

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Nebojša I. Potkonjak

**Strujni elektrohemijski oscilator:
bakar-trifluorosirćetna kiselina**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Nebojša I. Potkonjak

Current electrochemical oscillator:
copper-trifluoroacetic acid

doctoral dissertation

Belgrade, 2015.

Mentori:

dr Dragica Minić, redovni profesor i naučni savetnik

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Slobodan Anić, vanredni profesor i naučni savetnik

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

dr Dragica Minić, redovni profesor i naučni savetnik

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Nikola Vukelić, vanredni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Zoran Nikolić, docent

Fizički fakultet Univerzitet u Beogradu

dr Željko Čupić, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Tokom rada na ovoj doktorskoj disertaciji imao sam zadovoljstvo da saradujem sa mnogim kolegama koji su dali značajan doprinos i podršku njenoj izradi i koje bih, zbog toga, voleo da pomenem.

Prvo bih želeo da izrazim zahvalnost svojim mentorima: prof. dr Dragici Minić i prof. dr Slobodanu Aniću, na savetima, sugestijama i idejama koje su doprineli da se iz prikupljenih eksperimentalnih rezultata dobije maksimum informacija i da oni dobiju naučni značaj; kao i na strpljenju i upornoj motivaciji da pronađem prave odgovore.

Posebno sam zahvalan prof. dr Ljiljani Kolar-Anić koja je prva prepoznala potencijal preliminarnih rezultata, i koja me je svojim nesebičnim zalaganjem uputila u oblast dinamike nelinearnih procesa.

Želim istaći da je bila privilegija i čast saradivati sa gore navedenim, mojim profesorima.

Takođe bih voleo da se zahvalim članovima komisije za ocenu i odbranu ove doktorske disertacije: prof. dr Dragomiru Stanisavljevu, prof. dr Nikoli Vukeliću, doc. dr Zoranu Nikoliću i dr Željku Čupiću, na strpljenju i korisnim sugestijama i savetima koji su značajno doprineli da ova doktorska disertacija dobije svoju konačnu formu

U saradnji sa kolegama koji su mi pružili aktivnu pomoć, dobijeni su rezultati koji su značajno upotpunili ovu disertaciju. U tom smislu, zahvaljujem se dr Aleksandri Radulović sa Instituta za opštu i fizičku hemiju za snimanje i stručnu obradu XDR difraktograma, i dr Danijeli Randelović sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju za snimanje i obradu podataka dobijenih sa AFM uređaja.

Ova doktorska teza je delom bila rađena u Institutu za opštu i fizičku hemiju, a delom u Institutu za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu, u sklopu projekta Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije br. OI 172015. U tom smislu želim da se zahvalim svim kolegama sa pomenutih instituta na prijateljskoj podršci.

Mojim najdražima: supruzi Tanji, ćerki Ivi, sinu Lavu, roditeljima Mirjani i Igoru i sestri Maji, zahvaljujem na ljubavi koju mi pružaju svakog dana.

Naslov doktorske disertacije:

Strujni elektrohemijski oscilator: bakar-trifluorosirćetna kiselina

Rezime

Ova doktorska disertacija se bavi potenciodinamičkim ispitivanjem ponašanja struje pri anodnoj polarizaciji bakarne elektrode, u prisistvu 1M CF_3COOH (trifluorosirćetna kiselina). Poseban naglasak je dat na ispitivanje strujnih oscilacija koje se generišu u određenoj oblasti potencijala (oscilatorna oblast, oblast OsS). Pojava strujnih oscilacija ukazuje da se elektrohemijski sistem $\text{Cu}|1\text{M } \text{CF}_3\text{COOH}$ može okarakterisati kao strujni elektrohemijski oscilator. Uočena oscilatorna oblast na strujno-potencijal polarizacionim krivama se nalazi između dve oblasti stabilnih stacionarnih stanja, naime između oblasti aktivnog rastvaranja bakarne elektrode (oblast SSS1) i oblasti njene pasivacije (oblast SSS2).

Primenom ciklične voltometrije ustanovljeno je da se strujne oscilacije javljaju pri oba smera polarizacije, anodnom i katodnom smeru. Prelaz $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$ karakteriše zanemarljivo mali histerezis (5 mV), dok je širina histerezisa na prelazu $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$ značajno veća (34 mV). Bifurkaciona analiza je pokazala da se prelaz $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$ odvija preko superkritične Hopfove bifurkacije, dok je prelaz $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$ okarakterisan homokliničnom bifurkacijom.

Tafelova analiza je pokazala da se anodno rastvaranje bakarne elektrode odvija preko mehanizma jednoelektronskog prenosa naelektrisanja. Rendgeno-difrakcionom analizom ustanovljeno je da oksidi bakra (CuO i Cu_2O) ne ulaze u sastav pasivnog sloja. Difrakciona refleksija na $2\theta = 7,95^\circ$, koja nije mogla biti indeksirana, ulazuje da se u sastavu pasivnog sloja nalazi faza velike elementarne ćelije, najverovatnije so koju čine Cu(I) i/ili Cu(II) trifluoroacetat. Dobijena mikro-porozna struktura površine bakarne elektrode koja je bila izložena potencijalima unutar oscilatorne oblasti je detektovana primenom mikroskopije atomskih sila, što ukazuje na tačkastu (piting) koroziju.

Na osnovu ispitivanja uticaja temperature elektrolitičke ćelije na oscilatorno ponašanje struje, nađeno je da se unutar temperaturskog intervala 5 – 52 °C strujne oscilacije javljaju na polarizacionim krivama; strujne oscilacije nisu bile opažene kada

je temperatura elektrolitičke ćelije iznosila 55 °C. Prividna energija aktivacije strujnih oscilacija, dobijena preko Arenijusovske zavisnosti maksimuma strujne oscilacije najbliže prelazu $OsS \leftrightarrow SSS2$, je određena ($19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) i korelirana sa prividnim energijama aktivacije procesa koji određuju ostale karakteristične oblasti polarizacione krive.

Primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije potvrđeno je da se bifurkacija Hopfovog tipa nalazi na prelazu $SSS1 \leftrightarrow OsS$. Pored toga, određena je vrednost omskog otpora elektrolita (1M CF_3COOH), koja je iznosila $15,99 \Omega$.

Praćen je uticaj uvođenja spoljašnjeg otpora, redno vezanog preko bakarne elektrode u električno kolo kojem pripada $Cu|1M CF_3COOH$ sistem. Ustanovljeno je da sa povećanjem vrednosti otpora dolazi do linearnog pomeranja bifurkacionih tačaka ka višim vrednostima potencijala, što je praćeno postepenim sužavanjem oscilatorne oblasti i pojavom bistabilnosti.

Analiziran je uticaj strujno-prekidne kompenzacione metode na dinamiku anodne polarizacije $Cu|1M CF_3COOH$ sistema. Dobijena je kompleksna struja-potencijal karakteristika visoke složenosti, što ukazuje da dolazi do sprežanja simultane oscilatorne evolucije struje i potencijala. Pokazano je da voltometrija sa linearnom promenom potencijala uz korišćenje strujno-prekidne metode može predstavljati nov metod ispitivanja stabilnosti stacionarnih stanja elektrohemijskih sistema.

Ključne reči: bakar, trifluorosirćetna kiselina, anodno rastvaranje, elektrokorozijska pasivacija, strujne oscilacije, elektrohemijski oscilator, prividna energija aktivacije, omski pad potencijala, strujno-prekidna metoda

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Periodične reakcije

UDK broj 544.431.8

Doctoral Dissertation title:

Current electrochemical oscillator: copper-trifluoroacetic acid

Abstract

This doctoral dissertation deals with potentiodynamic examination of current response during the anodic polarization of copper electrode in the presence of 1M CF_3COOH (trifluoroacetic acid). Particular focus is given on investigation of the current oscillations that are generated in certain potential region (oscillatory region, region OsS). Appearance of the current oscillations indicates that the electrochemical system $\text{Cu}|1\text{M } \text{CF}_3\text{COOH}$ can be classified as a current electrochemical oscillator. The observed oscillatory region at the current-potential polarization curve is situated between two regions of stable steady states, namely between the region of active dissolution of copper electrode (region SSS1) and the region of its passivation (region SSS2).

It was determined that the current oscillations occur in anodic and cathodic direction of polarization, by applying of cyclic voltammetry. The transition $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$ is characterized by negligible hysteresis (5 mV), while the width of hysteresis at the transition $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$ is significantly higher (34 mV). Bifurcation analysis showed that the transition $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$ goes via supercritical Hopf bifurcation, while the transition $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$ is characterized by homoclinic bifurcation.

The Tafel analysis showed that the anodic dissolution of copper electrode immersed in 1M CF_3COOH goes via one-electron charge transfer step. X-ray diffraction analysis showed absence of copper oxides (Cu_2O and CuO) in passive layer. Diffraction reflections at $2\theta = 7.95^\circ$, which could not be indexed, indicates presence of phase with large unit cell in passive layer, most probably salt composed of Cu(I) or/and Cu(II) trifluoroacetate. Obtained micro-porous structure of the copper electrode surface, which was exposed to potentials within oscillatory region was detected by using atomic force microscopy, this indicates a pitting corrosion.

Based on the investigation of the temperature effect on current oscillatory behavior, it was found that within temperature interval ranged from 5 °C to 52 °C,

current oscillations occur on polarization curves. The apparent energy of activation of current oscillations, obtained through Arrhenius dependence of the maximum of current oscillation which is closest to $OsS \leftrightarrow SSS2$ transition, was determined (19.7 kJ mol^{-1}), and correlated with the apparent energy of activation of the processes that determine other characteristic regions of polarization curves.

It was confirmed by using electrochemical impedance spectroscopy, that Hopf-type bifurcation is located on the transition $SSS1 \leftrightarrow OsS$. Additionally, the ohmic resistance of the electrolyte (1M CF_3COOH) is evaluated, it amounts 15.99Ω .

The effect of external resistance, inserted through series connection with the copper electrode into the electrical circuit of the $Cu|1M CF_3COOH$ system, was investigated. It was found that increasing value of external resistance leads to a linear shift of bifurcation points to higher potentials, which is accompanied with gradually narrowing of oscillatory region and emergence of bistability.

Influence of current-interrupt compensation methods on dynamics of anodic polarization of the $Cu|1M CF_3COOH$ system was analyzed. Current-potential characteristic with high complexity was obtained, which indicates to the coupling of simultaneous oscillatory evolution of the current and the potential. It is shown that linear sweep voltammetry associated with the current-interrupt method can be considered as a new method for investigation of the steady-state stability of electrochemical systems.

Key words: copper, trifluoroacetic acid, anodic dissolution, electrocorrosion, passivation, current oscillations, electrochemical oscillator, apparent energy of activation, ohmic potential drop, current interrupt method

Scientific field: Physical chemistry

Field of academic expertise: Periodic reactions

UDC number 544.431.8

SADRŽAJ

1. Opšti deo.....	1
1.1. Uvod	1
1.2. Elektrohemijski sistem	2
1.3. Elektrohemijske oscilacije i elektrohemijski oscilator.....	4
1.4. Kategorizacija oscilatornih elektrohemijskih sistema prema tipu elektrodnog procesa.....	7
1.5. Elektrohemijske oscilacije pri anodnom rastvaranju metala.....	9
1.6. Teorijske osnove elektrohemijskih oscilacija	10
1.7. Značajna svojstva trifluorosirćetne kiseline.....	18
1.8. Cilj rada	20
2. Materijali i eksperimentalne procedure.....	21
2.1. Materijali, hemikalije i oprema	21
2.2. Sastav elektrolitičke ćelije i njena priprema za eksperimente	21
2.3. Elektrohemijska merenja.....	22
2.4. Rendgeno-difrakciona analiza.....	23
2.4. Mikroskopija atomskih sila	23
3. Rezultati i diskusija.....	24
3.1. Opšte karakteristike strujnog elektrohemijskog oscilatora Cu 1M CF ₃ COOH.....	24
3.2. Opšte karakteristike <i>I-E</i> polarizacione krive elektrohemijskog sistema Cu 1M CF ₃ COOH	34
3.2.1. <i>Tafelova oblast</i>	35
3.2.1.1 <i>Tafelova analiza</i>	35
3.2.2. <i>Oblast uticaja omskog otpora elektrolita na kinetiku rastvaranja Cu elektrode</i>	37
3.2.3. <i>Oblast formiranja strujnog pika</i>	39

3.2.4. <i>Oblast granične struje</i>	40
3.3. Rendgeno-difrakciona analiza Cu elektrode elektrohemijski tretirane na potencijalima unutar oscilatorne oblasti.....	42
3.4. Morfologija elektrohemijski tretirane površine Cu elektrode.....	44
3.5. Uticaj temperature elektrolitičke ćelije na dinamiku procesa anodne polarizacije sistema Cu 1M CF ₃ COOH.....	47
3.6. Prividne energije aktivacije procesa koji određuju oblik anodne polarizacione krive Cu 1M CF ₃ COOH sistema	55
3.6.1. <i>Prividna energije aktivacije strujnih oscilacija</i>	55
3.6.2. <i>Prividna energije aktivacije procesa migracije jona</i>	58
3.6.3. <i>Prividna energije aktivacije procesa koji određuju graničnu struju</i> 60	
3.6.4. <i>Prividna energije aktivacije procesa koji određuje maksimum strujnog pika</i>	61
3.6.5. <i>Uporedna analiza izračunati prividnih energija aktivacije</i>	62
3.7. Ispitivanje stabilnosti elektrohemijskog sistema Cu 1M CF ₃ COOH primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije	63
3.8. Uticaj uvođenja spoljašnjeg otpornika u električno kolo elektrohemijskog sistema Cu 1MCF ₃ COOH	66
3.9. Uticaj strujno-prekidne metode na stabilnost Cu 1M CF ₃ COOH sistema	72
4. Zaključak.....	78
5. Literatura	80
6. Prilozi i izjave.....	94
Prilog A. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze	94
Prilog B. Biografija kandidata.....	95
Izjava o autorstvu	96
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada .	97
Izjava o korišćenju.....	98

1. Opšti deo

1.1. Uvod

Svaki termodinamički sistem koji sa svojom okolinom razmenjuje energiju (*zatvoren termodinamički sistem*) ili energiju i supstanciju (*otvoren termodinamički sistem*), može se naći u stanjima dovoljno udaljenim od termodinamičke ravnoteže, takvim, da za dati sistem važe zakoni nelinearne dinamike, tzv. *nelinearna oblast neravnotežnog stanja termodinamičkog sistema*. Takav sistem se naziva *nelinearni termodinamički sistem*. [1, 2]

Pri određenim uslovima, mikroskopske fluktuacije stanja (nasumična odstupanja sistema od nekog prosečnog stanja) nelinearnog termodinamičkog sistema se mogu uvećati i poprimiti makroskopski karakter, što se eksperimentalno zapaža kao pojava vremenskih i prostorno-vremenskih obrazaca, tzv. *disipativnih struktura* [1]. U stručnoj literaturi koja se bavi fenomenom elektrohemijskih oscilacija, termin *disipativne strukture* se retko koristi. Umesto ovog termina, mogu se pronaći izrazi kao što su: *vremenski obrasci* (eng. temporal patterns) [3], *vremenske nestabilnosti* (eng. temporal instabilities) [4], ili *dinamičke nestabilnosti* (eng. dynamical instabilities) [5]. Uopšteno, generisanje disipativnih struktura ukazuje da dati nelinearni termodinamički sistem podleže procesu *samoorganizacije* (eng. self-organization).

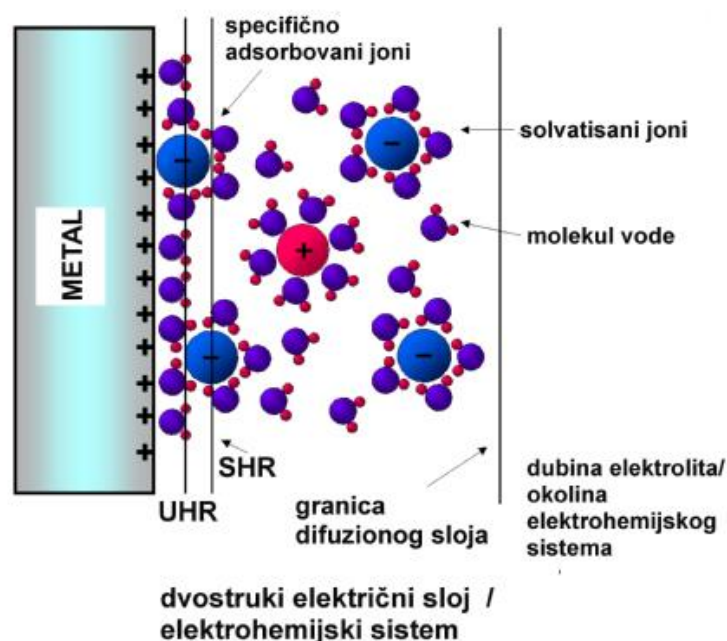
Oscilatorna evolucija određene fizičke veličine koja reprezentuje dinamiku evolucije nelinearnog termodinamičkog sistema, predstavlja jedan od načina manifestacije pojave samoorganizacije [3-6]. Termin *samoorganizacija*, nije striktno definisan u stručnoj literaturi, ali se može opisati kao pojava "spontanog" formiranja vremenskih i/ili prostorno-vremenskih obrazaca, uočenih prilikom praćenja evolucije nelinearnih termodinamičkih sistema [2-5]. U pojedinim slučajevima se u literaturi može pronaći i izraz *dinamička samoorganizacija* [4]. Ovaj termin se uvodi sa ciljem preciziranja da je reč o samoorganizaciji *nelinearnih dinamičkih sistema*. Kada se nelinearni termodinamički sistem analizira sa stanovišta nelinearne dinamike, onda se dati sistem naziva *nelinearni dinamički sistem* [2]. Uopšteno, dinamički sistem je svaki kontinualni sistem koji evoluira u vremenu [2,7].

Fenomen spontane organizacije komponenti nelinearnog dinamičkog sistema u obliku obrazaca ili struktura, autori Whitesides i Grzybowski nazivaju *samouređivanje* (eng. self-assembly) [8]. U navedenom članku je ukazano da se samouređivanje pojavljuje kod dinamičkih i statičkih sistema. Kada je održivost samouređivanja uslovljena činjenicom da se sistem mora nalaziti dovoljno daleko od ravnoteže, što upravo čini dati sistem dinamičkim, tada se govori o *dinamičkom samouređivanju*. Dinamičko samouređivanje se zapaža kod velikog broja hemijskih i elektrohemijskih procesa [2-6]. Sa druge strane, *statičko samouređivanje* je svojstveno onim sistemima kod koji su obrasci i strukture održivi i po dostizanju termodinamičke ravnoteže. Takvi sistemi ne evoluiraju u vremenu, zbog čega se nazivaju *statički sistemi*. Samouređivanje se kod statičkih sistema proučava u uslovima termodinamičke ravnoteže. Primeri statičkih sistema kod kojih se zapaža samouređivanje su: kristali (molekulski, tečni, koloidni), određeni tipovi polimera, lipida kao i nanomaterijala [8].

1.2. Elektrohemijski sistem

Dinamička samoorganizacija se u elektrohemiji najčešće zapaža kod tzv. *prinudnih elektrohemijskih procesa* [3-6]. Prinudni elektrohemijski proces (elektroliza) se odvija unutar elektrohemijske ćelije pod uticajem spoljnog izvora električne energije [9, 10]. U takvom režimu rada, elektrohemijska ćelija se naziva *elektrolitička ćelija*. Elektroadni procesi od interesa, odvijaju se unutar međufazne granice koju čine radna (indikatorska) elektroda i elektrolit, tzv. *međufazna granica elektroda/elektrolit* [9-12]. Elektroadni procesi se javljaju kao posledica razmene energije i supstancije između navedene međufazne granice i njene okoline [11]. U tom smislu, međufazna granica elektroda/elektrolit se može posmatrati kao *otvoren elektrohemijski sistem*, pri čemu njegovu okolinu čini preostali deo elektrolitičke ćelije [6, 11]. Ovako opisan elektrohemijski sistem, suštinski predstavlja *dvostruki električni sloj* (eng. electric double layer), slika 1.1 [12]. Granica električnog dvosloja, gledano prema metalnoj fazi, nalazi se na dubini manjoj od 0,1 Å. Gledano u odnosu na elektrolit, u sastav električnog dvosloja ulazi prielektrodni sloj koji se prostire kroz tzv. *unutrašnju i spoljašnju Helmholtcovu ravan*, pri čemu prosečna dubina ovog dela prielektrodnog

sloja iznosi oko 10 nm [12]. Pošto se elektrohemijski sistemi mogu posmatrati i kao reakciono-difuzioni sistemi, u sastavu elektrohemijskog sistema bi se nalazio difuzioni sloj [12-14]. Debljina difuzionog sloja zavisi od jonske jačine rastvora. Kada je koncentracija jona u elektrolitu visoka, debljina difuzionog sloja je zanemarljiva; dok se u slučaju niske koncentracije ($<10^{-3}$ M), granica difuzionog sloja može protezati i nekoliko desetina nanometara u dubinu elektrolita [12].



Slika 1.1. Šematski prikaz strukture električnog dvosloja metalne elektrode (UHR- unutrašnja Helmholtcova ravan, SHR- spoljašnja Helmholtcova ravan) [12].

U ravnotežnom stanju, elektrohemijski sistem je okarakterisan vrednošću ravnotežnog potencijala ($E_{I=0}$), pri čemu kroz sistem ne protiče struja $I = 0$ A. Elektrohemijski sistem se izvodi iz termodinamičke ravnoteže uspostavljanjem određene razlike potencijala između radne i referentne elektrode, pri čemu struja koja protiče između radne i pomoćne elektrode više nije jednaka nuli ($I \neq 0$ A). Ako se elektrohemijski sistem održava u neravnotežnom stanju, što je okarakterisano vrednošću zadanog potencijala ($E_{I \neq 0}$), tada razlika $E_{I \neq 0} - E_{I=0}$ predstavlja meru udaljenosti sistema od termodinamičke ravnoteže. Odstupanje elektrodnog potencijala od ravnotežnog, naziva se *nadnapon* (η), $\eta = E_{I \neq 0} - E_{I=0}$. [9, 10]. Nadnapon predstavlja višak pada

potencijala kroz dvostruki električni sloj radne elektrode, meren u odnosu na njen ravnotežni potencijal. Postupak otklanjanja potencijala radne elektrode od ravnotežnog potencijala naziva se *polarizacija* [10]. Pošto se usmeravaju tako da otklanjaju uzrok polarizacije, elektrodne reakcije se alternativno nazivaju *reakcije depolarizacije* [10]. Izmerena vrednost struje (I), u tom slučaju, predstavlja meru brzine određenog elektrodnog procesa.

Stvarni potencijal na kojem se radna elektroda nalazi, pri određenom zadatom potencijalu ($E_{I \neq 0}$), naziva se *potencijal dvostrukog električnog sloja* (ϕ_{DL}). Ova veličina predstavlja pad potencijala kroz kompaktni deo dvojnog električnog sloja, i glavna je pokretačka sila elektrodnih procesa [9-13]. Vrednost zadatog potencijala se razlikuje od vrednosti potencijala dvostrukog električnog sloja. Ova razlika je uslovljena ukupnim nekompensovanim otporom električnog kola (R_{NK}). Ukoliko se ovaj otpor svodi na omski otpor elektrolita (R_{Ω}), što uglavnom i jeste slučaj, onda važi sledeća relacija: $E_{I \neq 0} = \phi_{DL} + IR_{\Omega}$ [10, 14]. Treba istaći da se ϕ_{DL} eksperimentalno ne može meriti, ali se njegova vrednost može proceniti ukoliko je poznat R_{Ω} [3-6, 9-12].

