koper M.T.M. Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // J. Electroanal. Chem. – 1996. – V. 409, N 1–2. – P. 175–182.
61. Berthier F., Diard J.P., Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 44, N 14. – P. 2397–2404.
62. Naito M., Tanaka N., Okamoto H. General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – P. 9908–9917.
63. Sadkowsky A. Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 465, N 2. – P. 119–128.
64. Zamel N., Hanke-Rauschenbach R., Kirsch S. et al. Relating the N-shaped polarization curve of a PEM fuel cell to a local oxygen starvation and hydrogen evolution // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38, N 35. – P. 15318–15327.
65. Song H., Qiu X., Li X. et al. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media // J. Power Sources. – 2007. – V. 170, N 1. – P. 50–54.
66. Freitas R.G., Pereira E.C. Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructured electrodes towards CO and methanol electrooxidation // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55, N 26. – P. 7622–7627.
67. 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. – V. 736. – P. 139–146.
68. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On the theory of the generalized Gerischer impedance for an electrode with modeling roughness // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 235. – P. 583–594.

REFERENCES

1. Delmonde M.V.F., Sallum L.F., Perini N., Gonzalez E.R., Schlogl R., Varela H. Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**(39): 22365.
2. Mota A., Eiswirth M., Gonzalez E.R. Enhanced efficiency of CO-containing hydrogen electrooxidation with autonomous oscillations. *J. Phys. Chem. C*. 2013. **117**(24): 12495.
3. 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**: 23.
4. Lu H., Rihko-Struckmann L., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K. Improved electrochemical CO removal via potential oscillations in serially connected PEM fuel cells with PtRu anodes. *Electrochim. Acta*. 2009. **54**(4): 1184.
5. Mota-Lima A., Silva D.R., Gasparotto L.H.S., Gonzalez E.R. Stationary and damped oscillations in a direct formic acid fuel cell (DFAFC) using Pt/C. *Electrochim. Acta*. 2017. **235**: 135.
6. Kirsch S., Hanke-Rauschenbach R., Stein B., Kraume R., Sundmacher K., The electrooxidation of H₂, CO in a model PEM fuel cell: oscillations, chaos, pulses. *J. Electrochem. Soc.* 2013. **160**(4): F436.
7. Ramirez-Alvarez E., Rico-Martinez R., Krischer K. Self-organized reactivity patterns during the oxidation of H₂–CO mixtures on a rotating Pt ring-electrode. *Electrochim. Acta*. 2013. **112**: 894.