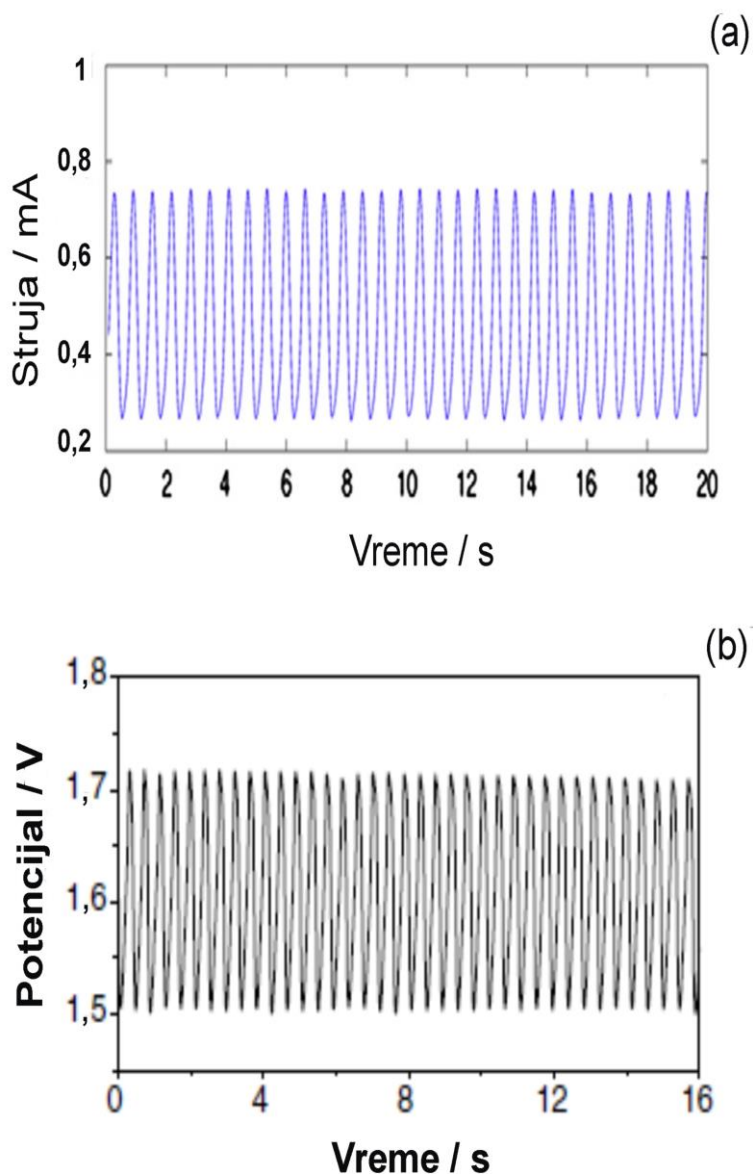
1.3. Elektrohemijske oscilacije i elektrohemijski oscilator

Termin *elektrohemijske oscilacije* uključuje sledeće fenomene [3, 4, 15-17]:

- oscilacije električne struje (strujne oscilacije)
- oscilacije (elektrodnog) potencijala

Tako na primer, strujne oscilacije se mogu zapaziti pri hronoamperometrijskom ispitivanju anodnog rastvaranja Ni u $3M H_2SO_4 + 0,01 M NiSO_4$, slika 1.2(a) [18]. Sa druge strane, oscilacije potencijala se detektuju pri hronopotenciometrijskom ispitivanju elektrooksidacije sulfida na Pt elektrodi u $1 M Na_2S$, slika 1.2(b) [19]. Podela elektrohemijskih oscilacija, izvršena na ovaj način, predstavlja podelu prema fizičkoj veličini koja se eksperimentalno prati, i koja pri određenim uslovima izvođenja elektrohemijskih eksperimenata može imati oscilatorni karakter. U slučaju potenciostatskih odnosno potenciodinamičkih metoda ispitivanja, data veličina je jačina

struje (I). Kod galvanostatskih odnosno galvanodinamičkih metoda ispitivanja, u pitanju je elektrodni potencijal (E).



Slika 1.2. (a) Vremenska zavisnost jačine struje pri rastvaranju Ni u $3M H_2SO_4 + 0,01 M NiSO_4$ na $E = 1,13 V$ prema Hg/Hg_2SO_4 /zasićen K_2SO_4 , pri čemu je za radnu elektrodu vezan otpornik ($R_{ext} = 175 \Omega$) [18]; (b) Vremenska zavisnost elektrodnog potencijala pri elektrooksidaciji sulfida na Pt u $1 M Na_2S$, $j = 127,32 mA cm^{-2}$ [19].

Oscilatorni odgovor elektrohemijškog sistema može biti spontano generisan ili indukovano eksperimentalnim uslovima. Sa tog stanovišta elektrohemijske sisteme možemo podeliti na:

- elektrohemijske sisteme kod kojih se oscilatorni karakter struje, odnosno potencijala, ne može dovesti u neposrednu vezu sa načinom i uslovima izvođenja elektrohemijskog eksperimenta [4, 14-19];
- elektrohemijske sisteme kod kojih se oscilatorni karakter odgovora sistema javlja kao posledica načina izvođenja eksperimenta [20].

Samo se u prvom slučaju oscilatorni karakter odgovora elektrohemijskog sistema smatra spontanom. Za takav sistem se kaže da generiše elektrohemijske oscilacije. Elektrohemijske oscilacije nastaju kao rezultat spontanog sprezanja prinudnih elektrodnih procesa unutar elektrohemijskog sistema. Svaki elektrohemijski sistem koji je sposoban da generiše elektrohemijske oscilacije predstavlja *oscilatorni elektrohemijski sistem* [21]. Ovakvi sistemi se u naučnoj literaturi nazivaju i *elektrohemijski oscilatori* [17, 22-33]. Termin elektrohemijski oscilator je prvi put upotrebljen od strane autora Tamamushia 1966. godine. U navedenom radu je vršeno ispitivanje oscilatornih fenomena pri katodnoj redukciji In^{+3} na visećoj živinoj elektrodi, u prisustvu SCN^- [22]. Često se u literaturi prilikom korišćenja termina elektrohemijski oscilator, precizira i njegov sastav [28, 34, 35]. Ispitivajući strujne oscilacije generisane prilikom elektrohemijskog rastvaranja Co u vodenom rastvoru H_3PO_4 , autori Sazou i Pagitsas, naznačavaju da je u pitanju kobaltfosforna kiselina elektrohemijski oscilator [28]. U samom tekstu navedenog rada daje se još preciznije obeležavanje datog oscilatora, i to u smislu naznačavanja koncentracije fosforne kiseline. U datom radu autori naznačavaju da je reč o Co/1M H_3PO_4 elektrohemijskom oscilatoru. Identičan način obeležavanja se može pronaći i u radu Karantonisa i koautora (Fe/2M H_2SO_4 elektrohemijski oscilator) [34], kao i kod Bertheira i koautora (Ni/1M H_2SO_4 elektrohemijski oscilator) [35].

Termin *elektrohemijski oscilator* se najčešće koristi kada je sastav oscilatornog elektrohemijskog sistema relativno jednostavan, kao u slučajevima anodnog rastvaranja metala u vodenim rastvorima određene kiseline [28, 34, 35]. U najvećem broju slučajeva, oscilatorni elektrohemijski sistem se opisuje. Tako se navodi, da su elektrohemijske oscilacije zapažene pri elektrohemijskoj redukciji H_2O_2 na Pt elektrodi [36], ili pri elektrohemijskoj oksidaciji HCOOH na Pt elektrodi [37], odnosno pri anodnom rastvaranju Al elektrode u rastvoru $\text{NaCl}+\text{NaNO}_2$ [38].

1.4. Kategorizacija oscilatornih elektrohemijskih sistema prema tipu elektrodnog procesa

Postoji veliki broj različitih elektrohemijskih sistema koji su okarakterisani pojavom elektrohemijskih oscilacija. Kiss i koautori procenjuju da je u pitanju nekoliko stotina različitih oscilatornih elektrohemijskih sistema [5]. Detaljan pregled većine ovakvih sistema je dat u nekoliko revijalnih radova. Po svom značaju izdvajaju se tri takva rada. Prvi revijalni rad, priređen od strane autora Wojtovicza (1972. godine), daje pregled ispitivanih oscilatornih elektrohemijskih sistema u periodu 1828-1969. godine [39]. Drugi značajan revijalni rad, iz ove oblasti, je rad autora Hudsona i Tsotsisa (1994. godine) [15]. U navedenom radu, dat je sveobuhvatni pregled elektrohemijskih oscilatora u periodu 1828-1993. godina, pri čemu je posebna pažnja usmerena na radove koji su objavljeni nakon 1969. godine, dakle nakon što je autor Wojtovicz objavio svoju studiju. Poslednji značajan revijalni rad iz ove oblasti, priređuje autor Orlik (2012. godine) [4]. Ovaj revijalni rad daje sveobuhvatni pregled oscilatornih elektrohemijskih sistema, sa posebnim osvrtom na radove objavljene nakon 1993. godine.

Oscilatorni elektrohemijski sistemi se međusobno mogu značajno razlikovati kako po prirodi osnovnog elektrodnog procesa, tako i po reaktantima koji učestvuju u elektrohemijskim reakcijama. Klasifikacija oscilatornih elektrohemijskih sistema prema tipu elektrodnog procesa je predložena od strane autora Hudsona i Tsosisa [15], a zatim i Orlika [4]. Uopšteno govoreći, elektrohemijske oscilacije se zapažaju pri anodnim i katodnim procesima [4,15,39]. U tom smislu bi se moglo govoriti o tzv. *anodnim i katodnim oscilatorima*. Postoje tri velike grupe elektrohemijskih oscilatora, čija se klasifikacija vrši ne samo prema tipu elektrodnog procesa (anodni ili katodni proces), već i u odnosu da li radna elektroda učestvuje u elektrodnom procesu kao reaktant (npr. anodno rastvaranje metala) ili kao elektrokatalizator.

Prvu grupu čine oscilatorni elektrohemijski sistemi kod kojih se u osnovi nalazi proces anodnog rastvaranja kao i proces pasivacije metalne površine, u prisustvu određenog korozivnog elektrolita, najčešće neogranske kiseline [4, 15]. Oscilatorni elektrohemijski sistemi ovoga tipa se nazivaju *korozioni oscilatori* [25, 40]. O ovoj grupi oscilatornih elektrohemijskih sistema, kojoj pripada i elektrohemijski oscilator koji je predmet ove doktorske disertacije, biće više reči u posebnom poglavlju.

Drugu grupu čine oscilatorni elektrohemijski sistemi kod kojih dolazi do anodne oksidacije molekula ili jona iz rastvora elektrolita, pri čemu je radna elektroda napravljena od hemijski inertnog materijala [4, 15]. Kod ove grupe oscilatornih sistema radna elektroda se ponaša kao elektrokatalizator. Elektrohemijske oscilacije se kod ove grupe oscilatornih sistema javljaju pri sledećim procesima:

- elektrohemijska oksidacija HCOOH na monokristalnoj ili polikristalnoj Pt elektrodi [37, 41-43], kao i na elektrodi od polikristalne intermetalne legure tipa PtSn [44, 45] u kiseloj sredini (vodeni rastvor HClO₄ i/ili H₂SO₄);
- elektrohemijska oksidacija HCHO na Pt elektrodi u kiseloj sredini (vodeni rastvor H₂SO₄) [46, 47];
- elektrohemijska oksidacija alkohola: CH₃OH [48], C₂H₅OH [49] i C₃H₅(OH)₃ [50] na Pt elektrodi u kiseloj sredini (vodeni rastvor HClO₄);
- elektrohemijska oksidacija H₂ na Pt elektrodi u kiseloj sredini (vodeni rastvor H₂SO₄ u prisustvu Cu⁺² i Cl⁻ ili u skoro anhidrovanom rastvoru CF₃COOH) [51, 52]. U smislu ispitivanja rada gorivih ćelija, od posebnog interesa mogu biti ispitivanja oscilatornih fenomena generisanih pri elektrohemijskoj oksidaciji H₂ u prisustvu CO na modifikovanoj Pt elektrodi [53, 54];
- elektrohemijska oksidacija SO₂, S⁻² na Pt elektrodi, kao i oksidacija S₂O₃⁻² na Ag elektrodi u kiseloj sredini (vodeni rastvor HClO₄) [19, 55, 56].

Posebnu grupu oscilatornih sistema čine sistemi kod kojih dolazi do elektrohemijske redukcije molekula ili jona, prisutnih u elektrolitu. Ove oscilatorne elektrohemijske sisteme, autori Koper i Sluyter, nazivaju *katodni oscilatori* [25]. Slično kao i u slučaju prethodne grupe oscilatora, radna elektroda je inertna u odnosu na komponente sistema i ponaša se kao elektrokatalizator. Elektrohemijske oscilacije se kod ove grupe oscilatornih sistema javljaju pri sledećim procesima:

- elektrohemijska redukcija In⁺³ na visećoj Hg elektrodi, iz rastvora koji sadrži SCN⁻ [25, 26, 57-59]. Ovaj oscilatorni elektrohemijski sistem se često imenuje kao "In³⁺-SCN⁻ oscilator";
- elektrohemijska redukcija H₂O₂: na Au elektrodi u alkalnoj sredini (vodeni rastvor NaOH) [60], na Pt elektrodi u kiseloj sredini (vodeni rastvor H₂SO₄) [61], kao i na poluprovodničkim elektrodama tipa GaAs u kiseloj sredini (vodeni rastvor H₂SO₄) [62].

1.5. Elektrohemijske oscilacije pri anodnom rastvaranju metala

Glavni elektrodni procesi kod ovog tipa elektrohemijskih oscilatora jesu procesi anodnog rastvaranja i pasivacije metalne elektrode u korozivnom elektrolitu (tzv. *elektrokorozijska*). Elektrohemijske oscilacije su prvi put opažene (1828. godine) upravo pri anodnom rastvaranju Fe elektrode u vodenom rastvoru HNO_3 [63]. Istorijski gledano, ovo je prvi primer eksperimentalno zabeleženog fenomena samoorganizacije.

Elektrohemijski oscilatori ovog tipa se mogu grupisati prema metalu (radnoj elektrodi) koji podleže anodnom rastvaranju, u tom smislu izdvajaju se:

- elektrohemijski oscilatori kod kojih se anodno rastvara/pasivizira Fe elektroda. Najpoznatiji oscilator iz ove podgrupe, jeste $\text{Fe}|\text{H}_2\text{SO}_4$ oscilator. [34, 64-68]. Pored ovog, mogu se izdvojiti $\text{Fe}|\text{HNO}_3$ oscilator [63, 68], kao i $\text{Fe}|\text{H}_3\text{PO}_4$ oscilator [69, 70]. Elektrohemijske oscilacije su zapažene i kod sistema koga čine Fe elektroda i *p*-toluensulfonska ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) kiselina, dakle $\text{Fe}|\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ oscilator [71];

- elektrohemijski oscilatori kod kojih se anodno rastvara/pasivizira Cu elektroda. Kod ove podgrupe, izdvajaju se oscilatorni sistemi kod kojih prisustvo jona Cl^- u sastavu elektrolita ima ključnu ulogu pri pojavi strujnih oscilacija [72-78]. Strujne oscilacije su takođe opsežno ispitane kod $\text{Cu}|\text{H}_3\text{PO}_4$ oscilatora [21, 79-83]. Kada je reč o organskim kiselinama, izdvajaju se $\text{Cu}|\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$ oscilator [84-86], $\text{Cu}|\text{CCl}_3\text{COOH}$ oscilator [87], kao i oscilator koji je predmet ove doktorske teze, $\text{Cu}|\text{CF}_3\text{COOH}$ oscilator [88-91];

- elektrohemijski oscilatori kod kojih se anodno rastvara/pasivizira Ni elektroda u H_2SO_4 , $\text{Ni}|\text{H}_2\text{SO}_4$ oscilator [16, 18, 35, 92-94];

- elektrohemijski oscilatori kod kojih se anodno rastvara/pasivizira Co elektroda. Anodno rastvaranje ovog metala je vršeno u H_3PO_4 i H_2SO_4 . U tom smislu mogu se navesti $\text{Co}|\text{H}_3\text{PO}_4$ oscilator [28, 95-97] i $\text{Co}|\text{H}_2\text{SO}_4$ oscilator [40, 98].

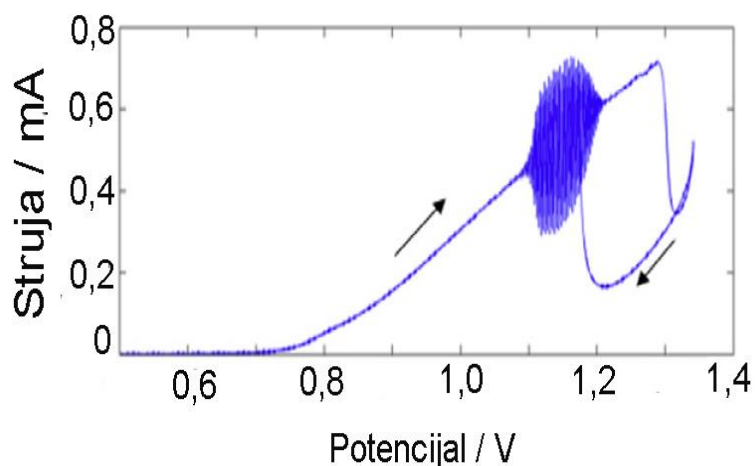
Pored navedenih, mogu se izdvojiti sledeći elektrohemijski oscilatori: nerđajući čelik $|\text{H}_2\text{SO}_4$, nerđajući čelik $|\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CrO}_3$ [99,100], $\text{V}|\text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{V}|\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{V}|\text{HNO}_3$, $\text{V}|\text{HCrO}_4$ i $\text{V}|\text{CF}_3\text{COOH}$ [101-103], $\text{Al}|\text{HClO}_4$ $\text{Al}|\text{NaCl}+\text{NaNO}_3$ [38,104]. Elektrohemijske oscilacije su ispitivane još na nizu drugih metala ili legura pri njihovoj anodnoj polarizaciji u korozivnim sredinama [4, 15, 39].

Elektrohemijske oscilacije generisane pri anodnom rastvaranju i pasivaciji metala široko su ispitivane u odnosu na veliki broj kontrolnih parametara, kao što su: zadati potencijal [18, 64, 69-71, 87, 89, 96, 104], brzina promene potencijala [70, 88, 96], koncentracija korozivnog elektrolita [68, 69, 71, 87, 95, 96, 101, 102] ili jona dodatih u elektrolit [66, 67, 72, 78, 104], temperatura [89, 98, 99, 100, 102], brzina rotacije radne elektrode [40, 65, 70, 72, 86, 95, 96, 98], veličina elektrode [83], uticaj omskog pada potencijala kroz elektrolit [18, 65, 70, 83, 91, 95, 96, 102]. Pored toga, bifurkaciona analiza je rađena na nizu elektrohemijskih oscilatora ovog tipa [16, 28, 35, 64, 70, 83, 89, 90, 92, 94], kao i matematičko modelovanje prema pretpostavljenom mehanizmu [16, 21, 26, 28, 33, 35, 48, 58, 64, 70, 89, 90, 92, 94, 105-107].

1.6. Teorijske osnove elektrohemijskih oscilacija

Postavlja se pitanje, da li postoje određeni principi koji važe kod svih elektrohemijskih oscilatornih sistema, nezavisno od prirode elektrodnog procesa i njihovog sastava? Već na samom početku ovog poglavlja je istaknuto da su fenomeni samoorganizacije vezani za neravnotežne termodinamičke sisteme kod kojih važe zakoni nelinearne dinamike, i čija se stanja nalaze u tzv. *nelinearnoj oblasti neravnotežnog stanja termodinamičkog sistema* [1]. Bockris i koautori ukazuju da se linearna oblast neravnotežnog elektrohemijskog sistema javlja kada je apsolutna vrednost nadnapona (η) manja od $RT/\beta F$ (gde je R - univerzalna gasna konstanta, T - apsolutna temperatura, β - faktor simetrije i F - Faradejeva konstanta), što je ispunjeno za $|\eta| < 50$ mV (na $T = 20$ °C) [108]. Unutar navedene oblasti nadnapona, obično se ispituje kinetika procesa prenosa naelektrisanja [109]. Elektrohemijske oscilacije, kao i ostali fenomeni samoorganizacije elektrohemijskih sistema, se javljaju kada se sistem nalazi na nadnaponima čija je apsolutna vrednost veća od 50 mV. Pri takvim vrednostima nadnapona, međuzavisnost jačine struje i elektrodnog potencijala će uvek biti nelinearna funkcija. Kada je reč o elektrohemijskim oscilacijama, treba imati na umu da se one javljaju u određenoj oblasti struja–potencijal ($I-E$) polarizacione krive. Tako, u slučaju praćenja anodnog rastvaranja Ni u $3M H_2SO_4 + 0,01 M NiSO_4$, primenom voltametrije sa linearnom promenom potencijala, prve strujne oscilacije se javljaju na potencijalu koji približno

iznosi 1,1 V prema Hg/Hg₂SO₄/zasićen K₂SO₄, slika 1.3. [19]. Iako autori ovog rada nisu naznačili vrednost ravnotežnog potencijala, sa date slike se može proceniti da je $E_{T=0} \leq 0,5$ V prema Hg/Hg₂SO₄/zasićen K₂SO₄. U tom slučaju približna vrednost nadnapona na kojem se javljaju prve strujne oscilacije je veća od 0,6 V (odnosno 600 mV). Ova vrednost nadnapona je daleko iznad onih vrednosti za koje bi se očekivao linearni odgovor elektrohemijskog sistema ($|\eta| < 50$ mV).



Slika 1.3. Ciklovoltamogram rastvaranja Ni u 3M H₂SO₄+0,01 M NiSO₄ pri brzini polarizacije 5 mV s⁻¹, za R_{ext} = 175 Ω [19].

Kada se na $I-E$ polarizacionoj krivoj uočava oblast koja je okarakterisana pojavom smanjenja struje sa povećanjem potencijala, onda se data oblast naziva *oblast negativnog diferencijalnog otpora* (eng. negative differential resistance region), tzv. *NDR oblast*. U tom slučaju $I-E$ polarizaciona kriva ima karakterističan oblik slova N. Kada se strujne oscilacije zapažaju unutar NDR oblasti takve elektrohemijske oscilatore nazivamo *N-NDR oscilatori* [3, 5, 14]. Ukoliko se strujne oscilacije nalaze na uzlaznom delu $I-E$ polarizacione krive, onda se takvi elektrohemijski oscilatori nazivaju *HN-NDR oscilatori* [3, 5, 14]. Kod HN-NDR oscilatora, NDR oblast je "skrivena" (eng. hidden); zbog toga se u oznaci ovog tipa oscilatora pojavljuje slovo H. U tom smislu, elektrohemijski oscilator čija je $I-E$ polarizaciona kriva prikazana na slici 1.3, pripada grupi *HN-NDR oscilatora*.

U cilju postavljanja reakcionog mehanizma koji dovodi do pojava elektrohemijskih oscilacija, moderna teorija koristi modelovanje primenom sistema diferencijalnih jednačina [26, 58, 105, 106]. Međutim, oscilatorni elektrohemijski sistemi mogu biti izuzetno složeni sistemi, što može otežavati postavljanje modela [3]. Prvi korak, u smislu modelovanja oscilatorne reakcije, jeste identifikacija *ključne promenljive* (eng. essential variable) [5]. Ključna promenljiva je svaka ona veličina čija vremenska evolucija kvantitativno utiče na oscilatorni mehanizam. U suprotnom se promenljiva smatra neznačajnom (eng. nonessential variable) [5, 110]. Kod oscilatornih hemijskih (homogenih ili heterogenih) sistema kao ključne promenljive se pojavljuju tzv. *hemijske promenljive* (npr. koncentracija određene hemijske vrste), odnosno tzv. *fizičke promenljive* (npr. stepen prekrivenosti aktivne površine adsorbovanom vrstom) [5, 111-115]. Kod oscilatornih elektrohemijskih sistema se pored gore navedenih, kao ključna promenljiva može javiti i potencijal dvostrukog električnog sloja [3-6].

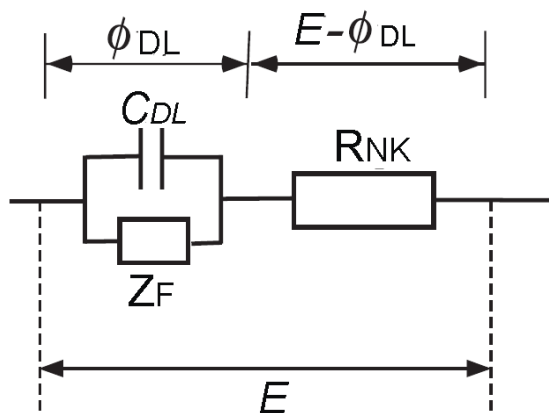
U odnosu na to da li je potencijal dvostrukog električnog sloja ključna promenljiva ili ne, oscilatorni elektrohemijski sistemi se dele na [5, 17]:

- oscilatorne elektrohemijske sisteme kod kojih ϕ_{DL} nije ključna promenljiva, tzv. striktno-potenciostatski sistemi (eng. strictly potentiostatic systems),
- oscilatorne elektrohemijske sisteme kod koji ϕ_{DL} ima ulogu ključne promenljive, tzv. NDR elektrohemijski oscilatori.

Kod striktno-potenciostatskih sistema, potencijal dvostrukog električnog sloja nije ključna promenljiva, već predstavlja parametar [17]. Elektrohemijski oscilatori ovog tipa se mogu smatrati primerima hemijskih oscilatora kod kojih je barem jedna hemijska reakcija povezana sa procesom prenosa naelektrisanja kroz dvojni električni sloj, dakle u mehanizmu je barem jedna reakcija elektrohemijska [17]. Oscilatorni sistemi ovog tipa su veoma retki. Kao primer može se navesti, pojava striktno-potenciostatskih strujnih oscilacija pri elektrooksidaciji CO na Pt elektrodi u prisustvu BF_4^- kao inhibirajućeg anjona [116]. Pojava strujnih oscilacija kod ovakvih sistema se može modelovati preko tzv. modela "elektrohemijski Brusselator" [17].

U najvećem broju slučajeva, oscilatorni elektrohemijski sistemi pripadaju grupi tzv. NDR oscilatora, kod kojih ϕ_{DL} ima ulogu ključne promenljive [3, 5, 14, 26, 105]. Diferencijalna jednačina koja opisuje vremensku evoluciju ϕ_{DL} se dobija na osnovu Kirchoffovog zakona [105]. U tom cilju od koristi je prikazivanje elektrohemijskog

sistema i njegove okoline preko tzv. *električnog modela* (ekvivalentnog električnog kola), slika 1.4. [14].



Slika 1.4. Ekvivalentno kolo elektrolitičke ćelije u uslovima kada je vrednost otpora na pomoćnoj elektrodi izrazito mala [14].

Elektrohemijski sistem (dvostruki električni sloj), prikazan na datoj slici, čine paralelno vezani električni kondenzator, kapaciteta (C_{DL}), i električni otpornik, faradejske impedanse (Z_F). Ovako predstavljen elektrohemijski sistem je serijski vezan sa svojom okolinom koja se može predstaviti preko električnog otpornika, nekompensovanog otpora električnog kola (R_{NK}). Nekompensovan otpor električnog kola mogu činiti: omski otpor elektrolita (R_{Ω}) i spoljni otpor električnog kola (R_{ext}). Spoljni otpor električnog kola se obično serijski vezuje preko radne elektrode za elektrohemijski sistem. Kada je elektrolitička ćelija vezana za spoljni izvor napona, ukupna jačina struje (I) koja prolazi kroz ćeliju se deli unutar elektrohemijskog sistema na faradejsku (reakcionu) struju (I_F) i kapacitativnu struju punjenja dvojnog električnog sloja (I_{cap}) [5, 14, 105]:

$$I = I_F + I_{cap} \quad (1.1)$$

Ako se ukupna jačina struje (I) i kapacitativna struja (I_{cap}) predstavje kao: $I = (E - \phi_{DL})/R_{NK}$, $I_{cap} = SC_{DL}(d\phi_{DL}/dt)$, gde S predstavlja aktivnu površinu radne elektrode koja je izložena elektrohemijskom procesu; pri čemu se podrazumeva da je faradejska struja (I_F) funkcija ϕ_{DL} , jednačina (1.1) se može napisati kao [3, 5, 105]:

$$\frac{E - \phi_{DL}}{R_{NK}} = I_F(\phi_{DL}) + SC_{DL} \frac{d\phi_{DL}}{dt} \quad (1.2)$$

Tražena diferencijalna jednačina koja opisuje dinamiku promenu ϕ_{DL} u funkciji vremena se može dobiti preuređivanjem jednačine (1.2) [5, 105]:

$$\frac{d\phi_{DL}}{dt} = \frac{E - \phi_{DL}}{SC_{DL}R_{NK}} - \frac{I_F(\phi_{DL})}{SC_{DL}} \quad (1.3)$$

Jednačina (1.3) je od velikog značaja za opisivanje elektrohemijskih oscilacija kod *NDR oscilatora*. Naime, diferencijalna jednačina 1.3 se nalazi u sastavu svakog modela koji ispituje stabilnost stacionarnih stanja elektrohemijskog sistema [5, 14, 21, 26, 32, 33, 58, 105-107, 117-120].

Kada se govori o strujnim oscilacijama, treba istaći da jačina struje predstavlja zavisno promenljivu, njena vrednost je suštinski određena sprežanjem dinamike ključnih promenljivih, u koje se između ostalog ubraja i potencijal dvostrukog električnog sloja i to preko jednačine $I = (E - \phi_{DL})/R_{NK}$ [5, 14, 21, 26, 32, 33, 58, 105-107, 117-119]. Od interesa je ispitati pri kojim uslovima jednačina 1.3 prestaje da važi za stabilna stacionarna stanja elektrohemijskog sistema. Uslovi pri kojima elektrohemijski sistem ulazi u nestabilnost se dobijaju na osnovu analize stabilnosti rešenja jednačine (1.3). Stacionarno rešenje (ϕ_{DL}^{SS}) navedene jednačine [5]:

$$\frac{d\phi_{DL}}{dt} = 0 = \frac{E - \phi_{DL}^{SS}}{C_{DL}SR_{NK}} - \frac{I_F(\phi_{DL}^{SS})}{C_{DL}S} \quad (1.4)$$

je stabilno samo ukoliko je jakobijan jednačine (1.3) negativan (jakobijan jednodimenzionalnog sistema predstavlja sledeći parcijalni izvod $\mathbf{J} = \partial(d\phi_{DL}/dt)/\partial\phi_{DL}$ [2]):

$$\frac{-1}{C_{DL}SR_{NK}} - \frac{1}{C_{DL}S} \frac{dI_F(\phi_{DL})}{d\phi_{DL}} < 0 \quad (1.5)$$

S obzirom da su veličine S , C_{DL} kao i R_{NK} uvek pozitivne, nejednakost (1.5) važi ukoliko je $dI_F(\phi_{DL})/d\phi_{DL} \geq 0$. U tom slučaju je stabilnost stanja zadovoljena. Sa druge strane u slučaju kada je $dI_F(\phi_{DL})/d\phi_{DL} < 0$, stacionarno stanje sistema postaje nestabilno, pri čemu mora biti ispunjen uslov:

$$R_{NK}^{-1} < \left| \frac{dI_F(\phi_{DL})}{d\phi_{DL}} \right| = Z_F^{-1} \quad (1.6)$$

Izraz $dI_F(\phi_{DL})/d\phi_{DL}$ predstavlja recipročnu vrednost faradejske impedanse (Z_F), gde je $Z_F = d\phi_{DL} / dI_F(\phi_{DL})$. Stacionarno stanje elektrohemijskog sistema će postati nestabilno ukoliko faradejska impedansa ima negativnu vrednost ($Z_F < 0$), pri čemu apsolutna vrednost negativne impedanse mora biti manja od ukupnog nekompenzovanog otpora električnog kola ($Z_F < R_{NK}$) [3, 5, 105]. U slučaju potenciodinamičkih eksperimenata, dobijena negativna vrednost faradejske impedanse podrazumeva da dolazi do smanjenja I_F sa porastom vrednosti ϕ_{DL} , što ukazuje da na zamišljenoj $I-\phi_{DL}$ polarizacionoj krivoj postoji oblast negativnog diferencijalnog otpora. Jednačina 1.6 ukazuje da može doći do destabilizacije stacionarnog stanja kod svakog N-NDR sistema koji poseduje dovoljno veliku vrednost za R_{NK} . Opšti izraz za faradejsku (reakcionu) struju glasi:

$$I_F(\phi_{DL}) = nFS(\phi_{DL})c(\phi_{DL})k(\phi_{DL}) \quad (1.7)$$

gde je: c – koncentracija elektroaktivne vrste u prielektrodnom sloju, k – konstanta brzine reakcije elektroaktivne vrste, a ostale oznake veličina su već definisane u tekstu. Ako se jednačina 1.7 uvrsti u 1.6 dobija se [5, 6, 14, 105]:

$$Z_F^{-1} = \frac{dI_F(\phi_{DL})}{d\phi_{DL}} = nF \left(ck \frac{dS}{d\phi_{DL}} + Sk \frac{dc}{d\phi_{DL}} + Sc \frac{dk}{d\phi_{DL}} \right) \quad (1.8)$$

Na osnovu jednačine 1.8 zaključuje se da postoje tri moguća uzroka pojave negativne faradejske impedanse [5, 6, 14, 105]:

- (1) $dS/d\phi_{DL} < 0$, smanjivanje slobodne površine elektrode sa povećanjem potencijala dvojnog električnog sloja, što je slučaj kod procesa anodne pasivacije metala;
- (2) $dc/d\phi_{DL} < 0$, smanjivanje koncentracije elektroaktivne vrste u prielektrodnom sloju;
- (3) $dk/d\phi_{DL} < 0$, smanjivanje konstante brzine reakcije elektroaktivne vrste.

Mehanizam povratne sprege koji dovodi do pojave bistabilnosti kod elektrohemijskih N-NDR oscilatora se u potpunosti može opisati diferencijalnom jednačinom (1.3). Bistabilnost je najprostiji oblik manifestacije samoorganizacije dinamičkih sistema [3, 5, 14]. Za pojavu oscilatornosti je potrebna najmanje još jedna diferencijalna jednačina. Tako na primer Organ i koautori predlažu model koji opisuje anodno rastvaranje metala preko sledećih ključnih promenljivih: potencijal dvostrukog električnog sloja (ϕ_{DL}), površinska koncentracija metalnog jona (c), površinska

koncentracija vodonikovih jona (h), i debljina sonog sloja (l), pri čemu je korišćen sistem od četiri diferencijalne jednačine [117]:

$$C_{DL} \frac{d\phi_{DL}}{dt} = \frac{E - \phi_{DL}}{R_{eff}(l)} - j_F(\phi_{DL}, h, c, \theta_{salt}, \theta_{ox}) \quad (a)$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2D_h}{\delta^2} (h_0 - h) - \frac{2}{\delta} \mu_h h \frac{E - \phi_{DL}}{R_{eff}(l)} \quad (b)$$

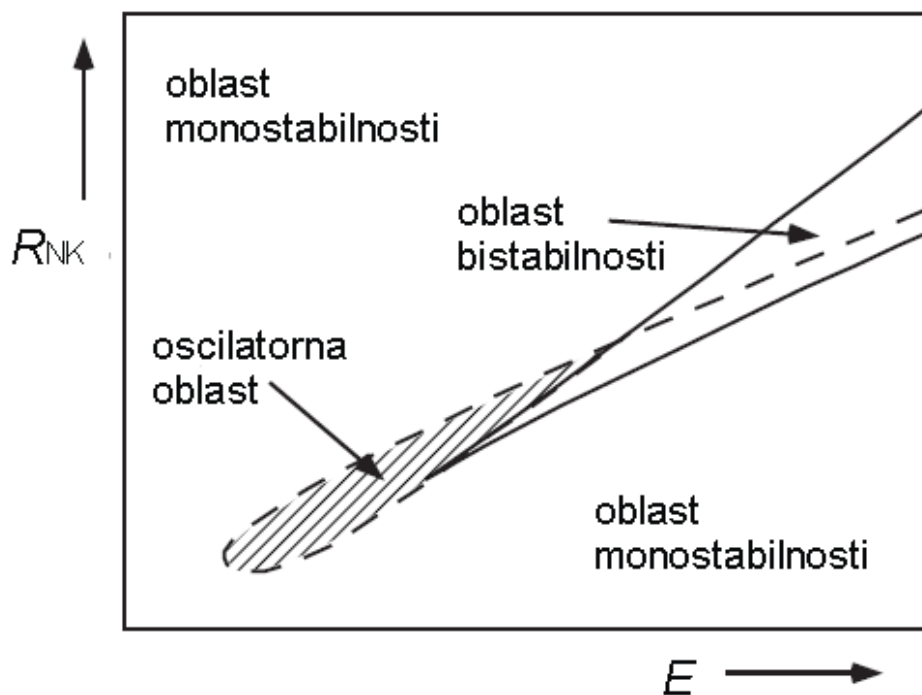
$$\frac{dc}{dt} = \frac{2j_F(\phi_{DL}, h, c, \theta_{salt}, \theta_{ox})}{\delta q_F} - \frac{2D_c}{\delta^2} c - \frac{2}{\delta} \mu_c c \frac{E - \phi_{DL}}{R_{eff}(l)} \quad (c)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{dl}{dt} = k_\theta \theta_{salt} - k_l l \quad (d) \quad (1.9)$$

gde je C_{DL} – kapacitet dvostrukog električnog sloja, j_F – gustina faradejske struje, R_{eff} – serijski vezan otpor za radnu elektrodu, i čine ga sa jedne strane zbir omskog otpora elektrolita i spoljašnjeg otpora, (R_0), i specifičan otpor sonom sloju, R_{salt} , pri čemu važi relacija $R_{eff}(l) = R_0 + R_{salt}l$, θ_{salt} – prekrivenost površine sonim sloje, θ_{ox} – prekrivenost površine oksidnim slojem, D_h – difuzioni koeficijent H^+ , h_0 – koncentracija H^+ u dubini elektrolita, μ_h – migracioni koeficijent H^+ , q_F – faktor proporcionalnosti, μ_c – migracioni koeficijent metalnog jona, k_θ i k_l – kinetički parametri vezani za brzinu formiranja sonog sloja i ε – poroznost sonog sloja. Gustina struje je obračunavana na osnovu relacije $j = (E - \phi_{DL})/R_{eff}(l)$.

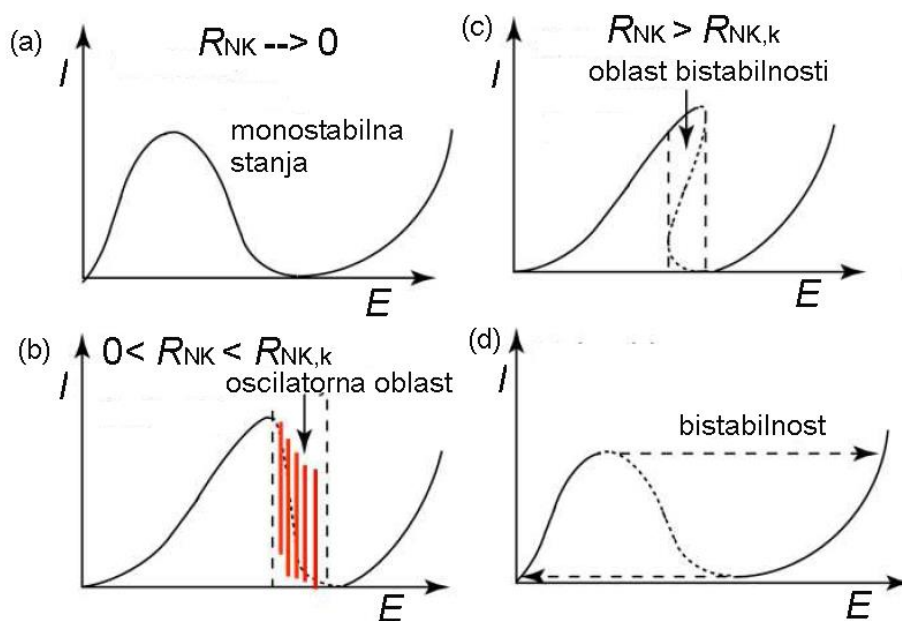
Jednačina 1.9(a) opisuje balans naelektrisanja, 1.9(b) i 1.9(c) opisuje balans masa, dok jednačina 1.9(d) opisuje kinetiku formiranja i rastvaranja poroznog sonog sloja. Na osnovu simulacija gustina struja-potencijal polarizacionih krivih autori su pokazali da se strujne oscilacije ne zapažaju pri suviše velikom otporu (R_0), i da sistem pokazuje bistabilnost. Konstatovano je da pri tako velikom otporu R_0 , proces pasivacije postaje dovoljno brz da svojom dinamikom onemogućava uslove pojave strujnih oscilacija [117].

Na osnovu analiza linearne stabilnosti sistema preko odabranih diferencijalnih jednačina koje proizilaze iz modela koji su predložili autori Sluyter i Koper [25, 105], dobija se bifurkacioni dijagram u kojem se kao kontrolni parametri javljaju nekompensovan otpor električnog kola i zadati potencijal, slika 1.5 [14]. Sa date slike se zapaža da pri niskim vrednostima R_{NK} , elektrohemijski sistem ostvaruje monostabilna stanja kroz čitavu oblast polarizacije.



Slika 1.5. Skica bifurkacionog dijagrama dobijena prema modelu za N-NDR oscilator, prikazana u ravni koju čine nekompenzovan otpor električnog kola (R_{NK}) i zadati potencijal (E) [14].

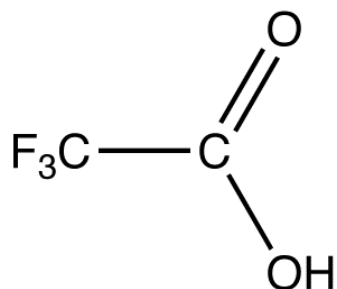
Sazao i koautori naglašavaju da je to slučaj kada je vrednost R_{NK} zanemarljivo mala, tj. teži nuli ($R_{NK} \rightarrow 0$) [120]. Pri tim uslovima $I-E$ polarizaciona kriva predstavlja evoluciju monostabilnih stanja kroz čitavu oblast potencijala, uračunavajući i NDR oblast, što se može uočiti na slici 1.6. Kada se vrednost R_{NK} nalazi unutar opsega koji se kreće između nule i određene kritične vrednosti ($0 < R_{NK} < R_{NK,k}$), elektrohemijski sistem se može naći u oscilatornim stanjima, pri određenim vrednostima zadatog potencijala, slika 1.5. Oblast oscilatornih stanja se kod N-NDR oscilatora uvek nalazi unutar NDR oblasti, slika 1.6. Kada vrednost R_{NK} postane veća od $R_{NK,k}$ ($R_{NK} > R_{NK,k}$), elektrohemijski sistem pokazuje bistabilno ponašanje u određenoj oblasti potencijala, slika 1.5 i 1.6. Kod elektrohemijskih N-NDR sistema se pri potenciodinamičkim uslovima snimanja, mogu uočiti oba fenomena samoorganizacije: bistabilnost i oscilatornost, dok se pri galvanodinamičkim uslovima snimanja uočava samo bistabilnost, slika 1.6.



Slika 1.6. I - E polarizacione krive snimljene pri (a)-(c) potenciodinamičkim uslovima (d) galvanodinamičkim uslovima [120].

1.7. Značajna svojstva trifluorosirćetne kiseline

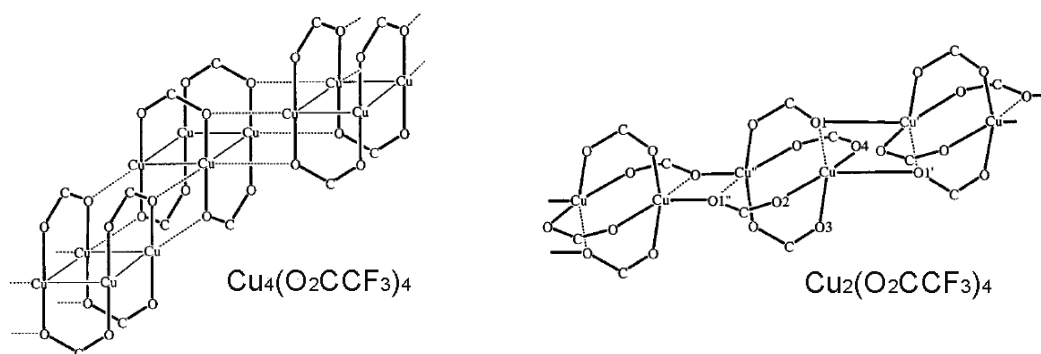
Trifluorosirćetna kiselina (CF_3COOH ili TFA) je perfluoroorganska kiselina. Njena strukturna formula je prikazana na slici 1.7. Ova kiselina se ubraja u jake kiseline; njena konstanta disocijacije u vodi iznosi $pK_a = 0,23$ (na $25\text{ }^\circ\text{C}$) [121]. Relativna dielektrična konstanta date kiseline iznosi $\epsilon = 42,1$ (na $25\text{ }^\circ\text{C}$). Ako se uporedi ova vrednost sa relativnom dielektričnom konstantom vode ($\epsilon = 78,3$ na $20\text{ }^\circ\text{C}$, [10]), zaključuje se da vrednost ϵ za CF_3COOH je relativno visoka [121]. Temperatura ključanja CF_3COOH iznosi $T_{\text{ključ}} = 71,8\text{ }^\circ\text{C}$, što je relativno niska vrednost u poređenju sa temperaturom ključanja vode [121]. Neorganske soli se u CF_3COOH dobro rastvaraju, pri čemu se grade trifluoroacetati [121]. Trifluorosirćetna kiselina se uglavnom koristi kao rastvarač u organskim sintezama ili kao kiseli katalizator u organskim transformacijama kao što su: solvoliza, oksidacija, redukcija, kondenzacija, deprotekcija funkcionalnih grupa [121].



Slika 1.7. Strukturna formula trifluorosirćetne kiseline.

U stručnoj literaturi gotovo da nema informacija vezanih za koroziju bakra u vodenom rastvoru CF_3COOH . Izdvaja se samo jedna internet stranica na kojoj je proizvođač (Halocarbon) dao upozorenje vezano za korozioni efekat CF_3COOH na određene metale kao što su Ni, Al, Cu kao i određene tipove nerđajućeg čelika [122]. Iz navedenog članka može se videti da je CF_3COOH izrazito korozivna upravo prema Cu. U odnosu na Ni, CF_3COOH je 12,5 puta korozivnija prema Cu, dok u odnosu na Al, CF_3COOH je čak 167 puta korozivnija prema Cu.

Trifluorosirćetna kiselina gradi kristalne strukture polimernog tipa sa oba bakarna jona, pri čemu osnovnu gradivnu jedinicu u slučaju Cu^+ jona čini tetramer $\text{Cu}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$, dok je u slučaju Cu^{+2} u pitanju dimer $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$, što je prikazano na slici 1.8 [123]. Obe trifluoroacetatne soli su izuzetno higroskopne, pri čemu reaguju sa vodom, što bitno otežava strukturnu analizu. Povećavanjem temperature dolazi do disproporcije dimernog molekula $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ u tetramerni $\text{Cu}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$.



Slika 1.8. Polimerna kristalna struktura tetramerne soli $\text{Cu}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (levo), dimerne soli $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (desno). Isprekidanim crtama obeležene su intermolekularne veze $\text{Cu}\cdots\text{O}$. Na polimernim strukturama nisu prikazane CF_3 grupe [123].

1.8. Cilj rada

U ovoj doktorskoj disertaciji će biti praćeno anodno rastvaranje bakarne (Cu) elektrode u vodenom rastvoru trifluorosirćetne kiseline (1M CF_3COOH) primenom voltametrije sa linearnom promenom potencijala i ciklične voltametrije.

Struja-potencijal polarizaciona kriva anodnog rastvaranja bakra u 1M CF_3COOH se može sagledati kao fazni prostor koga čine jačina struje (veličina koja reprezentuje stanje datog sistema) i elektrodni potencijal (veličina koja predstavlja kontrolni parametar). Ovako definisan fazni prostor biće analiziran u smislu identifikacije stabilnosti stanja sistema, kao i sa aspekta bifurkacione analize.

Elektrohemijski sistem $\text{Cu}|\text{CF}_3\text{COOH}$ do sada nije bio predmet naučnih studija u smislu elektrokorozijskih ispitivanja. U tom smislu biće primenjene sledeće metode analize: Tafelova analiza, rendgeno-difrakciona analiza i analiza površine elektrode primenom mikroskopije atomskih sila.