8. Varela H. Spatiotemporal pattern formation during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum. *Chemistry Open*. 2012. **1**(4): 165.
9. Sallum L.F., Gonzalez E.R., Feliu J.M. Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites. *Electrochem. Commun.* 2016. **72**: 83.
10. Han L., Ju H., Xu Y. Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**(20): 15156.
11. Nogueira J.A., Arias I.K.P., Hanke-Rauschenbach R., Vidakovic-Koch T., Varela H., Sundmacher K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta*. 2016. **212**: 545.
12. Zulke A.A., Varela H. The effect of temperature on the coupled slow and fast surface dynamics of an electrochemical oscillator. *Sci. Rep.* 2016. **6**: 24553.
13. Gojuki T., Numata Y., Mukouyama Y., Okamoto H. Hidden negative differential resistance in the oxidation of formic acid on platinum. *Electrochim. Acta*. 2014. **129**: 142.
14. Boscheto E., Batista B.C., Lima R.B., Varela H. A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol. *J. Electroanal. Chem.* 2010. **642**(1): 17.
15. Seidel Y.E., Jusys Z., Lindström R.W., Stenfeldt M., Kasemo B., Krischer K. Oscillatory behavior in galvanostatic formaldehyde oxidation on nanostructured Pt/glassy carbon model electrodes. *Chem. Phys. Chem.* 2010. **11**(7): 1405.
16. Delmonde M.V.F., Nascimento M. A., Nagao R., Cantane D.A., Lima F.H.B., Varela H. Production of volatile species during the oscillatory electro-oxidation of small organic molecules. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118**(31): 17699.
17. Mukouyama Y., Kawasaki H., Hara D., Kikuchi M., Yamada Y., Nakanishi S. Alkali metal ions induced electrochemical oscillations in H₂O₂-H₂SO₄-Pt system. *ECS Trans.* 2015. **69**(39): 37.
18. Mukouyama Y., Hara D., Kawasaki H., Kikuchi M., Yamada Y., Nakanishi S. Chaotic oscillations in H₂O₂-H₂SO₄-Pt electrochemical system. *ECS Trans.* 2015. **69**(39): 47.
19. Mukouyama Y., Hara D., Kawasaki H., Kikuchi M., Yamada Y., Nakanishi S. Bifurcation behavior in oscillations during H₂O₂ reduction at Pt electrodes. *ECS Trans.* 2017. **75**: 113.
20. Sitta E., Nagao R., Kiss I.Z., Varela H. Impact of the alkali cation on the oscillatory electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119**(3): 1464.
21. Oliveira C.P., Lussari N.V., Sitta E., Varela H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. *Electrochim. Acta*. 2012. **85**: 674.
22. Bi W., He Y., Cabral M.F., Varela H., Yang J., Jiang R., Gao Q. Oscillatory electro-oxidation of thiosulfate on gold. *Electrochim. Acta*. 2014. **133**: 308.
23. Bell J.G., Wang J. Nonlinear instabilities during the electrochemical oxidation of hydroxymethanesulfinate. *Electrochim. Acta*. 2016. **222**: 678.
24. Chen C., Ozasa K., Kitamura F., Katsumata K., Maeda M., Okada K., Matsushita N. Self-organization of TiO₂ nanobamboos by anodization with deep eutectic solvent. *Electrochim. Acta*. 2015. **153**: 409.
25. Ozkan S., Mazare A., Schmuki P. Self-induced current oscillations during anodization of Ti in LA containing DMSO electrolyte. *Electrochem. Commun.* 2016. **65**: 18.
26. Liu H., Tao L., Shen W. Controllable current oscillation and pore morphology evolution in the anodic growth of TiO₂ nanotubes. *Nanotechnology*. 2011. **22**(15): 155603.
27. Eskhult J., Ulrich C., Björefors F., Nyholm L. Current oscillation during chronoamperometric and cyclic voltammetric measurements in alkaline Cu(II)-citrate solutions. *Electrochim. Acta*. 2008. **53**(5): 2188.
28. Sakai S., Nakanishi S., Nakato Y. Mechanisms of oscillations and formation of nano-scale layered structures in induced co-deposition of some iron-group alloys (Ni-P, Ni-W, and Co-W), studied by an in situ electrochemical quartz crystal microbalance technique. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(24): 11944.
29. Nakanishi S., Sakai S.I., Nishimura K., Nakato Y. Layer-by-layer electrodeposition of copper in the presence of o-phenanthroline, caused by a new type of hidden NDR oscillation with the effective electrode surface area as the key variable. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**(40): 18846.
30. Sakai S.I., Nakanishi S., Fukami K., Nakato Y. Oscillation-induced layer-by-layer electrodeposition producing alternate metal and metal-alloy multilayers on a nanometer scale. *Chem. Lett.* 2002. **31**(6): 640
31. Nakanishi S., Sakai S., Nagai T., Nakato Y. Macroscopically uniform nanoperiod alloy multilayers formed by coupling of electrodeposition with current oscillations. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**(5): 1750.
32. Kamiya K., Hashimoto K., Nakanishi S. Acceleration effect of adsorbed thiocyanate ions on electrodeposition of CuSCN, causing spontaneous electrochemical oscillation. *Chem. Phys. Lett.* 2012. **530**: 77.
33. Sazou D., Pavlidou M., Pagitsas M. Potential oscillations induced by localized corrosion of the passivity on iron in halide-containing sulfuric acid media as a probe for a comparative study of the halide effect. *J. Electroanal. Chem.* 2012. **675**: 54.