Posebna pažnja biće data analizi uticaja pojedinih kontrolnih parametara, kao što su temperatura i ukupni nekompenzovani otpor električnog kola, na karakteristične oblasti polarizacione krive elektrohemijskog sistema $\text{Cu}|1\text{M } \text{CF}_3\text{COOH}$, uključujući i oblast potencijala u kojoj se javljaju strujne oscilacije.

Biće ispitana mogućnost primene elektrohemijske impedansne spektroskopije kao i strujno-prekidne metode kompenzacije omskog pada potencijala, sa ciljem ispitivanja stabilnosti elektrohemijskog sistema $\text{Cu}|1\text{M } \text{CF}_3\text{COOH}$.

2. Materijali i eksperimentalne procedure

2.1 Materijali, hemikalije i oprema

- bakarna žica dijametra $\varnothing = 2$ mm, čistoća 99,99 %, GoodFellow;
- bakarni lim debljine 0,3 mm, čistoće 99,99 %, Valjaonica bakra Sevojno;
- trifluorosirćetna kiselina, spektroskopske čistoće, Merck, Sigma-Aldrich;
- dejonizovana voda, specifične otpornosti 18,2 M Ω cm na 25 °C, Milli-Q, Millipore;
- vodo-brusni papir, granulacija 320, 600, 800, 1200 i 2000, Smirdex;
- referentna elektroda, zasićena kalomelova elektroda (ZKE), XR110 Radiometer Analytical;
- pomoćna elektroda, platinska kulometrijska elektroda velike površine;
- staklena elektrohemijska ćelija duplih zidova, zapremine 120 ml;
- gasoviti azot (N₂) kvalitet 6.0 (99,9999 %), Messer Tehnogas A.D;
- živin termometar sa fabrički deklarisanom tačnošću $\pm 0,2$ °C;
- ultrazvučno kupatilo, 3510 Branson;
- termostat sa fabrički definisanom tačnošću održavanja temperature $\pm 0,1$ °C, RM 6 Brinkmann Lauda.

2.2. Sastav elektrolitičke ćelije i njena priprema za eksperimente

Elektrohemijski eksperimenti su izvođeni u termostatiranoj troelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji, u čijem sastavu su se nalazili: bakarna (Cu) elektroda – radna elektroda, platinska (Pt) elektroda – pomoćna elektroda, i zasićena kalomelova elektroda (ZKE) – referentna elektroda. Koncentracija vodenog rastvora CF₃COOH, u slučaju kad je bakarna žica korišćena kao radna elektroda je iznosila 1 M, dok u slučaju kada je kao radna elektroda korišćena bakarna pločica, koncentracija kiseline je bila 0,5 M. Pomoćna i referentna elektroda su postavljene u elektrolitičku ćeliju odmah nakon sipanja elektrolitičkog rastvora. Ovako sklopljena elektrolitička ćelija bila je termostatirana do željene temperature. Po dostizanju željene temperature, kroz rastvor

elektrolita je propuštana gasoviti N_2 u cilju istiskivanja rastvorenog O_2 (15 min), nakon čeka je gasoviti N_2 propuštana iznad površine elektrolita. Temperatura elektrolita je proveravana nakon završetka deaeracije. Kada se temperatura unutar elektrolita ponovo ustalila na zadatu vrednost, radna elektroda je pridružena sistemu elektrolitičke ćelije. Temperatursko kondicioniranje radne elektrode, uronjene u termostatiranu elektrolitičku ćeliju je trajalo 2 minuta. Ovaj postupak je ponavljan pre svakog elektrohemijskog eksperimenta.

Prethodna priprema bakarne žice, kao radne elektrode, se sastojala u definisanju aktivne površine pomoću lakiranja, tako da je samo poprečni presek elektrode ($S = 0,0314 \text{ cm}^2$) bio izložen uticaju elektrolita. Površina poprečnog preseka radne elektrode je brušena vodo-brusnim papirom, od veće ka manjoj granulaciji. Nakon brušenja, elektroda je stavljena u čašu sa dejonizovanom vodom i ultrazvučno čišćena. Tako pripremljena elektroda je sušena strujom gasovitog N_2 , nakon čega je radna elektroda bila spremna za rad. Pre svakog elektrohemijskog eksperimenta ovaj postupak je ponavljan.

Gore opisan način čišćenja bakarne žice, važi i za elektrodu napravljenu od bakarne pločice. Površina radnih elektroda napravljenih od bakarnih pločica je iznosila $0,3 \times 0,3 \text{ cm}^2$. Izvod date elektrode je bio izolovan uz pomoć PTFE trake.

2.3. Elektrohemijska merenja

Elektrohemijska merenja su vršena na sledećim instrumentima:

- Potencijostat/galvanostat, SI 1286 electrochemical interface (Solartron).
- Potencijostat/galvanostat/frekvencioni analizator, PCI4/750 electrochemical workstation (Gamry).

Anodno rastvaranje bakarne elektrode (žica) u 1M CF_3COOH je vršeno primenom voltometrije sa linearnom promenom potencijala ili cikličnom voltametrijom. Vrednosti svih zadatih potencijala su izražene prema potencijalu ZKE. Početni potencijal je iznosio 0,00 V, osim ukoliko to nije naznačeno drugačije. Brzina polarizacije je u najvećem broju slučajeva iznosila 10 mV s^{-1} , i biće naglašena prilikom prikazivanja svake polarizacione krive. Elektrohemijska ćelija je bila termostatirana na $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$,

osim u slučajevima kada su elektrohemijska ispitivanja vršena sa ciljem praćenja uticaja temperature elektrolitičke ćelije na kinetiku elektrodnih procesa.

U cilju morfološke analize površine radne elektrode, korišćena je elektroda napravljena od bakarnog lima. Radna elektroda uronjena u 0,5 M CF_3COOH , je potenciodinamički anodno polarizovana brzinom polarizacije od 5 mV s^{-1} . Po dostizanju željenog (zaustavnog) potencijala eksperiment je bio prekinut, elektroda je izvađena iz ćelije, odvojena od izvoda, i čuvana u vegeglasu. Za potrebe ovih ispitivanja elektrohemijska ćelija je bila termostatirana na $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elektrohemijska impedansna spektroskopija je primenjena na sistem koga čini Cu elektroda (žica) i 1,0 M CF_3COOH , pri sledećim eksperimentalnim uslovima snimanja: zadati potencijal radne elektrode 0,550 V, amplituda naizmeničnog napona $\pm 20 \text{ mV}$ (rms), opseg frekvencija od 250 kHz do 0,1 Hz. Elektrohemijska impedansna merenja su vršena u termostatiranoj elektrohemijskoj ćeliji ($20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.4. Rendgeno-difrakciona analiza

Rendgeno-difrakciona (XRD) analiza bakarne elektrode pre i posle polarizacije, vršena je uz pomoć Philips APD PW-1710 difraktometra. Korišćeno je CuK_α zračenje ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) u opsegu $2\theta = 5\text{-}135^\circ$, uz korak od $0,02^\circ$ i vremensku konstantu od 1 s.

2.5. Mikroskopija atomskih sila

Ispitivanje morfologije površine radne Cu elektrode je vršeno uz pomoć mikroskopije atomskih sila (MAS, eng. atomic force microscopy), Autoprobe CP-Research SPM, TM Microscopes - Veeco). Pri merenju je korišćen kontaktni MAS mod.

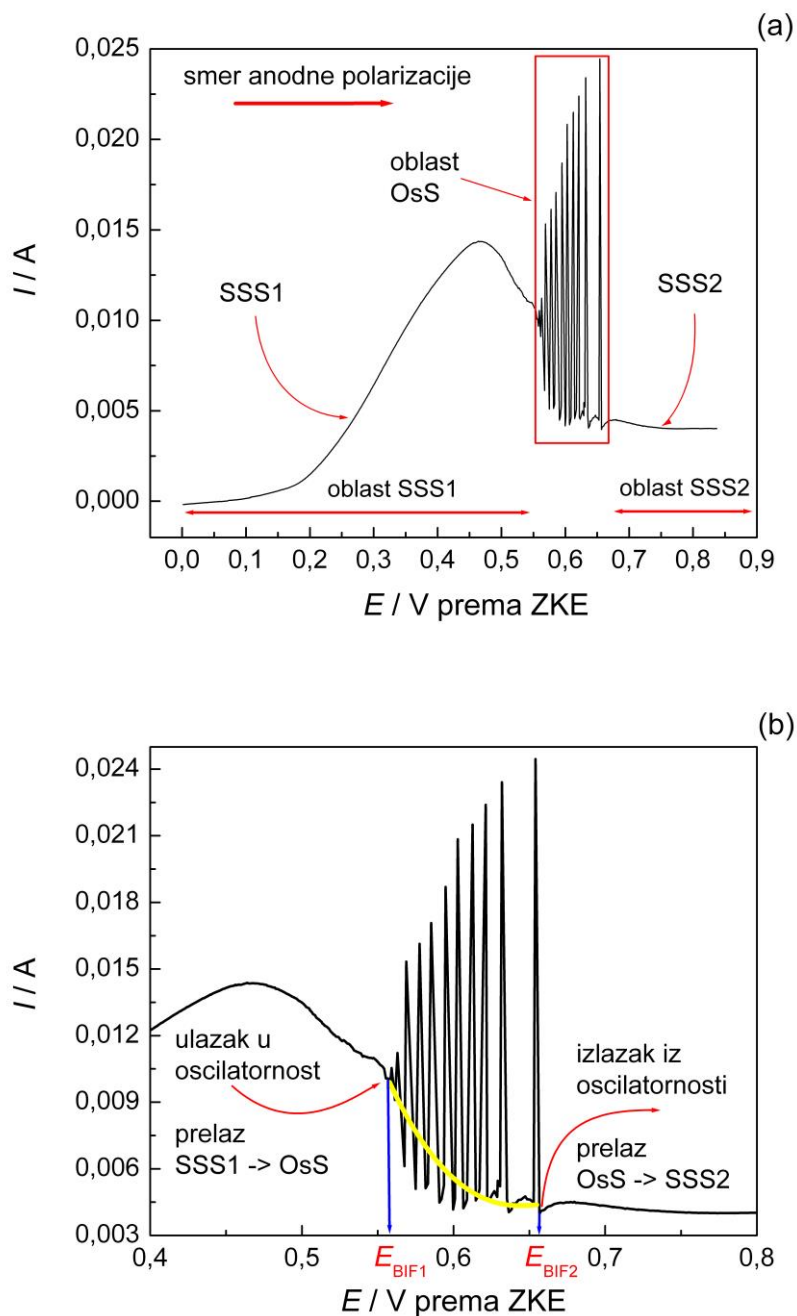
3. Rezultati i diskusija

3.1. Opšte karakteristike strujnog elektrohemijuskog oscilatora Cu|1M CF₃COOH

Ispitivani elektrohemijski sistem Cu|1M CF₃COOH čine: bakarna (Cu) radna elektroda (bakarna žica) i jednomolarni vodeni rastvor trifluorosirćetne kiseline (1M CF₃COOH). Primenom voltametrije sa linearnom promenom potencijala, bakarna elektroda je anodno polarizovana u smeru od nižih ka višim vrednostima potencijala (pozitivan smer anodne polarizacije), u intervalu od 0,0 V do 0,9 V, pri brzini polarizacije od 10 mV s⁻¹. Dobijena struja–potencijal (*I–E*) polarizaciona kriva prikazana je na slici 3.1(a). Zapaža se, da u oblasti potencijala (0,558 - 0,657 V), strujni odgovor ispitivanog sistema ima oscilatorni karakter.

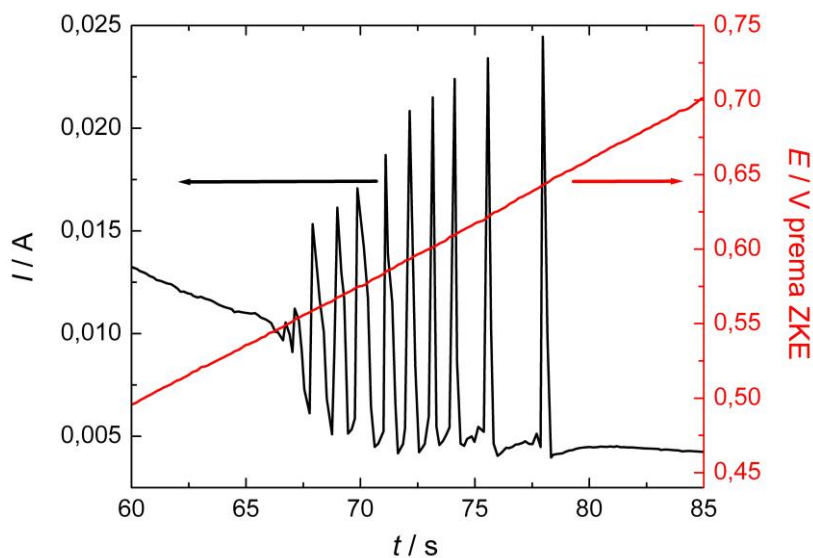
Posmatrano sa aspekta nelinearne dinamike, dobijena *I–E* polarizaciona kriva predstavlja prikaz evolucije stanja elektrohemijuskog sistema Cu|1M CF₃COOH u faznom prostoru koga čine: elektrodni potencijal (kontrolni parametar) i jačina struje (zavisno promenljiva, tj. reprezent odgovora sistema). Početna vrednost zadatog potencijala se nalazi u blizini potencijala otvorenog kola, slika 3.1(a), dakle u okolini termodinamičke ravnoteže sistema. Primenom potenciodinamičke anodne polarizacije, ispitivani sistem se udaljava od termodinamičke ravnoteže, pri čemu sistem kontinualno evoluira kroz niz stabilnih stacionarnih stanja (SSS1) sve do određene (kritične) vrednosti kontrolnog parametra, nakon čega se registruju strujne oscilacije. S obzirom da se početak date polarizacione krive nalazi u blizini termodinamičke ravnoteže, deo polarizacione krive obeležen sa SSS1 se još naziva *termodinamička grana* [2]. Pojava strujnih oscilacija ukazuje da dalja evolucija Cu|1M CF₃COOH sistema, preko stabilnih stacionarnih stanja, koja bi pripadala nizu SSS1, nije moguća. U datoj kritičnoj vrednosti kontrolnog parametra, stacionarno stanje sistema postaje nestabilno, zamišljen niz nestabilnih stacionarnih stanja prikazan je na slici 3.1(b); dalja evolucija sistema se odvija preko niza oscilatornih stanja (OsS) koja se nalaze unutar tzv. *oscilatorne oblasti* (oblast OsS).

Ovakva kvalitativna promena stabilnosti stanja sistema se naziva *bifurkacija*, a kritična vrednost kontrolnog parametra pri kojima sistem pokazuje bifurkaciju se naziva *bifurkaciona tačka* [2].



Slika 3.1. (a) I - E polarizaciona kriva $\text{Cu}/1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema na $20\text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini polarizacije od 10 mV s^{-1} . (b) Uvećan prikaz oscilatorne oblasti sa I - E polarizacione krive. Zamišljen niz nestabilnih stacionarnih stanja je predstavljen žutom linijom.

Uočena karakteristična tačka prelaza iz oblasti SSS1 u OsS (prelaz SSS1→OsS) predstavlja eksperimentalno detektovanu prvu bifurkacionu tačku, koja je okarakterisana bifurkacionim potencijalom, $E_{\text{BIF1}} = 0,558 \text{ V}$, slika 3.1(b). Gledano iz smera polarizacije (smera evolucije sistema), ispitivani sistem u navedenoj bifurkacionoj tački "ulazi" u oblast oscilatornih stanja (oblast OsS). Daljim povećanjem potencijala, ispitivani sistem prolazi kroz niz različitih oscilatornih stanja koja pripadaju oblasti OsS, slika 3.1. Pri određenoj vrednosti elektrodnog potencijala, oscilatorna evolucija sistema se prekida i ispitivani sistem svoju dalju evoluciju nastavlja kroz niz stabilnih stacionarnih stanja koja pripadaju delu polarizacione krive koja sledi iza oblasti OsS, i koja je obeležena sa SSS2, slika 3.1. Ovaj niz stabilnih stacionarnih stanja pripada *oblasti SSS2*. Druga bifurkaciona tačka uočena na prelazu OsS→SSS2 je okarakterisana bifurkacionim potencijalom, $E_{\text{BIF2}} = 0,657 \text{ V}$, slika 3.1(b). U datoj bifurkacionoj tački ispitivani sistem "izlazi" iz oblasti oscilatornih stanja. Apsolutna vrednost razlike ova dva bifurkaciona potencijala predstavlja *širinu oscilatorne oblasti* (ΔE_{OSC}), gde je $\Delta E_{\text{OSC}} = |E_{\text{BIF1}} - E_{\text{BIF2}}| = 99 \text{ mV}$.

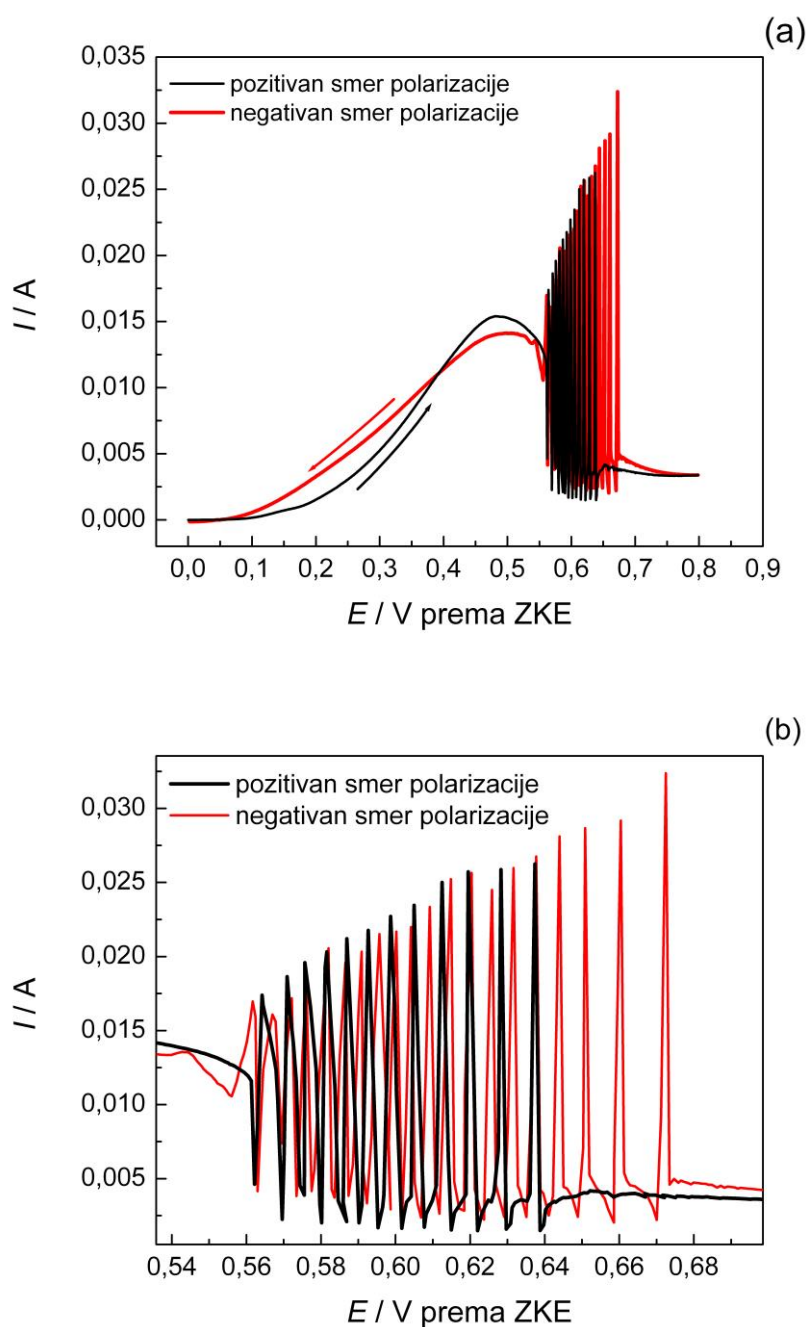


Slika 3.2. Istovremeni prikaz promene struje (zavisne promenljive) i zadatog potencijala (kontrolni parametar) u blizini oscilatorne oblasti kao funkcija vremena (dobijeno sa slike 3.1(a)).

Na slici 3.2 je dat uvećan prikaz oscilatorne oblasti sa slike 3.1(a), s time što su struja i potencijal prikazani u funkciji vremena (t). Zapaža se da dinamika evolucije struje ima oscilatorni karakter, pri čemu je dinamika potencijala linearna funkcija vremena. Pojava strujnih oscilacija ukazuje da složeni elektrodni procesi unutar elektrohemijskog $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema podležu samoorganizaciji. U tom smislu ispitivani sistem predstavlja strujni elektrohemijski oscilator. Gledano u odnosu na dominantan elektrodni proces, proces anodnog rastvaranja metala (elektrokorozijski), ispitivani elektrohemijski oscilator pripada grupi tzv. *korozionih oscilatora*.

Oscilatorni elektrohemijski sistem $\text{Cu}|\text{CF}_3\text{COOH}$ je nov elektrohemijski oscilator, koji je prvi put opisan 2006. godine od strane grupe istraživača kojoj pripada i kandidat ove doktorske disertacije [88]. Po hemijskom sastavu, kao i po oscilatornom ponašanju dati elektrohemijski oscilator je sličan sa sledećim elektrohemijskim oscilatorima: $\text{Cu}|\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$ [83-86] i $\text{Cu}|\text{CCl}_3\text{COOH}$ [87]. Kod sva tri navedena elektrohemijska oscilatora bakarna elektroda se anodno rastvara i pasivizira u vodenom rastvoru određene organske kiseline, koja pripada grupi karboksilnih kiselina ($R\text{-COOH}$), gde R predstavlja sledeće funkcionalne grupe: $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CCl}_3\text{-}$ ili $\text{CF}_3\text{-}$. Može se konstatovati da navedeni elektrohemijski oscilatori, uključujući i elektrohemijski oscilator koji je predmet ispitivanja u ovoj disertaciji, čine zasebnu podgrupu elektrohemijskih oscilatora tipa $\text{Cu}|R\text{-COOH}$. Pa ipak, treba reći da se pK_a vrednosti navedenih kiselina razlikuju: 0,23 (CF_3COOH), 0,66 (CCl_3COOH) i 4,76 (CH_3COOH) [123, 124]; o čemu se mora voditi računa pri uporednom ispitivanju oscilatornog ponašanja struje kod elektrohemijskih sistema u čijem se sastavu nalaze navedene kiseline. Uporedna analiza elektrohemijskih oscilatora tipa $\text{Cu}|R\text{-COOH}$ nije bila predmet naučnih istraživanja.

Anodno rastvaranje bakarne elektrode u 1M CF_3COOH je takođe praćeno primenom ciklične voltametrije u oblasti potencijala 0 – 0,80 V, sa promenom smera polarizacije na 0,80 V. Dobijeni ciklovoltamogram prikazan je na slici 3.3(a). Strujne oscilacije se uočavaju bez obzira na smer polarizacije. Pri pozitivnom smeru polarizacije, strujne oscilacije se detektuju u intervalu od 0,561 V do 0,639 V, dok pri negativnom smeru polarizacije, strujne oscilacije se nalaze u intervalu od 0,556 V do 0,673 V. Uvećan prikaz datog ciklovoltamograma, koji obuhvata oscilatornu oblast, prikazan je na slici 3.3(b).

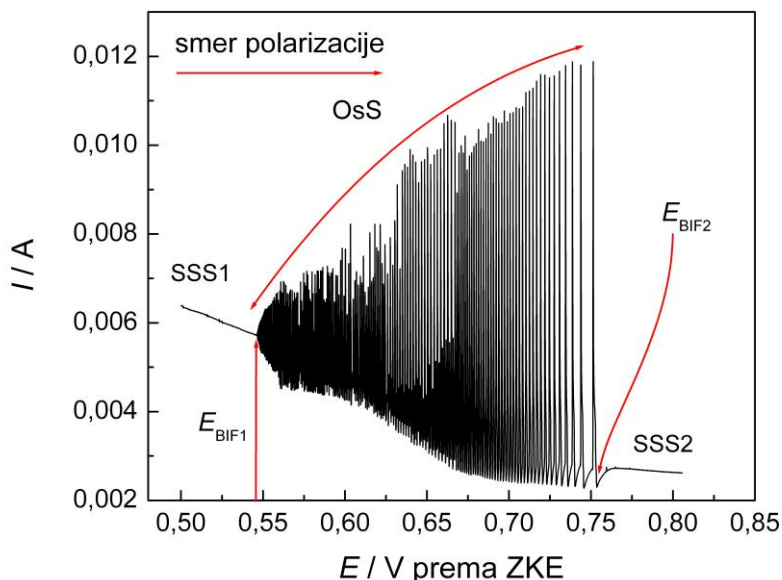


Slika 3.3. (a) Ciklovoltamogram procesa anodne polarizacije Cu u 1M CF_3COOH na $20^\circ C$, pri brzini polarizacije od 10 mV s^{-1} . (b) Uveličan prikaz dela ciklovoltamograma u blizini oscilatorne oblasti.

Potencijal prve bifurkacione tačke na prelazu $SSS1 \rightarrow OsS$ iznosi $E_{BIF1}^{SSS1 \rightarrow OsS} = 0,561\text{ V}$, dok na prelazu $OsS \rightarrow SSS1$ ta vrednost iznosi $E_{BIF1}^{OsS \rightarrow SSS1} = 0,556\text{ V}$. Apsolutna razlika između navedenih bifurkacionih potencijala iznosi 5 mV, što ukazuje na izrazito mali histerezis prelaza $SSS1 \leftrightarrow OsS$. U tom smislu može se uzeti da histerezis

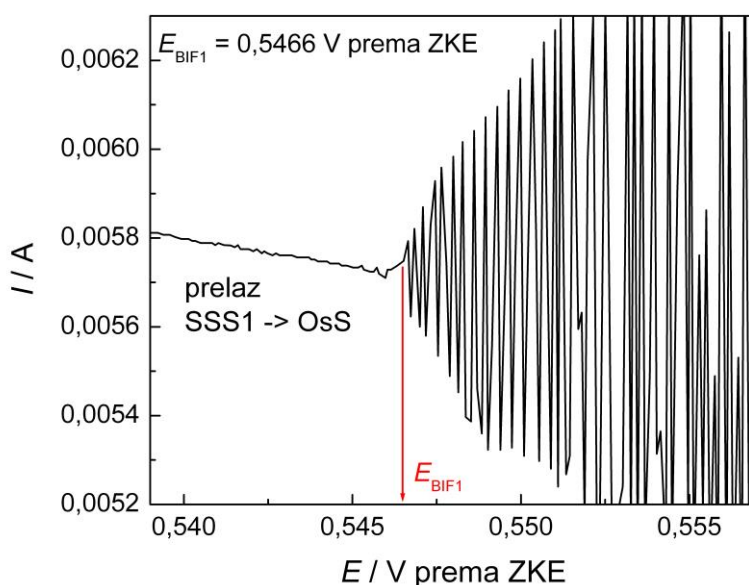
uočen na prelazu $SSS1 \leftrightarrow OsS$ izostaje. Vrednost potencijala druge bifurkacione tačke, na prelazu $OsS \rightarrow SSS2$, iznosi $E^{OsS \rightarrow SSS2}_{BIF2} = 0,639$ V, dok za prelaz $SSS2 \rightarrow OsS$ ova vrednost iznosi $E^{SSS2 \rightarrow OsS}_{BIF2} = 0,673$ V. Širina histereziisa na prelazu $OsS \leftrightarrow SSS2$ iznosi 34 mV. Dobijena vrednost širine histereziisa je znatno je veća (skoro sedam puta) od one dobijene na prelazu $SSS1 \leftrightarrow OsS$. Histereziis na prelazu $OsS \leftrightarrow SSS2$ predstavlja karakteristiku datog prelaza. Postepen porast amplituda strujnih oscilacija sa udaljavanjem sistema od prve bifurkacione tačke, slika 3.3, ukazuje na *Hopfov tip bifurkacije* pri prelazu $SSS1 \leftrightarrow OsS$ [2, 16, 70]. Sa iste slike se zapaža da u blizini prelaza $OsS \leftrightarrow SSS2$ dolazi do postepenog povećanja razmaka između dve uzastopne oscilacije sa povećanjem potencijala, što ukazuje da sa povećanjem potencijala dolazi i do povećanja perioda oscilovanja. Ova karakteristika strujnih oscilacija ukazuje da se *bifurkacija sedlastog tipa* nalazi na prelazu $OsS \leftrightarrow SSS2$ [2, 16, 70].

U cilju preciziranja tipa bifurkacije kod oba prelaza, potenciodinamička polarizacija elektrohemijskog sistema $Cu|1M CF_3COOH$ je vršena u pozitivnom smeru, u intervalu potencijala od 0,5 V do 0,8 V, pri uslovima spore polarizacije ($dE/dt = 1$ mV s^{-1}). Može se smatrati da su pri datoj brzini polarizacije ostvareni *kvazi-potenciostatski* uslovi snimanja. Dobijena $I-E$ polarizaciona kriva prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4. $I-E$ polarizacione krive $Cu|1M CF_3COOH$ sistema na 20 °C, pri brzini polarizacije 1 mV s^{-1} .

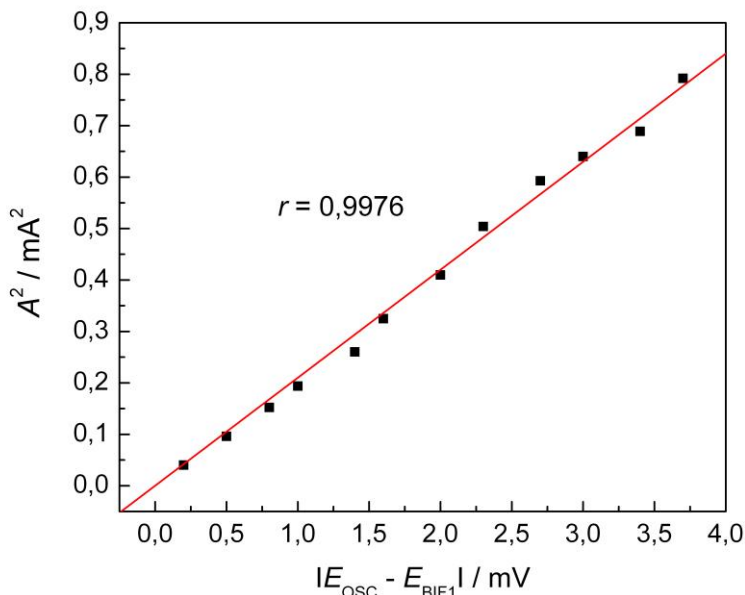
Zapaža se da razvoj strujnih oscilacija postaje daleko složeniji sa smanjenjem brzine polarizacije. Naime, raste broj strujnih oscilacija uz primetni pad intervala njihove pojave. U blizini prve bifurkacione tačke, koja se nalazi na $E_{BIF1} = 0,5466$ V, amplituda strujnih oscilacija postepeno "izvire" iz bifurkacione tačke; što se jasnije uočava sa slike 3.5. Postepen razvoj amplituda strujnih oscilacija po visini, kao što je rečeno, ukazuje da je bifurkacija prelaza $SSS1 \rightarrow OsS$ Hopfovog tipa [2]. U tom slučaju kvadrat amplitude strujnih oscilacija (A) mora biti linearna funkcija apsolutne vrednosti razlike između potencijala maksimuma strujne oscilacije (E_{OSC}) i očitanoog bifurkacionog potencijala, ($|E_{OSC} - E_{BIF1}|$) [2].



Slika 3.5. Detalj I - E polarizacione krive $Cu|1M CF_3COOH$ sistema preuzet sa slike 3.4. u blizini prelaza $SSS1 \rightarrow OsS$.

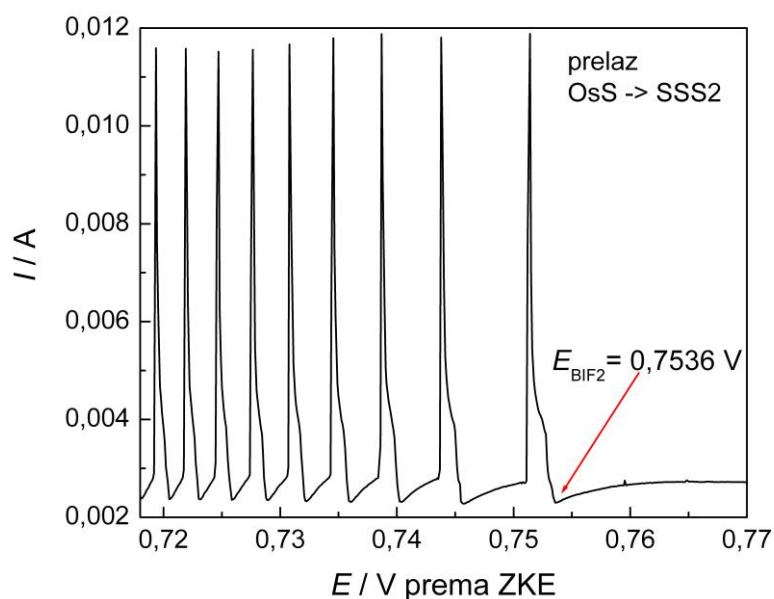
Dobijena linearna korelacija između kvadrata amplitude strujnih oscilacija i razlike $|E_{OSC} - E_{BIF1}|$ prikazana je na slici 3.6. Uočava se da prava, dobijena linearizacijom tačaka na grafiku, polazi iz koordinatnog početka. Ovo ukazuje da je vrednost prvog bifurkacionog potencijala, E_{BIF1} , pravilno očitana. Uzimajući da na prelazu $SSS1 \leftrightarrow OsS$ histerezis izostaje, slika 3.3, bifurkacija navedenog prelaza se može klasifikovati kao *superkritična Hopfova bifurkacija (SUPH bifurkacija)*. Isti tip bifurkacije na prelazu $SSS1 \leftrightarrow OsS$ su detektovali autori Sazau i Pagitsas, pri ispitivanju

elektrohemijskog oscilatora $\text{Cu}|\text{H}_3\text{PO}_4$, s tom razlikom što je u navedenom slučaju bifurkaciona analiza vršena primenom potenciostatske metode [70].



Slika 3.6. Zavisnost kvadrata amplitude strujnih oscilacija (A^2) od apsolutne vrednosti razlike $|E_{\text{osc}} - E_{\text{BIF1}}|$, na prelazu $\text{SSS1} \rightarrow \text{OsS}$.

Prelaz $\text{OsS} \rightarrow \text{SSS2}$ koji se uočava na slici 3.4 karakteriše postepeno uvećanje razlike između potencijala maksimuma dve uzastopne oscilacije, kao i naglo "gašenje" oscilatornosti struje u bifurkacionoj tački, $E_{\text{BIF2}} = 0,7536 \text{ V}$, što se može jasnije uočiti na slici 3.7. Ovakvo ponašanje je tipično za *sedlasti tip bifurkacije* [70]. Uzimajući u obzir da je na prelazu $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$ detektovan histerezis, slika 3.3, što jeste bitna karakteristika *homoklinične bifurkacije* (jedan od tipova sedlaste bifurkacije), može se pretpostaviti da se upravo ovaj tip bifurkacije nalazi na datom prelazu. U tom slučaju treba očekivati da period oscilovanja (τ) eksponencijalno raste sa postepenim približavanjem drugoj bifurkacionoj tački [16, 28]. Pošto se udaljenost određene oscilacije posmatra u odnosu na E_{BIF2} , grafički se određuje da li τ eksponencijalno opada sa porastom apsolutne razlike između maksimuma strujne oscilacije (E_{OSC}) i bifurkacionog potencijala (E_{BIF2}), tj. očekuje se da semilogaritamska zavisnost τ od $|E_{\text{osc}} - E_{\text{BIF2}}|$ ima linearni trend. Vrednosti potencijala maksimuma strujnih oscilacija u neposrednoj blizini E_{BIF2} (poslednjih osam strujnih oscilacija) su očitane sa slike 3.7.

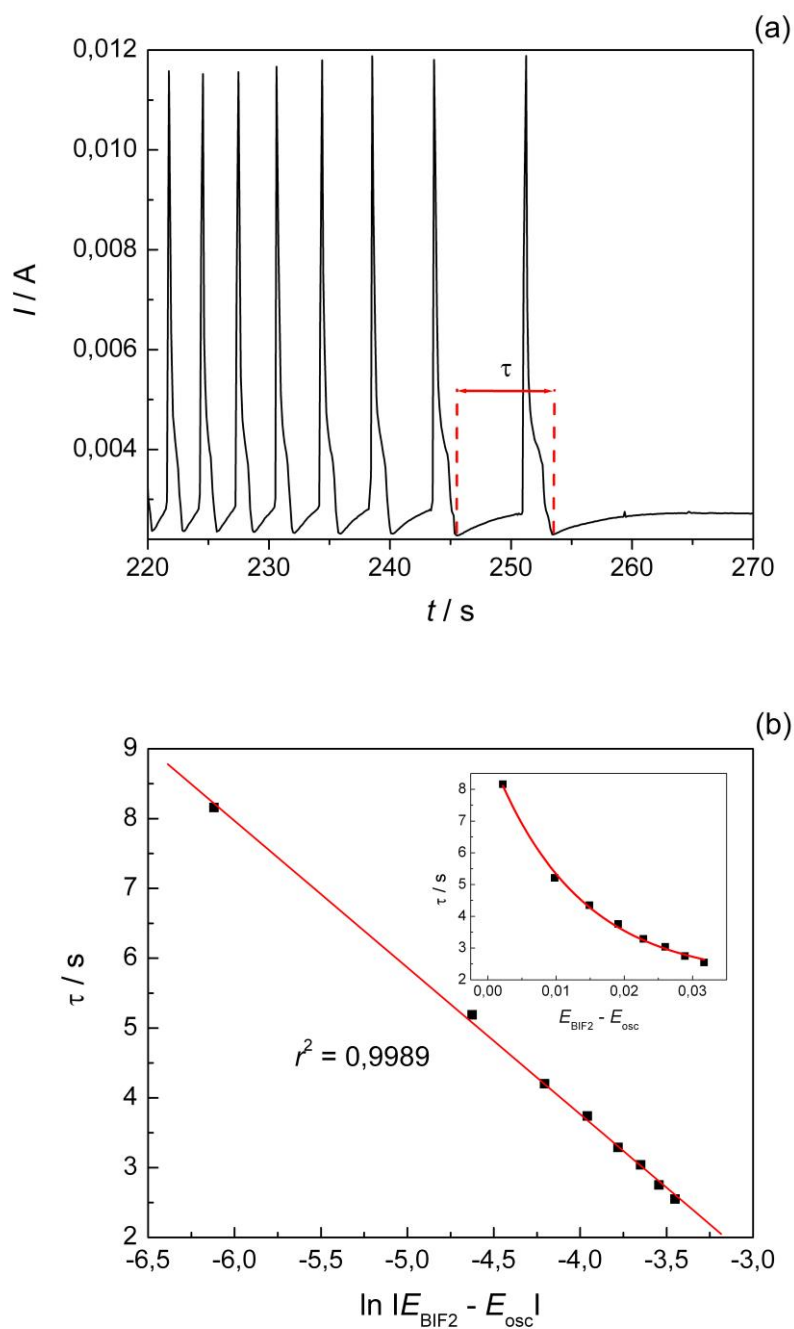


Slika 3.7. Detalj I-E polarizacione krive Cu|1M CF₃COOH sistema preuzet sa slike 3.5. u blizini E_{BIF2}.

Da bi se izračunao period oscilovanja strujnih oscilacija, apscisa na slici 3.7 se mora konvertovati u vremensku skalu, slika 3.8(a). Period oscilovanja je računat kao apsolutna razlika početka i kraja odabrane oscilacije, slika 3.8(a). Semilogaritamska zavisnost $\tau = \ln(|E_{osc} - E_{BIF2}|)$ je prikazana na slici 3.8(b). Dobijena linearna korelacija između ovako očitaneog perioda oscilovanja i logaritma udaljenosti maksimuma strujnih oscilacija od bifurkacione tačke E_{BIF2}, potvrđuje pretpostavku da *homoklinična bifurkacija* karakteriše prelaz OsS→SSS2.

Homoklinična bifurkacija se kod anodnih oscilatora često detektuje na prelazu iz oscilatornog u pasivno stanje (prelaz OsS→SSS2), npr. kod Ni|H₂SO₄ i Cu|H₃PO₄ oscilatora [16, 28].

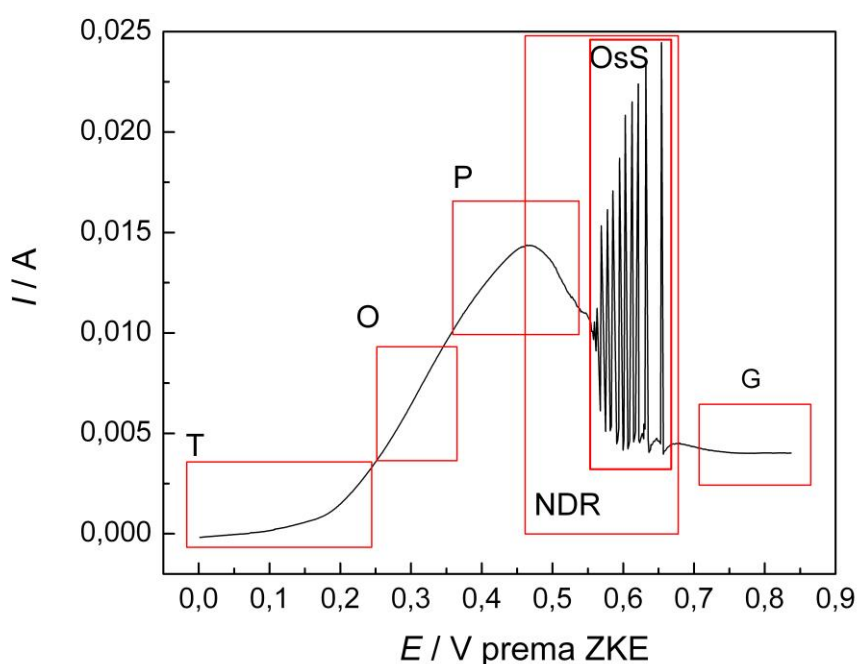
U svom članku, Li i koautori nisu vršili bifurkacionu analizu na srodnom elektrohemijском oscilatoru Cu|CCl₃COOH [87]. Što se tiče oscilatornog elektrohemijskog sistema Cu|CH₃COOH+CH₃COONa, Kiss i koautori su primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije detektovali Hopfov tip bifurkacije na prelazu SSS1→OSC [83].



Slika 3.8. (a) Detalj I-E polarizacione krive Cu|1M CF_3COOH sistema preuzet sa slike 3.4. u blizini E_{BIF2} , promena struje prikazana u vremenskoj skali. (b) Semilogaritamska zavisnost perioda oscilacije (τ) od razlike $|E_{BIF2} - E_{osc}|$ na prelazu $OsS \rightarrow SSS2$. Inset: eksponencijalna zavisnost τ od $|E_{BIF2} - E_{osc}|$.

3.2. Opšte karakteristike $I-E$ polarizacione krive elektrohemijskog sistema Cu|1M CF₃COOH

Polarizaciona kriva anodnog rastvaranja Cu u 1M CF₃COOH, prikazana na slici 3.1, poseduje karakterističnu struja-potencijal zavisnost koja se zapaža kod svih koroziono/pasivacionih elektrohemijskih sistema, uključujući i oscilatorne sisteme ovog tipa [3, 4, 10, 15, 24, 28, 34, 40, 64-71, 76, 83, 88-91, 95-99, 101, 102, 125-134]. Složen oblik $I-E$ polarizacione krive proizilazi iz činjenice da u zavisnosti od vrednosti zadanog potencijala, elektrodni procesi kao što su prenos naelektrisanja (npr. anodno rastvaranje metala), migracija, difuzija kao i proces stvaranja nove faze (npr. pasivacija metala) mogu biti procesi koji određuju celokupnu kinetiku ispitivanog sistema, pa samim tim i oblik polarizacione krive [9, 10, 108, 135]. Navedena $I-E$ polarizaciona kriva se može podeliti na niz karakterističnih oblasti potencijala, što je prikazano na slici 3.9.



Slika 3.9. Podela anodne polarizacione krive Cu|1M CF₃COOH sistema na karakteristične oblasti. T - Tafelova oblast, O - oblast uticaja omskog pada potencijala, P - oblast strujnog pika, NDR - oblast negativnog diferencijalnog otpora, OsS - oscilatorna oblast i G - oblast granične struje.

3.2.1. Tafelova oblast

Prva oblast koja se uočava na slici 3.9, je oblast u kojoj se zapaža eksponencijalna zavisnosti anodne struje od elektrodnog potencijala. Ovakav trend ukazuje da je proces prenosa naelektrisanja odlučujući stupanj u datoj oblasti potencijala. Određivanjem parametara elektrohemijske kinetike procesa prenosa naelektrisanja se vrši u oblasti eksponencijalne zavisnosti jačine struje od elektrodnog potencijala, i to pomoću *Tafelove analize* [10]. Uobičajno je da se ova oblast naziva *Tafelova oblast, oblast T* [10, 65, 66, 69, 95, 91, 126, 132].

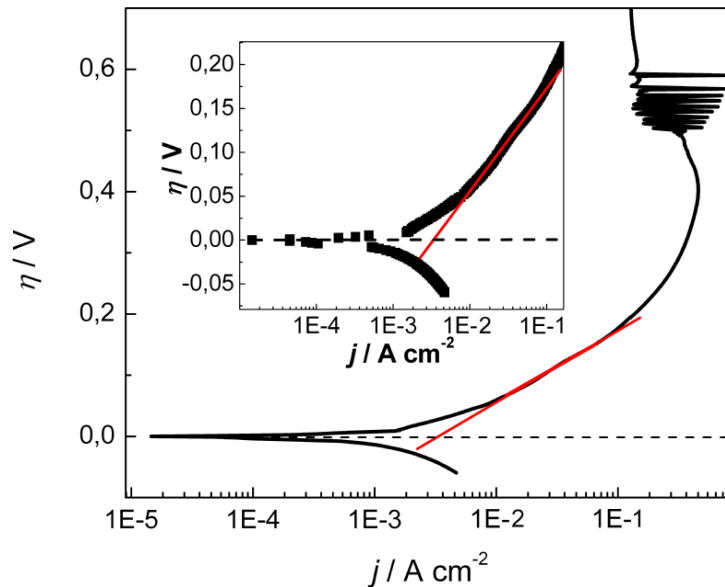
3.2.1.1 Tafelova analiza

Tafelova analiza predstavlja postupak parametarizacije *I-E* polarizacione krive u oblasti eksponencijalne zavisnosti parcijalne (anodne ili katodne) gustine struje (j) od nadnapona (η), pri čemu se polarizaciona kriva u navedenoj oblasti prikazuje u semilogaritamskom obliku $\eta = f(\log j)$. Eksponencijalna priroda zavisnosti dovodi do toga da, već pri relativno niskim anodnim nadnaponima (oko 100 mV) uticaj katodne struje na ukupnu struju postaje zanemarljiv. Za sistem Cu|1M CF₃COOH, Tafelova analiza je izvršena u oblasti eksponencijalne zavisnosti struje od elektrodnog potencijala uočene na slici 3.9, pri čemu je na apscisi naneta gustina struje ($j = I/S$, gde S predstavlja površinu poprečnog preseka bakarne elektrode, $S = 0,0314 \text{ cm}^2$); dok se na ordinati nalazi logaritmovana vrednost nadnapona, slično kao kod Dumonta i koautora [129]. Vrednost nadnapona se dobija iz razlike vrednosti zadatog potencijala (E) i ravnotežnog potencijala ($E_{I=0}$), dakle $\eta = E - E_{I=0}$. Dobijena vrednost za $E_{I=0}$ iznosila je 0,0639 V. Polarizaciona kriva u semilogaritamskom obliku je prikazana na slici 3.10. Na datoj polarizacionoj krivi uočava se oblast linearne zavisnosti nadnapona od logaritmovane vrednosti gustine struje. Ova linearna zavisnost predstavlja *Tafelovu pravu* koja se matematički izražava preko tzv. Tafelove jednačine [10, 135]:

$$\eta = a_a + b_a \log j \quad (3.2.1)$$

gde su a_a i b_a parametri *Batler-Folmerove jednačine* za anodni proces. Parametar a_a je proporcionalan gustini struje korozije (j_{kor}).