34. Polmann L., Bauer G., Hartmann P., Wachter P., Donner C. Oscillatory passive active transition during the corrosion in nickel chromium layer systems. *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**(2): 489.
35. Dobrovolska T., López-Sauri D.A., Veleva L., Krastev I. Oscillations and spatio-temporal structures during electrodeposition of AgCd alloys. *Electrochim. Acta.* 2012. **79**: 162.
36. Krastev I., Dobrovolska T. Pattern formation during electrodeposition of alloys. *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**(2): 481.
37. Bozzini B., Lacitignola D., Sgura I. Spatio-temporal organization in alloy electrodeposition: a morphochemical mathematical model and its experimental validation. *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**(2): 467.
38. Bozzini B., Amati M., Gregoratti L., Lacitignola D., Sgura I., Krastev I., Dobrovolska T. 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**(39): 395502.
39. Nascimento M.A., Varela H. Periodicity hubs and spirals in an electrochemical oscillator. *J. Solid State Electrochem.* 2015. **19**(11): 3287.
40. 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**: 355.
41. Birzu A., Jia Y., Sankuratri V., Liu Y., Kiss I.Z. Spatially distributed current oscillations with electrochemical reactions in microfluidic flow cells. *Chem. Phys. Chem.* 2015. **16**(3): 555.
42. Urvolgyi M., Gaspar V., Nagy T., Kiss I.Z. Quantitative dynamical relationships for the effect of rotation rate on frequency and waveform of electrochemical oscillations. *Chem. Eng. Sci.* 2012. **83**: 56.
43. Kiss I.Z., Pelster L.N., Wickramasinghe M., Yablonsky G.S. Frequency of negative differential resistance electrochemical oscillators: Theory and experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**: 5720.
44. Kiss I.Z., Kazsu Z., Gaspar V. Scaling relationship for oscillating electrochemical systems: Dependence of phase diagram on electrode size and rotation rate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**: 7669.
45. Cioffi A.G., Martin R.S., Kiss I.Z. Electrochemical oscillations of nickel electrodisolution in an epoxy-based microchip flow cell. *J. Electroanal. Chem.* 2011. **659**(1): 92.
46. Orlik M. Self-organization in nonlinear dynamical systems and its relation to the materials science. *J. Solid State Electrochem.* 2009. **13**(2): 245.
47. Orlik M. *Self-Organization in Electrochemical Systems: I General principles of self-organization. Temporal instabilities; II Spatiotemporal patterns and control of chaos.* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012).
48. Strasser P., Eiswirth M., Koper M.T.M., Mechanistic classification of electrochemical oscillators - an operational experimental strategy. *J. Electroanal. Chem.* 1999. **478**(1–2): 50.
49. Krischer K., Mazouz N., Grauel P. Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**(5): 851.
50. Krischer K. Spontaneous formation of spatiotemporal patterns at the electrode | electrolyte interface. *J. Electroanal. Chem.* 2001. **501**(1–2): 1.
51. Koper M.T.M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**: 1369.
52. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On stability of model electrocatalytic process with Frumkin adsorption isotherm occurring on spherical electrode. *Russ. J. Electrochem.* 2012. **48**(2): 154.
53. Gichan O.I. Peculiarities of the Hopf instability onset on a charged interface of planar, cylindrical, and spherical forms. *Dopovidi NAN Ukraine.* 2013. **11**: 67. [in Ukrainian].
54. 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**: 957.
55. Gichan O.I., Pototskaya V.V. Can a form of electrode/electrolyte interface change the ranges of dynamic instabilities? *Bulgarian Chemical Communications.* 2016. **48**(B): 7.
56. Gichan O.I. Dynamic instabilities on a charged boundary: influence of mass transfer. *Dopovidi NAN Ukraine.* 2016. **10**: 47. [in Ukrainian].
57. Pototskaya V.V., Gichan O.I. Role of ohmic losses in appearance of dynamic instabilities in model electrochemical system with cylindrical electrode under potentiostatic conditions. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**(11): 1009. [in Ukrainian].
58. Gichan O.I. Capacitance of electrical double layer and dynamic instabilities. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2015. **6**(4): 449. [in Ukrainian].
59. Koper M.T.M., Sluyters J.H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions. *J. Electroanal. Chem.* 1994. **371**(1–2): 149.
60. Koper M.T.M. Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* 1996. **409**(1–2): 175.
61. Berthier F., Diard J.P., Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance. *Electrochim. Acta.* 1999. **44**(14): 2397.

62. Naito M., Tanaka N., Okamoto H. General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems. *J. Chem. Phys.* 1999. **111**: 9908.
63. Sadkowsky A. Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach. *J. Electroanal. Chem.* 1999. **465**(2): 119.
64. Zamel N., Hanke-Rauschenbach R., Kirsch S., Bhattarai A., Gerteisen D. Relating the N-shaped polarization curve of a PEM fuel cell to a local oxygen starvation and hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. **38**(35): 15318.
65. Song H., Qiu X., Li X., Li F., Zhu W., Chen L. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media. *J. Power Sources.* 2007. **170**(1): 50.
66. Freitas R.G., Pereira E.C. Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructured electrodes towards CO and methanol electrooxidation. *Electrochim. Acta.* 2010. **55**(26): 7622.
67. 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**: 139.
68. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On the theory of the generalized Gerischer impedance for an electrode with modeling roughness. *Electrochim. Acta.* 2017. **235**: 583.

Надійшла 06.04.2017, прийнята 20.06.2017