Parametar b_a predstavlja nagib Tafelove prave (*Tafelov nagib*). Gustina struje korozije određuje se iz odsečka produžetka Tafelove prave na ordinatu za $\eta = 0,0$ V. U slučaju anodnog rastvaranja Cu u 1M CF_3COOH dobijene su sledeće vrednosti: $j_{\text{kor}} = 3,4$ mA cm^{-2} i $b_a = 0.117$ V.



Slika 3.10. Anodna polarizaciona kriva rastvaranja Cu u 1M CF_3COOH prikazana u semilogaritamskom obliku na 20°C , pri brzini polarizacije od 10 mV s^{-1} .

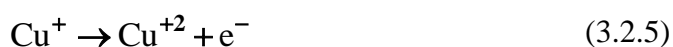
Teorijsko razmatranje pretpostavlja da se nagib Tafelove prave matematički predstavlja jednačinom [10, 135]:

$$\frac{d\eta}{d \log j} = b_a = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \quad (3.2.2)$$

gde je R - gasna konstanta, T - temperatura (K), β - faktor simetrije čija se vrednost obično uzima da je 0,5 [10, 135], n - broj elektrona koji učestvuju u elementarnom stupnju, F - Faradejeva konstanta. Preuređivanjem jednačine 3.2.2, dobija se jednačina na osnovu koje se može izračunati broj elektrona koji se razmenjuje u elementarnom stupnju:

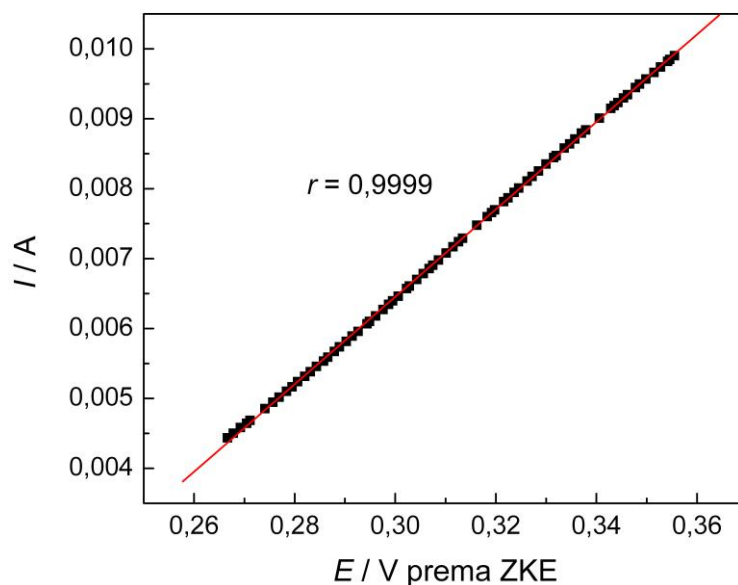
$$n = \frac{2,303 RT}{(1-\beta)b_a F} \quad (3.2.3)$$

Ako se unese dobijena eksperimentalna vrednost Tafelovog nagiba, $b_a^{exp} = 0.117$ V, u jednačinu (3.2.3), dobija se da je $n = 0,99 \approx 1$. Ova vrednost ukazuje da je prilikom anodnog rastvaranja Cu u 1M CF₃COOH na 20 °C, gubitak prvog elektrona spori stupanj. Ovo je saglasno sa literaturnim podacima koji se odnose na ispitivanje anodnog rastvaranja metalnog bakra u rastvorima koji sadrže hloridne jone [130-134]. Podaci vezani za elektrokinetička ispitivanja procesa anodnog rastvaranja Cu u CF₃COOH u dostupnoj literaturi nisu pronađeni. Uopšteno reakcija oksidacije metalnog bakra se odvija u dva stupnja [9, 135]:



3.2.2. Oblast uticaja omskog otpora elektrolita na kinetiku rastvaranja Cu elektrode

Sledeću oblast, *oblast O*, karakteriše linearna zavisnost struje od potencijala, slika 3.9. Ovakva zavisnost je direktna posledica uticaja omskog otpora elektrolita (R_Ω), pri čemu je proces migracije jona kroz elektrolit (transportom mase kroz elektrolit pod uticajem električnog polja) odlučujući proces [65]. Provođenje struje kroz elektrolit se odvija preko procesa migracije svih jonskih vrsta prisutnih u elektrolitu [10, 106, 135]. U slučaju ispitivanog elektrohemijskog sistema to mogu biti: Cu⁺, Cu⁺², H⁺, kao i CF₃COO⁻. Oblast linearne *I-E* karakteristike na polarizacionoj krivi je zapažena i kod drugih oscilatornih elektrohemijskih sistema ovog tipa [64-66, 87-91, 95, 102, 126]. *Oblast O* se završava na potencijalima pri kojima se zapaža početak stagnacije porasta struje, sa povećanjem potencijala. Zajedno, oblast T i oblast O čine tzv. *aktivnu oblast*, oblast aktivnih stabilnih stacionarnih stanja, u kojoj se elektroda anodno rastvara po čitavoj geometrijskoj površini [64, 67, 69, 127].



Slika 3.11. Detalj I – E polarizacione krive $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema u oblasti linearne zavisnosti struje od potencijala, preuzet sa slike 3.9.

Linearna zavisnost struje od potencijala (uočena na slici 3.9) prikazana na slici 3.11, se može iskoristiti u cilju procene vrednosti omskog otpora elektrolita (R_Ω), na osnovu relacije [24]:

$$R_\Omega = Y_\Omega^{-1} = \left(\frac{dI}{dE} \right)^{-1} \quad (3.2.6)$$

gde Y_Ω predstavlja omsku admitansu elektrolita koja se definiše se kao mera sposobnosti određenog materijala (elektrolita) da provodi električnu struju [10]. Dobijena vrednost nagiba linearanog dela I – E polarizacione krive $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema, snimljene na $20\text{ }^\circ\text{C}$, iznosi $Y_\Omega = dI/dE = 0,0626\text{ S}$ (S – simens). Primenom jednačine 3.2.6, procenjena vrednost za R_Ω iznosi $15,97 \pm 0,02\ \Omega$. Procenjena vrednost za R_Ω dobijena na ovaj način biće kasnije upoređena sa vrednošću iste veličine koja je izračunata primenom metode elektrohemijske impedansne spektroskopije.

3.2.3. Oblast formiranja strujnog pika

Oblast strujnog pika (*oblast P*) koja se uočava na slici 3.9 obuhvata potencijale pri kojima se prvo zapaža tendencija stagnacije porasta struje a zatim i njeno smanjivanje. Na ovaj način dolazi do formiranja strujnog pika, koji se uočava na datoj slici. Formiran strujni pik je okarakterisan svojim položajem, preko potencijala maksimuma strujnog pika (E_p) čija vrednost iznosi $E_p = 0,467$ V, i strujom maksimuma pika (I_p) čija vrednost iznosi $I_p = 14,3$ mA. Literaturni podaci ukazuju da se u *oblasti P* kao odlučujući proces javlja proces inicijacije i postepenog razvoja pasivnog sloja (filma) na površini elektrode, što upravo uzrokuje pojavu strujnog pika [64-67, 69, 70, 125-128]. Postepeno opadanje struje na potencijalima višim od potencijala maksimuma strujnog pika ukazuje da se slobodna površina elektrode koja je dostupna anodnom rastvaranju postepeno smanjuje. Autori se slažu da je pasivan sloj po svom hemijskom sastavu najverovatnije so, pri čemu se pretpostavlja da je u pitanju tanki porozni soni sloj [64-67, 69, 70, 106, 125-128]. U našem slučaju, u sastav pretpostavljenog pasivnog sloja najverovatnije da ulaze kupro/kupri ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) joni i trifluoroacetatni joni (CF_3COO^-). Inicijacija i razvoj poroznog sloja je kinetički gledano složen proces i zavisi od prielektrodne koncentracije svih prisutnih jonskih vrsta. Razvoj sonog sloja takođe zavisi i od kinetike njegovog formiranja i rastvaranja. Tendencija opadanja struje, sa povećanjem potencijala, ukazuje na postepeni razvoj pasivnog sloja po površini elektrode, dakle ukazuje na pojavu tzv. negativnog diferencijalnog otpora (NDR). Teorijska razmatranja ukazuju da pojava negativnog diferencijalnog otpora upravo može biti izazvana dinamikom prekrivanja aktivne površine elektrode pasivnim slojem, jednačina 1.8 [5, 6, 14, 105]. Kada se sistem nađe u *oblasti NDR*, njegovo stanje može pod određenim uslovima postati nestabilno [5, 6, 14, 105], što i jeste slučaj kod ispitivanog elektrohemijškog sistema. Generisanje strujnih oscilacija se zapaža upravo u delu *oblasti NDR*, koja se označava kao *oblasti OsS*. U odnosu na lokacije oscilatorne oblasti na *I-E* polarizacionoj krivi, elektrohemijski oscilator $\text{Cu}|\text{CF}_3\text{COOH}$ bi spadao u grupu tzv. *N-NDR oscilatora* [3-5, 14]. Gledano sa šireg aspekta, *oblast P* bi obuhvatala i čitavu *oblast NDR*. U tom slučaju, *oblasti P* bi predstavljala oblast prelaza iz aktivnog ka pasivnom stanju i obrnuto, tzv. *aktivno/pasivnu oblast*.

3.2.4. Oblast granične struje

Na višim potencijalima u odnosu na E_{BIF2} zapaža se oblast u kojoj struja ima stacionarni karakter, što je okarakterisano pojavom granične struje (I_l) na I - E polarizacionoj krivoj. Ova oblast se naziva oblast granične struje (*oblast G*), slika 3.9. Data oblast se pojavljuje odmah nakon *oblasti NDR*. Na osnovu ovakvog ponašanja struje u *oblasti G* može se zaključiti da je proces razvoja pasivnog sloja završen. Oblast granične struje započinje odmah nakon druge bifurkacione tačke, pri čemu se njena vrednost ustaljuje na nešto višim potencijalima u odnosu na potencijal druge bifurkacije ($E_{\text{BIF2}} = 0,657$ V). Očitana vrednost granične struje iznosi $I_l = 4$ mA, što je 28 % od vrednosti maksimuma strujnog pika ($I_p = 14,3$ mA). Ovo ukazuje da pasivan sloj ne blokira u potpunosti procese rastvaranja bakarne elektrode. *Oblast G* se može smatrati oblašću *pasivnih stanja* (oblast pasivnih stacionarnih stanja), bez obzira na činjenicu što vrednost granične struje nije jednaka nuli. Kao što se primećuje sa slike 3.9, granična struja se praktično ne menja sa promenom potencijala. Pojava granične struje ukazuje da u sastav pasivnog sloja ulaze jedinjenja koje se pri datim uslovima delimično rastvaraju. Ovo dodatno potvrđuje pretpostaku da je u pitanji soni sloj u čijem se sastavu mogu naći oba jonska oblika bakra koji sa trifluoroacetatnim jonom grade soli. Oblast granične struje se veoma često zapaža kod čitavog niza oscilatornih korozionih sistema, i po pravilu sledi nakon oscilatorne oblasti [64-67, 125-127].

Uspostavljeno stacionarno stanje u *oblasti G* podrazumeva stacionarnost dinamike složenog procesa koga mogu činiti proces hemijskog rastvaranja dela sonog sloja (koji se nalazi u neposrednom kontaktu sa elektrolitom); proces anodnog rastvaranja aktivne površine bakarne elektrode (oslobođene usled hemijskog rastvaranja pasivnog sloja), kao i proces ponovnog formiranja sonog sloja (repasivacija površine elektrode) usled priliva nove količine jona bakra.

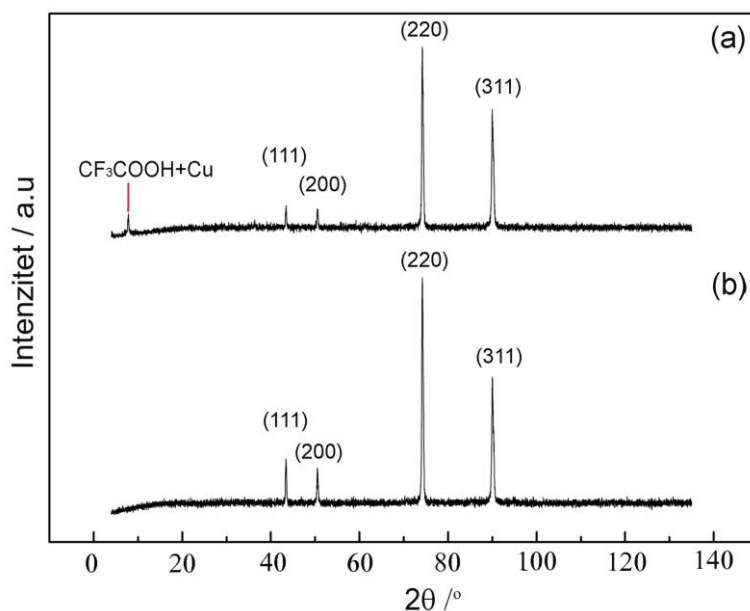
Stacionarnost složene dinamike formiranja/rastvaranja sonog sloja i rastvaranja bakarne elektrode je uslovljena brzinom rastvaranja sonog sloja, kao najsporijim procesom [107]. Ovo važi za one potencijale na kojima je brzina rastvaranja slobodnog dela površine bakarne elektrode dovoljno velika da obezbeđuje saturacionu koncentraciju bakarnih jona, dakle za dovoljno velike potencijale. Ako bi se evolucija ispitivanog sistema posmatrala u negativnom smeru polarizacije, što je prikazano na

slici 3.3, uslovi održive stabilnosti sonog sloja važe za sve potencijale veće od $E_{\text{BIF2}}^{\text{SSS2} \rightarrow \text{OsS}} = 0,673 \text{ V}$. Na potencijalima nižim od $E_{\text{BIF2}}^{\text{SSS2} \rightarrow \text{OsS}}$ dolazi do narušavanja navedene stabilnosti sonog sloja. Kada vrednost elektrodnog potencijala nije dovoljno visoka da obezbedi dovoljnu količinu bakarnih jona za postizanje uslova supersaturacije, dinamička stacionarnost sonog sloja biva narušena. Naime, brzina procesa rastvaranja sonog sloja može postati veća od brzine procesa njegovog fomiranja. Posledično, na dovoljno niskim potencijalima će doći do potpunog hemijskog rastvaranja sonog sloja, što rezultuje prelaskom sistema u tzv. *aktivno stanje*. Činjenica da narušavanje stabilnosti pasivnog sloja, putem kontinualnog smanjivanja anodnog potencijala, dovodi do pojave strujnih oscilacija, što je uzrokovano oscilatornim karakterom složenog procesa formiranje/rastvaranja sonog sloja, ukazuje na dodatnu kompleksnost elektrodnih procesa u datoj oblasti potencijala.

3.3. Rendgeno-difrakciona analiza Cu elektrode elektrohemijski tretirane na potencijalima unutar oscilatorne oblasti

Konstatacija da pri anodnoj polarizaciji bakarne elektrode u CF_3COOH , dolazi do postepenog smanjenja struje sa porastom elektrodnog potencijala, počevši od potencijala maksimuma strujnog pika, sa tendencijom ulaska u oblast granične struje, ukazuje da dolazi do postepenog razvoja pasivnog sloja na površini bakarne elektrode. Pretpostavka koja proizilazi iz *Tafelove analize* kao i razmatranja sličnog fenomena pasivacije bakarne elektrode u drugim korozivnim elektrolitima [72-76, 130-134] jeste da dolazi do formiranja soli koja u svom sastavu pored trifluoroacetatnog jona (CF_3COO^-) može imati kupro (Cu^+) ili kupri (Cu^{+2}) jon. Međutim, ne treba isključiti i mogućnost formiranja oksida bakra koji bi se takođe mogli formirati na površini elektrode.

Rendgeno-difrakcionom analizom je ispitana bakarna elektroda (pločica), čija je površina bila elektrohemijski tretirana u oscilatornoj oblasti potencijala, pri čemu je koncentracija CF_3COOH iznosila 0,5 M. Na slici 3.12. prikazani su uporedni difraktogrami elektrohemijski tretirane bakarne elektrode i kontrolnog uzorka (bakarne pločice koja nije elektrohemijski tretirana) [89].



Slika 3.12. Difraktogram (a) elektrohemijski tretirane bakarne (pločice) elektrode i (b) ne tretirane bakarne pločice (kontrolni uzorak) [89].

Kod oba uzorka se uočavaju dobro definisane refleksije na difrakcionim uglovima $2\theta = 43,44^\circ$, $50,55^\circ$, $74,32^\circ$ i $90,02^\circ$. Navedene difrakcione refleksije odgovaraju indeksiranim vrednostima za površinski centriranu kubnu rešetku metalnog bakra (JCPDS No. 85-1326). Vrednosti karakterističnih Milerovih indeksa za svaku refleksiju su date na slici 3.12. Karakteristične refleksije za oba oksida bakra (CuO i Cu_2O) koje bi trebalo da se detektuju u intervalu od 30° do 40° , nisu zapažene [136], dok pojava refleksije na $2\theta = 7,95^\circ$, slika 3.13(a), nije bila indeksirana. Literaturni podaci ukazuju da pojava refleksije na niskim vrednostima difrakcionog ugla upućuje na prisustvo faze koja ima veliku elementarnu ćeliju [137, 138]. S obzirom da se u prielektrodnom sloju mogu naći oba jonska oblika bakra i trifluoroacetatni jon, može se pretpostaviti da navedena refleksija potiče od soli u čijem sastavu se nalaze kupro (ili kupri) joni i joni trifluoroacetata.

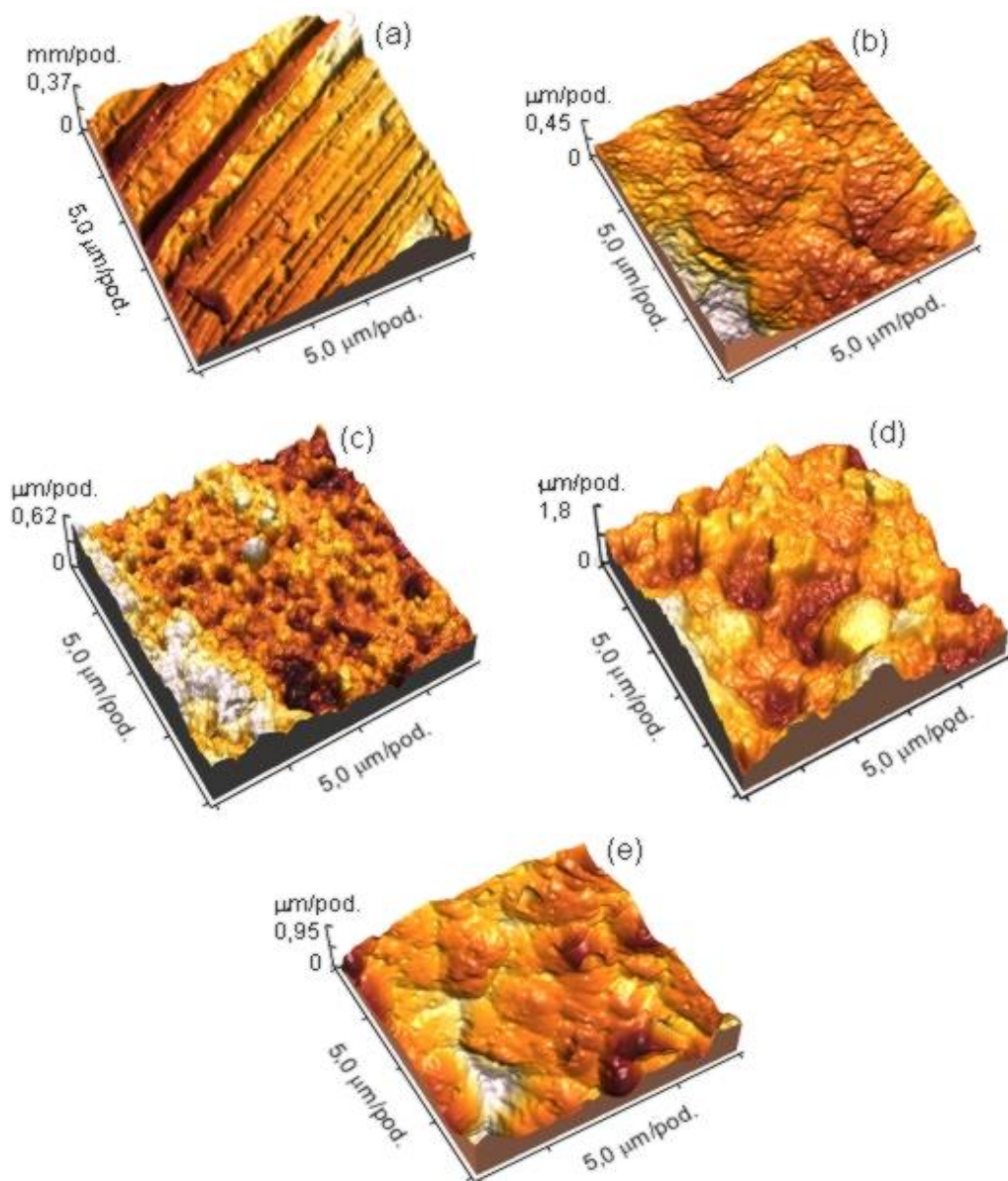
3.4. Morfologija elektrohemijski tretirane površine Cu elektrode

Mikrografski snimak površine bakarne elektrode (pločice) koja nije bila elektrohemijski tretirana (kontrolni uzorak) dat je na slici 3.13(a), dok je na slici 3.13(b-e) prikazan mikrografski snimak površine bakarnih elektroda koje su bile potenciodinamički anodno polarizovane do odabrane oblasti potencijala, koncentracija CF_3COOH je iznosila 0,5 M [89].

Potenciodinamička polarizacija je u prvom slučaju zaustavljena po ulasku elektrohemijskog sistema u *oblast O*, oblast uticaja omskog otpora elektrolita. Približna vrednost zaustavnog potencijala iznosi, $E_{stop} \approx 0,370$ V. Mikrografski snimak površine elektrode je prikazan na slici 3.13.(b). Sledeća elektroda je takođe potenciodinamički anodno polarizovana, pri čemu je zaustavni potencijal bio na samom početku oscilatorne oblasti (*oblast OsS*), gde se obično pojavljuju strujne oscilacije manjih amplituda i perioda (približno $E_{stop} \approx 0,520$ V). Mikrografski snimak ove elektrode je dat na slici 3.13.(c). Treća elektroda je bila polarizovana do zaustavnog potencijala koji se takođe nalazio unutar *oblasti OsS*, s time što je eksperiment zaustavljen na većim vrednostima potencijala (približno $E_{stop} \approx 0,620$ V). Oscilatorna oblast u okolini navedenog elektrodnog potencijala se odlikuje strujnim oscilacijama velikih amplituda i perioda oscilovanja. Mikrografski snimak ovako tretirane bakarne elektrode je dat na slici 3.13.(d). Na kraju, četvrta radna elektroda je potenciodinamički polarizovana sve do pojave granične difuzione struje (*oblast G*) (vrednost zaustavnog potencijala je približno iznosi $E_{stop} \approx 0,800$ V), slika 3.13.(e).

Površina elektrode polarizovane u oblasti 0,00 – 0,37 V, slika 3.13(b), ima blago zatalasan karakter. S obzirom da na površini nisu uočene preferencijalne tačke korozije, može se konstatovati da je u ovoj oblasti potencijala zastupljen tzv. *generalni tip korozije* bakarne elektrode [126].

Na površinama elektroda polarizovanih u oblastima 0,00 – 0,52 V, slika 3.13(c) i 0,00 – 0,62 V, slika 3.13(d) uočava se pojave tačkastih kratera. Zaustavni potencijali u oba slučaja se nalazio u *oblast OsS*. Širina i dubina kratera je izrazitija u slučaju elektrode čiji je zaustavni potencijal imao veću vrednost ($E_{stop} \approx 0,62$ V). Ovo se može dovesti u vezu sa povećanjem amplitude strujnih oscilacija, koji se takođe zapaža na višim potencijalima.



Slika 3.13. MAS snimak površine bakarnih elektroda pre i nakon potenciodinamičke anodne polarizacije do različitih vrednosti zaustavnog potencijala: **(a)** netretirana elektroda, **(b)** 0,370 V (oblast O), **(c)** 0,520 V (oblast OsS), **(d)** 0,620 V (oblast OsS) i **(e)** 0,800 V, (oblast G) [89].

Pojava kratera ukazuje na mikro-poroznu strukturu površine elektrode, kada se ona nalazi na potencijalima unutar oscilatorne oblasti. Ovo ukazuje da, pri datim uslovima, elektroda podleže elektrokorozijski na preferencijalnim mestima, što se može dovesti u vezu sa tzv. tačkastom (piting) korozijom (eng. pitting corrosion) [125].

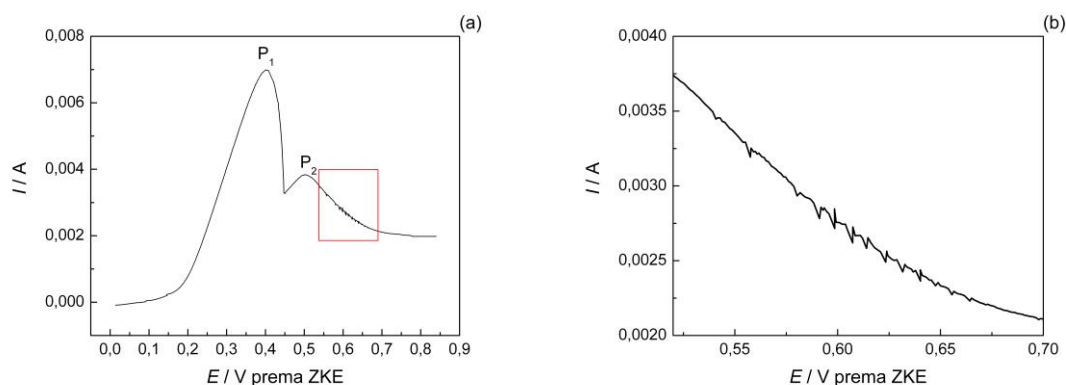
Površina elektrode koja je bila polarizovana u oblasti 0,00 – 0,80 V, slika 3.13(e), ima monoton karakter, sa vidljivim znacima mesta na kojima su se javljali krateri. Ovo je najverovatnije uslovljeno činjenicom da je data elektroda prilikom polarizacije prošla i kroz oscilatornu oblast, nakon čega, se elektroda našla na potencijalima unutar *oblasti G*, gde je najverovatnije došlo do delimičnog glačanja (poravnavanja) njene površine. Fenomen anodnog glačanja površine bakarne elektrode u prisustvu H_3PO_4 ispitan je od strane Gabea [139]. Maksimalana dubina kratera elektrode kod koje je $E_{stop} \approx 0,62V$ (*oblast OsS*), slika 3.13(d), iznosi $\approx 3,6 \mu m$, sa druge strane ta ista veličina za elektrodu kod koje je $E_{stop} \approx 0,80V$ (*oblast G*), slika 3.13(e), iznosi $\approx 1,9 \mu m$, što upravo upućuje da je došlo do elektroglačanja površine radne elektrode. Identične promene morfologije površine bakarne elektrode, koja je anodno rastvarana u elektrolitu koji sadrži Cl^- jone, prijavljuju autori Basset i Hudson [74].

Pojave tačkastih kratera (eng. pits) može uzrokovati strujne fluktuacije koje se mogu značajno uvećati rezultujući pojavom tzv. *strujnih prelaza* (eng. current transients) [140-142]. Ovi strujni prelazi se dovode u vezu sa pojavom nukleacije, rasta i repasivacije metastabilnih kratera, nastalih kao posledica kuplovanja procesa tačkaste elektrokorozije (elektrohemijskog procesa) i erozije (mehaničkog procesa) površine elektrode. Strujni prelazi i strujne oscilacije se po izgledu ne razlikuju, u oba slučaja dolazi do naglog porasta i pada struje. Međutim, za razliku od strujnih prelaza, strujne oscilacije imaju više ili manje uređenu strukturu, i održive su u dužem vremenskom periodu [64-104]. Pojava tačkastih karatera na površine elektrode, kad je ona bila izložena potencijalima unutar oscilatorne oblasti, ukazuje da mikro-poroznost površine elektrode može imati značajnu ulogu kod generisanja strujnih oscilacija [106]. Ipak treba imati na umu da su strujne oscilacije makroskopski događaj, koji se vezuje za ponašanje elektrode kao celine. Sa druge strane, uočeni tačkasti krateri, predstavljaju mikroskopski fenomen. Uspostavljanje korelacione veze između makroskopskih strujnih oscilacija i mikroskopskih morfoloških promena na površini elektrode može biti posebno složen zadatak.

3.5. Uticaj temperature elektrolitičke ćelije na dinamiku procesa anodne polarizacije sistema Cu |1M CF₃COOH

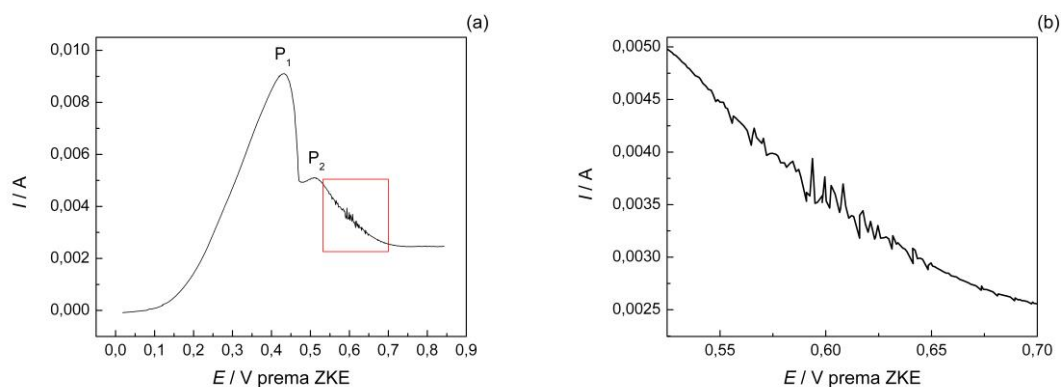
Elektrolitička ćelija je termostirana u širokom temperaturskom intervalu, od 5 °C do 55 °C. Pri datim uslovima, praćeno je anodno rastvaranje bakarne elektrode primenom voltametrije sa linearnom promenom potencijala, pri čemu je radna elektroda bila uronjena u 1M CF₃COOH. U datim eksperimentima, pored elektrodnog potencijala, temperatura takođe predstavlja kontrolni parametar.

I-E polarizaciona kriva Cu|1M CF₃COOH sistema, snimljena na 5 °C, prikazana je na slici 3.14(a). Strujne oscilacije izrazito slabo razvijene po visini, što se bolje zapaža na uveličanom prikazu oscilatorne oblasti, slika 3.14(b). Uočavaju se dva delimično preklapljena strujna pika, označena kao P₁ i P₂. Položaj maksimuma prvog strujnog pika (E_{P1}) nalazi se na 0,402 V, dok se položaj maksimuma drugog pika (E_{P2}) nalazi na 0,502 V. Zapaža se da je struja maksimuma pika P₁ ($I_{P1} = 0,0070$ A) skoro za duplo veća od struje maksimuma pika P₂ ($I_{P2} = 0,0038$ A). Pojava dva strujna pika ukazuje da se delimična pasivacija elektrode, na datoj temperaturi, odigrava u dva stupnja. Strujne oscilacije izrazito niskih amplituda se uočavaju u celoj oblasti strujnog pika P₂, pri čemu se strujne oscilacije sa nešto višim amplitudama nalaze u opsegu 0,591-0,650 V. Pojava strujnih oscilacija na datoj temperaturi je očigledno vezana za proces koji je odgovoran za formiranje strujnog pika P₂. Priroda oba pasivna sloja okarakterisana strujnim pikovima, ostaje nepoznata.



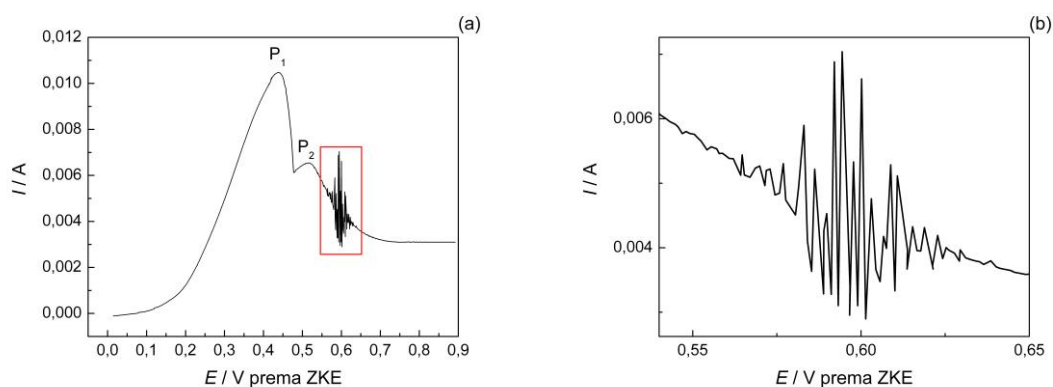
Slika 3.14. (a) *I-E* polarizaciona kriva Cu|1M CF₃COOH sistema na 5 °C, pri brzini polarizacije od 10 mV s⁻¹. (b) Detalj polarizacione krive u oblasti strujnih oscilacija.

Sledeća temperatura na kojoj je Cu|1M CF₃COOH sistem ispitan iznosi 10 °C, slika 3.15(a). Po izgledu, data polarizaciona kriva je slična onoj dobijenoj na 5 °C. Uočava se porast vrednosti struje u svim karakterističnim oblastima polarizacione krive, što ukazuje da su svi procesi koji određuju oblik polarizacione krive termički aktivirani. I dalje se uočava prisustvo dva strujna pika, čiji se potencijali maksimuma javljaju na: $E_{P1} = 0,431$ V i $E_{P2} = 0,514$ V. Razlika između potencijala maksimuma ($E_{P2} - E_{P1}$) u ovom slučaju iznosi 0,083 V, dok je u prethodnom slučaju ova razlika iznosila 0,100 V. U pogledu visine strujnih pikova, koje iznose $I_{P1} = 0,0091$ A, dok $I_{P2} = 0,0051$ A, primećuje se tendencija bržeg porasta pika P₂ u odnosu na P₁. Oblast strujnih oscilacija se uočava u intervalu 0,556 – 0,648 V, slika 3.15(b). Poredak strujnih oscilacija nije uređen, oscilacije se javljaju haotično. Takođe, zapaža se da visine amplituda strujnih oscilacija haotično variraju sa porastom potencijala.



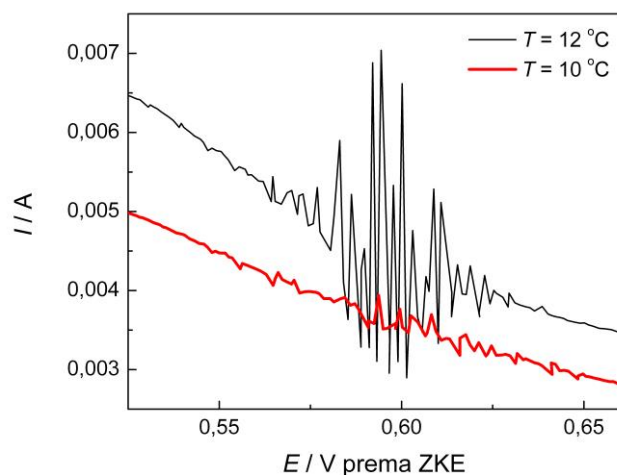
Slika 3.15. (a) *I-E polarizaciona kriva Cu|1M CF₃COOH sistema na 10 °C, pri brzini polarizacije od 10 mV s⁻¹. (b) Detalj polarizacione krive u oblasti strujnih oscilacija.*

I-E polarizaciona kriva Cu|1M CF₃COOH sistema, snimljena na 12 °C je prikazana na slici 3.16(a). Trend porasta struje se uočava u svim karakterističnim delovima polarizacione krive. Maksimum strujnog pika P₁ se nalazi na $E_{P1} = 0,438$ V, dok se maksimum pika P₂ nalazi nešto pozitivnije $E_{P2} = 0,517$. Razlika ovih potencijala se smanjila i iznosi 0,079 V. Odnos između visina maksimuma pikova ($I_{P1} = 0,0105$ A, $I_{P2} = 0,0065$ A.) se takođe smanjuje. Pokazuje se, da strujni pik P₂ i dalje brže raste sa porastom temperature elektrolitičke ćelije. Oblast strujnih oscilacija se i dalje uočava na desnoj strani strujnog pika P₂, u intervalu od 0,563 V do 0,631 V, slika 3.16(b). Razvoj strujnih oscilacija je i dalje haotičan, pri čemu se zapaža da maksimalne vrednosti amplituda imaju one strujne oscilacije koje se nalaze u sredini oscilatorne oblasti.



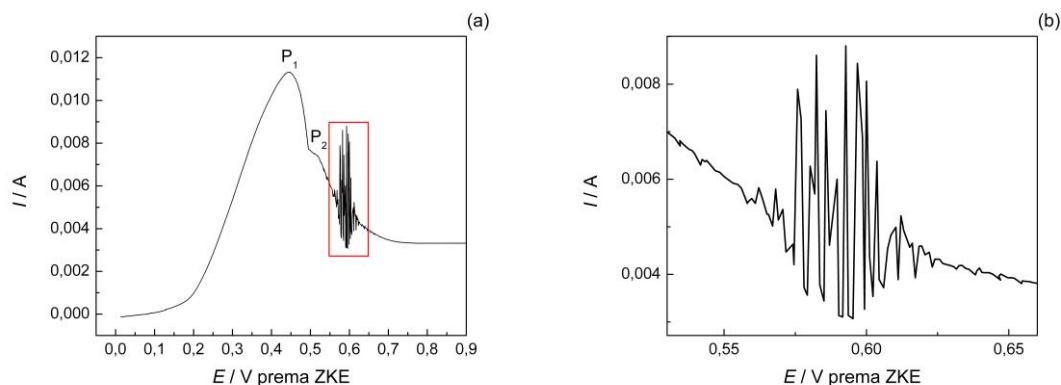
Slika 3.16. (a) *I-E polarizaciona kriva Cu|1M CF₃COOH sistema na 12 °C, pri brzini polarizacije od 10 mV s⁻¹. (b) Detalj polarizacione krive u oblasti strujnih oscilacija.*

Značajni porasta amplituda strujnih oscilacija se uočava kada je temperatura elektrolitičke ćelije povećana sa 10 °C na 12 °C, što se može videti na uporednom prikazu detalja *I-E* polarizacionih kriva u okolini oscilatorne oblasti, slika 3.17. Najveća strujna oscilacija uočena na obe temperature se nalazi na 0,594 V, amplituda strujne oscilacije na datom elektrodnom potencijalu za $T = 12\text{ °C}$ je deset puta veća od amplitude dobijene na $T = 10\text{ °C}$, što ukazuje da dinamika procesa formiranja pasivnog sloja, postaje sve nestabilnija sa povećanjem temperature.



Slika 3.17. *Detalji polarizacionih kriva u oscilatornoj oblasti (sa slika 3.15. i 3.16).*

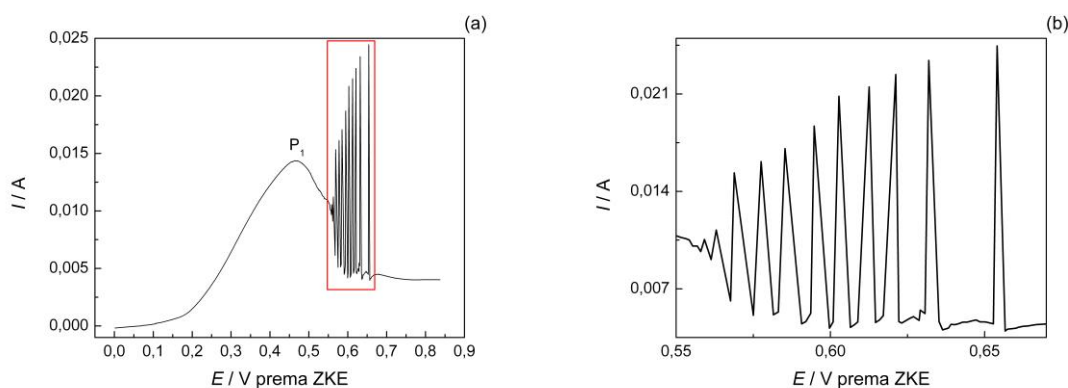
Na slici 3.18(a) prikazana je I - E polarizaciona kriva $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema snimljena na $15\text{ }^\circ\text{C}$. Podizanjem temperature ispitivanog sistema, trend porasta struje se nastavlja u svim karakterističnim oblastima polarizacione krive. Oba strujna pika se i dalje mogu zapaziti na polarizacionoj krivi. Prvi strujni pik se nalazi na $E_{P_1} = 0,444\text{ V}$, dok je drugi lociran na $E_{P_2} = 0,512\text{ V}$. Razlika između položaja strujnih pikova i dalje pokazuje trend smanjivanja i iznosi $0,068\text{ V}$. Pomeranje položaja strujnog pika P_1 ka višim vrednostima potencijala je izrazitija, u odnosu na pomeranje položaja strujnog pika P_2 . Na ovaj način strujni pik P_1 postepeno prekriva pik P_2 . Visine maksimuma pikova su: $I_{P_1} = 0,0113\text{ A}$ i $I_{P_2} = 0,0075\text{ A}$. Strujni pik P_2 i dalje brže raste sa porastom temperature. Strujne oscilacije, mada i dalje haotične, kako po visini amplitude tako i po sukcesivnom poretku, sada su potpuno definisane granicama, slika 3.18(b). Oscilatorna oblast se javlja u intervalu od $0,558$ do $0,624\text{ V}$. Postepeni razvoj strujne oscilatornosti, u smislu povećanja amplitude, koincidira sa porastom maksimuma drugog strujnog pika kao i sa njegovim postepenim prekrivanjem od strane strujnog pika P_1 .



Slika 3.18. (a) I - E polarizaciona kriva $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema na $15\text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini polarizacije od 10 mV s^{-1} . **(b)** Detalj polarizacione krive u oblasti strujnih oscilacija.

Izgled anodne I - E polarizacione krive ispitivanog sistema, pri podizanju temperature elektrolitičke ćelije na $20\text{ }^\circ\text{C}$, ukazuje da je došlo do značajne kvalitativne promene u karakteru strujnih oscilacija, slika 3.19(a). Na datoj temperaturi se samo prvi strujni pik P_1 uočava, $E_{P_1} = 0,466\text{ V}$. Drugi strujni pik P_2 je skoro potpuno prekriven. Strujne oscilacije imaju uređenu strukturu, slika 3.19(b). Bifurkacione tačke se lako uočavaju ($E_{\text{BIF1}} = 0,558\text{ V}$ i $E_{\text{BIF2}} = 0,657\text{ V}$). Maksimumi strujnih oscilacija sukcesivno

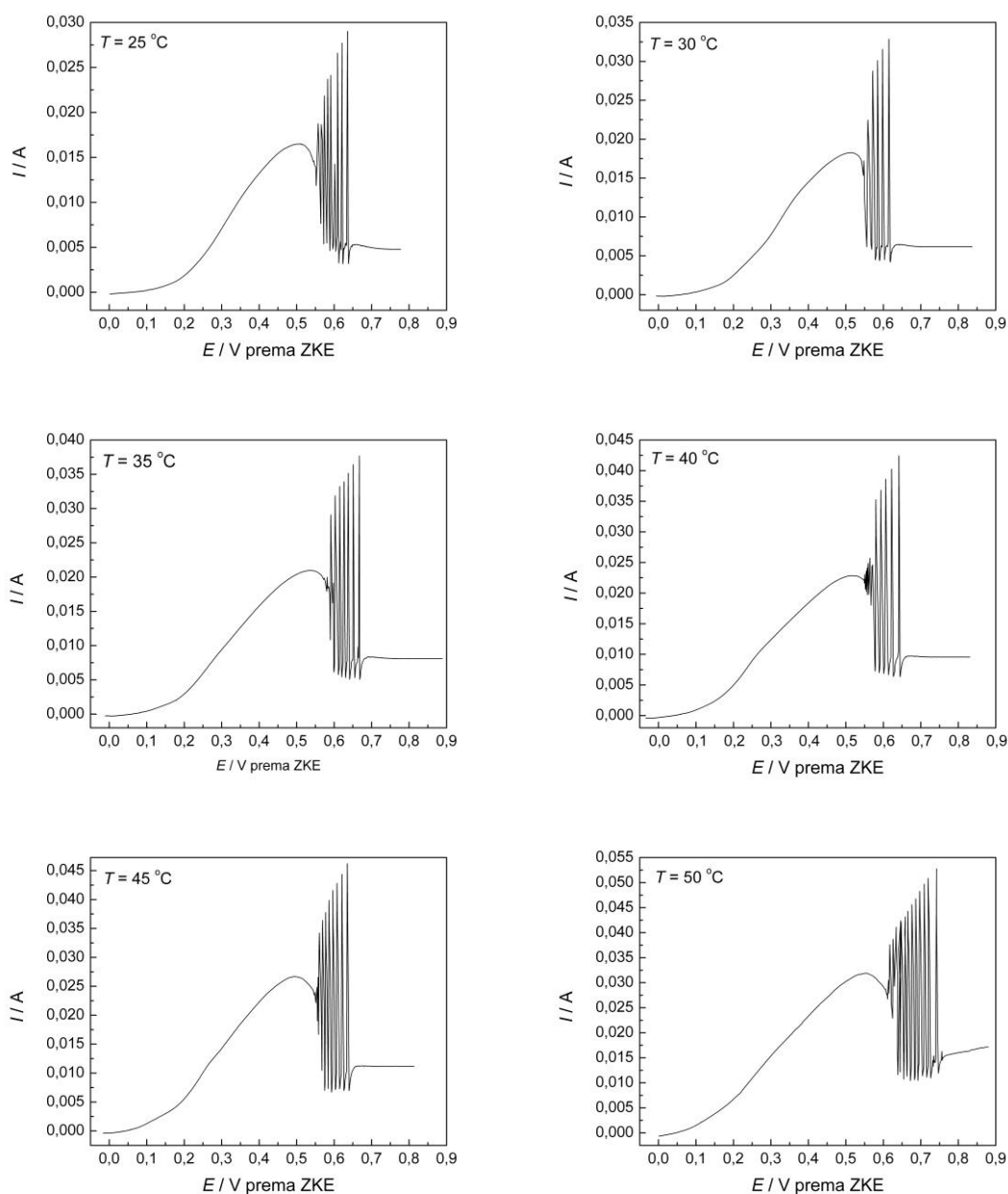
rastu sa porastom potencijala, pri čemu se zapaža da strujne oscilacije približno linearno rastu sa porastom potencijala. Osim uređene strukture oscilacija, u smislu visina amplitude, takođe se uočava uređenost u smislu porasta rastojanja između dve sukcesivne oscilacije sa povećanjem potencijala. Strujne oscilacije zapažene na 20 °C značajno su veće u odnosu na oscilacije dobijene na 15 °C. Ako se polarizaciona kriva sa slike 3.19(a) uporedi sa prethodnim polarizacionim krivama, može se doći do zaključka da pojava uređenog razvoja strujnih oscilacija na 20 °C koincidira sa pojavom preklapanja strujnih pikova.



Slika 3.19. (a) I - E polarizaciona kriva $Cu|1M CF_3COOH$ sistema snimljena na 20 °C, pri brzini polarizacije od $10 mV s^{-1}$. (b) Detalj polarizacione krive u oblasti strujnih oscilacija.

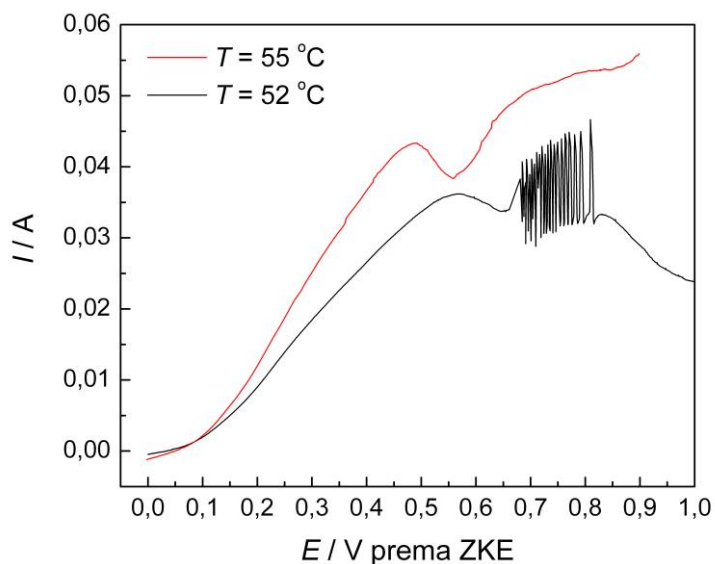
Daljim povećanjem temperature, u opsegu od 25 °C do 50 °C, trend razvoja oscilatornosti struje pri anodnoj polarizaciji $Cu|1M CF_3COOH$ sistema, zadržava karakter sličan onom uočenom na 20 °C. Prikaz razvoja anodne polarizacione krive u funkciji porasta temperature elektrolitičke ćelije dat je na slici 3.20. U ovom opsegu temperatura, primećuje se konzistentan porast struje svih karakterističnih delova polarizacione krive, uključujući i porast amplituda strujnih oscilacija. S obzirom na činjenicu da je zadržan linearni trend povećanja amplituda, kao i porast razmaka između dve sukcesivne oscilacije sa povećanjem potencijala, može se konstatovati da priroda bifurkacija na prelazima $SSS1 \rightarrow OsS$ kao i $OsS \rightarrow SSS2$ ostaje nepromenjena u odnosu na slučaj ispitan na 20 °C. U temperaturskoj oblasti od 20 °C do 50 °C izgled polarizacionih krivih je isti u svim karakterističnim oblastima, sa jednom приметnom

razlikom koja se može uočiti na polarizacionoj krivi snimljenoj na 50 °C. Na ovoj polarizacionoj krivoj, oblast granične struje (*oblast G*) ne pokazuje tendenciju ka konstantnoj vrednosti, već pokazuje blag porast sa porastom potencijala. Ovo ukazuje da je u *oblasti G* dinamička stacionarnost pasivnog sloja narušena, tj. da preovladava proces rastvaranja.



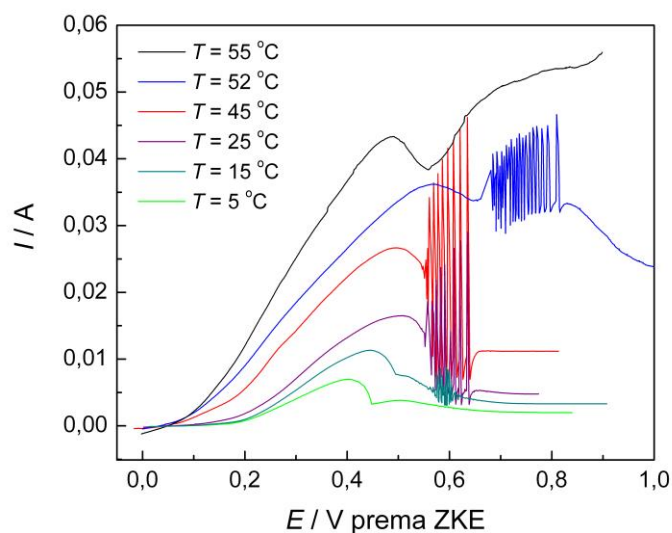
Slika 3.20. *I-E* polarizacione krive Cu/1M CF₃COOH sistema snimljene u temperaturskom intervalu od 25 °C do 50 °C, pri brzini polarizacije od 10 mV s⁻¹.

$I-E$ polarizaciona kriva, ispitivanog sistema, snimljena na $52\text{ }^{\circ}\text{C}$, prikazana je na slici 3.21. Na polarizacionoj krivi se i dalje uočava oblast strujnih oscilacija, pri čemu su amplitude strujnih oscilacija приметно niže u odnosu na amplitude koje se uočavaju na $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ odnosno $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na istoj slici je prikazana i $I-E$ polarizaciona kriva, snimljena na $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Strujne oscilacije nisu zabeležene na datoj polarizacionoj krivoj. Polarizaciona kriva je neprekidna, što znači da ispitivani sistem neprekidno evoluira kroz niz stabilnih stacionarnih stanja. Nakon formiranja strujnog pika na $E_P = 0,488\text{ V}$, struja prolazi kroz minimum $E_{\min} = 0,556\text{ V}$, a zatim monoton raste. Ovaj monoton rast struje ukazuje da na datoj temperaturi proces rastvaranja pasivnog sloja nadvladava proces njegovog formiranja. Iako se *NDR oblast* uočava u intervalu $0,488 - 0,556\text{ V}$, očigledno da se nisu stekli uslovi za destabilizacije stacionarnih stanja.



Slika 3.21. $I-E$ polarizacione krive $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema na $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri brzini polarizacije od 10 mV s^{-1} .

Na slici 3.22 je dat prikaz nekoliko $I-E$ polarizacionih krivih snimljenih na različitim temperaturama. Gledano iz smera od nižih ka višim vrednostima temperature elektrolitičke ćelije, primećuje se kontinualno povećanje struje u svim karakterističnim delovima $I-E$ polarizacione krive. Zapaža se da amplitude strujnih oscilacija rastu u temperaturskom intervalu od $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na temperaturi $52\text{ }^{\circ}\text{C}$, приметно je smanjenje amplituda, dok se na $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ oscilatorno ponašanje struje ne zapaža.



Slika 3.22. I - E polarizacione krive Cu|1M CF_3COOH sistema u temperaturskom intervalu od $5\text{ }^\circ\text{C}$ do $55\text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini polarizacije od 10 mV s^{-1}

Tabeli 1. Vrednosti oba bifurkaciona potencijala (E_{BIF1} i E_{BIF2}) i širine oscilatorne oblasti (ΔE_{OSC}) na različitim temperaturama (T).

$T / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{BIF1}} / \text{V}$	$E_{\text{BIF2}} / \text{V}$	$\Delta E_{\text{OSC}} / \text{mV}$
20	0,558	0,657	99
25	0,552	0,639	87
30	0,546	0,618	72
35	0,580	0,669	89
40	0,549	0,645	96
45	0,551	0,640	89
50	0,611	0,747	136
52	0,661	0,816	155

U Tabeli 1. dat je uporedni prikaz vrednosti oba bifurkaciona potencijala kao i širina oscilatorne oblasti na više temperatura, u opsegu od $20\text{ }^\circ\text{C}$ do $52\text{ }^\circ\text{C}$. Može se uočiti da se vrednosti za E_{BIF1} , E_{BIF2} i ΔE_{OSC} relativno malo razlikuju u opsegu temperatura od $20\text{ }^\circ\text{C}$ do $45\text{ }^\circ\text{C}$, dok na višim temperaturama ($50\text{ }^\circ\text{C}$ i $52\text{ }^\circ\text{C}$) dolazi do značajnijeg porasta vrednosti sve tri veličine.

3.6. Prividne energije aktivacije procesa koji određuju oblik anodne polarizacione krive Cu|1M CF₃COOH sistema

Iz prikazanih rezultata u prethodnom poglavlju zaključuje se da temperatura elektrolitičke ćelije ima pozitivan uticaj u smislu povećanja amplituda strujnih oscilacija, u temperaturskom intervalu 5 do 50 °C. Ovo ukazuje da u određenom intervalu temperatura dolazi do termičke aktivacije procesa koji utiču na generisanje strujnih oscilacija. Sa druge strane na temperaturi 52 °C dolazi do smanjenja amplituda oscilacija, dok na 55 °C oscilacije potpuno izostaju. Od posebnog interesa je određivanje prividne energije aktivacije strujnih oscilacija, E_a^{osc} , u temperaturskoj oblasti 20 do 50 °C, unutar koje strujne oscilacije imaju uređenu strukturu.

Izračunavanje prividne energije aktivacije procesa koji određuju oblik polarizacione krive izvršeno je primenom Arenijusovskog tipa zavisnosti odabrane veličine u karakterističnim oblastima potencijal, primenom relacije:

$$\ln X_i = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.6.1)$$

gde je X_i - odabrana fizička veličina koja karakteriše proces koji svojom brzinom određuje oblik polarizacione krive u određenoj oblasti potencijala, A - predeksponencijalni faktor, E_a - prividna energija aktivacije, R - gasna konstanta, T - apsolutna temperatura.

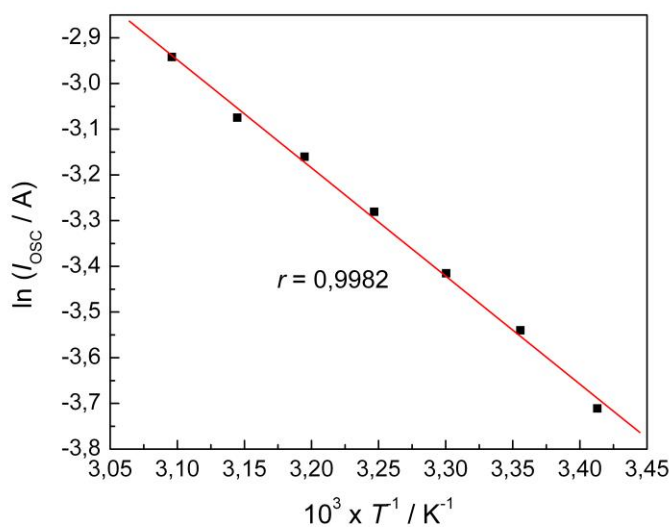
3.6.1 Prividna energije aktivacije strujnih oscilacija

Prividna energija aktivacije strujnih oscilacija (E_a^{osc}) je određena na osnovu temperaturske zavisnosti maksimuma amplitude poslednje strujne oscilacije, oscilacije koja je najbliže prelazu OsS→SS2, u temperaturskom intervalu od 20 °C do 50 °C, Tabela 2. Ovaj način predstavlja modifikaciju postupka koji su primenili Piatti i koautori [143]. Arenijusovska zavisnost maksimuma amplitude poslednje strujne oscilacije (I_{osc}) u temperaturskom intervalu 20 - 50 °C prikazana je na slici 3.23.

Izračunata vrednost prividne energije aktivacije strujnih oscilacija iznosi $E_a^{osc} = 19,7 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ovako dobijena vrednost prividne energija aktivacije strujnih oscilacija je približna onoj koju su Piatti i koautori dobili za oscilatorni sistem Zn|NaOH, $22,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [143].

Tabela 2. Vrednosti maksimuma amplitude poslednje oscilacije (I_{osc}) na različitim temperaturama (T).

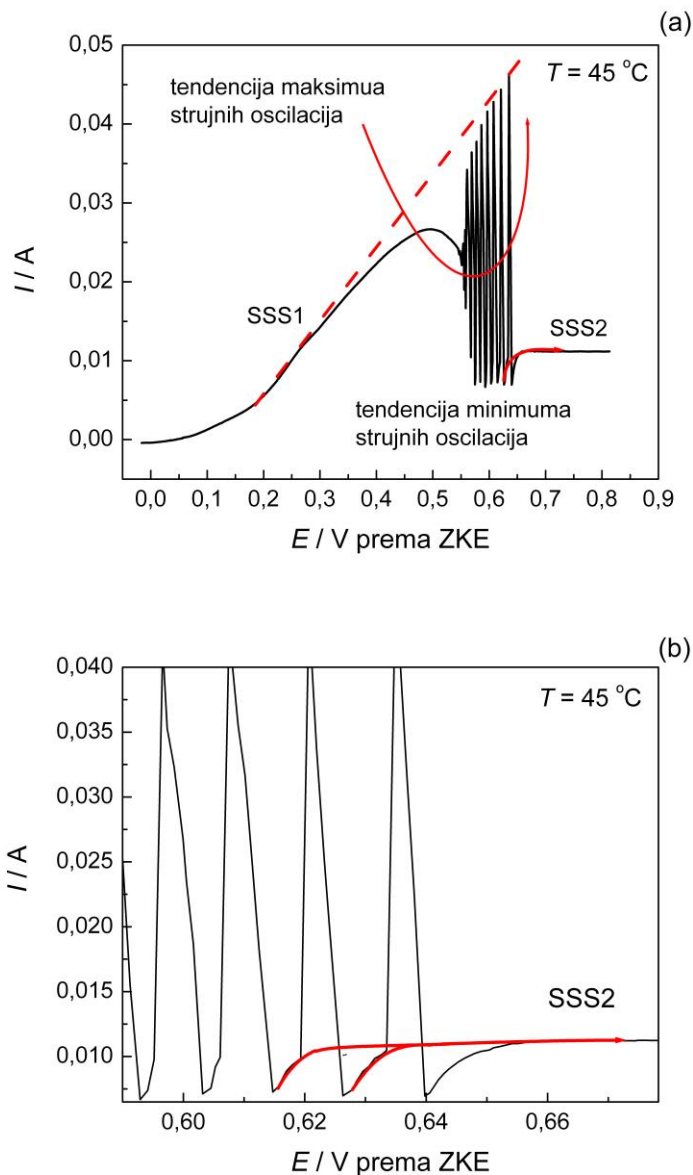
$T / ^\circ\text{C}$	I_{osc} / mA
20	24,4
25	29,0
30	32,9
35	37,6
40	42,4
45	46,2
50	52,8



Slika 3.23. Arenijusovska zavisnost maksimuma amplitude poslednje strujne oscilacije (I_{osc}).

Sa slika 3.19 i 3.20 se zapaža da maksimumi strujnih oscilacija na višim potencijalima koreliraju sa pravom ekstrapoliranom iz linearnog dela polarizacione krive (*oblasti O*). Kao primer za ovu tvrdnju uzet je slučaj $I-E$ polarizacione krive snimljene na $45 \text{ }^\circ\text{C}$, slika 3.24(a). U *oblasti O* se kao odlučujući stupanj javlja proces koji uslovljava postojanje omskog otpora elektrolita, proces migracije jonskih vrsta. Rastvaranje elektrode se u datoj oblasti dešava po čitavoj geometrijskoj površini. Prema

tome, stanje sistema u maksimumu strujnih oscilacija je određeno aktivnim rastvaranjem elektrode čija je brzina određena procesom migracije jona. U samom maksimumu strujnih oscilacija, ispitivan sistem pokazuje tendenciju ka ostvarivanju stabilnog stacionarnog stanja koje bi se nalazilo u produžetku linearnog dela polarizacione krive, dakle u stanjima koja karakterišu *oblast O*, što je naznačeno na slici 3.24(a).



Slika 3.24. (a) Prikaz tendencija maksimuma i minimuma strujnih oscilacija na I - E polarizacione krive $\text{Cu}/1\text{M CF}_3\text{COOH}$ sistema. (b) Detalj polarizacione krive u oblasti prelaza $\text{OsS} \rightarrow \text{SS2}$ (b).

S obzirom da su takva stanja očigledno nestabilna na datim potencijalima, sistem se relaksira prelaskom na donju granu oscilatornih stanja, što se uočava preko naglog pada struje do određene minimalne vrednosti struje (minimum strujnih oscilacija). Između tačke završetka jedne oscilacije i početka oscilacije koja sledi, struja pokazuje tendenciju dostizanja vrednosti granične struje iz oblasti SSS2, , slika 3.24(b). Međutim, ispitivan sistem se još uvek nalazi na potencijalima koji pripadaju oscilatornoj oblasti. Prema tome, stabilno stacionarno stanje sistema koje je karakteristično za oblast SSS2 se ne može realizovati. Usled toga, sistem se ekscituje, što se primećuje preko pojave naglog skoka struje, pri čemu sistem prelazi na gornju granu oscilatornih stanja. Gledano sa ovog aspekta, oscilatorno stanje sistema kao da predstavlja rezultantu interakcije dva nestabilna stacionarna stanja, čije su granice ocrtane maksimumima i minimumima strujnih oscilacija.

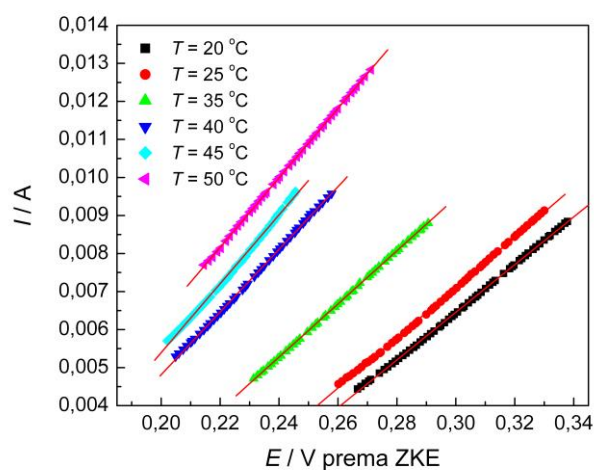
Na osnovu ovog razmatranja može se zaključiti da prividnu energiju aktivacije strujnih oscilacija treba uporediti sa prividnom energijom aktivacije procesa migracije jona, koji karakteriše izgled polarizacione krive u *oblasti O*; kao i sa prividnom energijom aktivacije složenog procesa stvaranja i rastvaranja pasivnog sloja, koji karakteriše izgled polarizacione krive u *oblasti G*. S obzirom da se *oblast OsS* nalazi u neposrednoj blizini maksimuma strujnog pika P_1 , od značaja je i određivanje prividne energije aktivacije procesa koji određuju pojavu strujnog maksimuma unutar *oblasti P*.

3.6.2. Prividna energije aktivacije procesa migracije jona

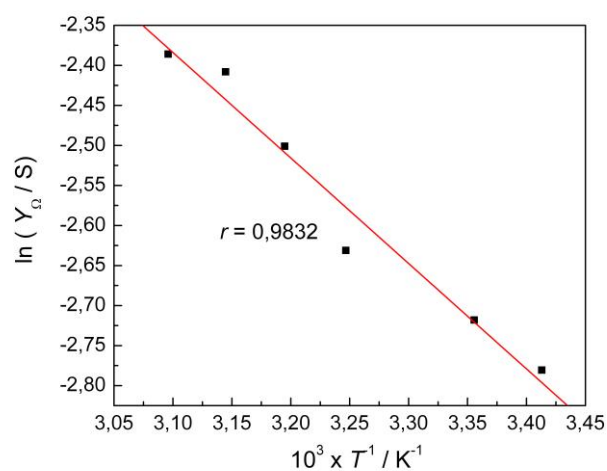
Oblast polarizacione krive u kojoj se uočava linearna zavisnost struje od potencijala (*oblast O*), je oblast u kojoj dominira proces migracije jona koji određuje omski otpor elektrolita [65]. Nagib dI/dE koji se može izračunati sa $I-E$ polarizacionih krivih, i predstavlja procenjenu recipročnu vrednost omskog otpora elektrolita (R_{Ω}^{-1}), što suštinski predstavlja omsku admitansu elektrolita (Y_{Ω}), slika 3.25. Dobijene vrednosti za admitansu i otpor elektrolita su prikazane u Tabeli 3. Na osnovu Arenijusovske zavisnosti Y_{Ω} , za temperaturni interval od 20 °C do 50 °C (slika 3.26), prividna energija aktivacije procesa migracije jona (E_a^Y) je izračunata i iznosi $10,9 \pm 1,0$ kJ mol⁻¹.

Tabela 3. Vrednosti omske admitanse elektrolita (Y_{Ω}) i omskog otpora elektrolita (R_{Ω}^{-1}) na različitim temperaturama (T).

$T / ^{\circ}\text{C}$	Y_{Ω} / mS	R_{Ω} / Ω
20	62,6	16,0
25	66,1	15,1
35	72,2	13,9
40	82,4	12,1
45	90,5	11,1
50	92,1	10,8



Slika 3.25. Oblast linearne zavisnosti I - E polarizacione krive $\text{Cu}/1\text{M } \text{CF}_3\text{COOH}$ sistema na nekoliko odabranih temperatura.



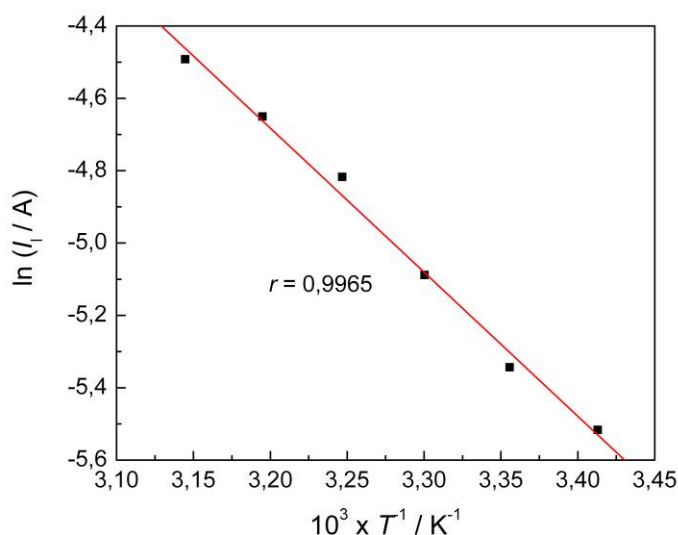
Slika 3.26. Arenijusovska zavisnost omske admitanse elektrolita (Y_{Ω}).

3.6.3. Prividna energije aktivacije procesa koji određuju graničnu struju

Granična struja (I_l) se direktno očitava sa polarizacionih krivih prikazanih na slikama 3.19 i 3.20, u oblasti SSS2, vrednosti su prikazane u Tabeli 4. Na osnovu Arenijusovske zavisnosti I_l , za temperaturski interval od 20 °C do 50 °C (Slika 3.27); izračunata vrednost prividne energije aktivacije složenog procesa koji određuje graničnu struju iznosi $E_a^l = 33,1 \pm 1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Autori Vidal i West, prijavljuju sličnu vrednost prividne energije aktivacije procesa koji određuju graničnu struju, pri ispitivanju elektropoliranja bakarne elektrode u H_3PO_4 ($E_a^l = 32,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [144]. Navedeni autori pretpostavljaju da je granična struja proporcionalna proizvodu difuzionog koeficijenta, koeficijenta viskoznosti i saturacione koncentracije Cu^{+2} jona u prielektrodnom sloju.

Tabela 4. Vrednosti granične struje (I_l) na različitim temperaturama (T).

$T / ^\circ\text{C}$	I_l / mA
20	4,0
25	4,8
30	6,2
35	8,1
40	9,6
45	11,2



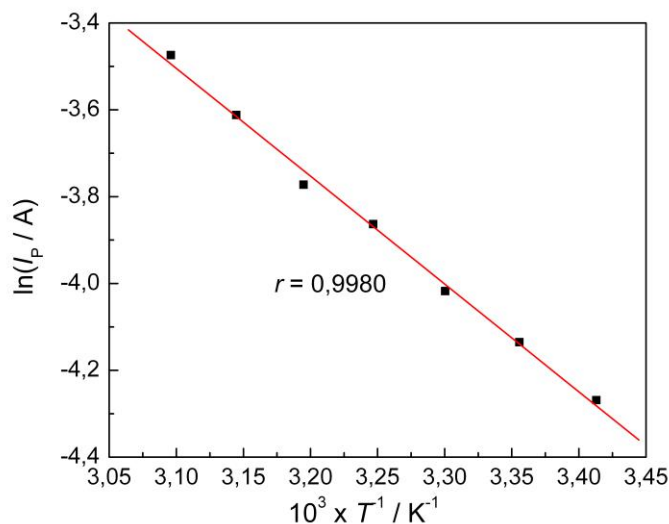
Slika 3.27. Arenijusovska zavisnost granične struje (I_l).

3.6.4. Prividna energije aktivacije procesa koji određuju maksimum strujnog pika

Maksimum struje pika (I_P) je parametar koji se direktno očitava sa I - E polarizacionih kriva prikazanih sa slika 3.19 i 3.20, vrednosti su prikazane u Tabela 5. Arenijusovska zavisnost I_P , je prikazana na slici 3.28. Dobijena je vrednost prividne energije aktivacije procesa koji određuju pojavu strujnog pika znosi $E_a^P = 20,6 \pm 0,6$ kJ mol⁻¹. Ova vrednost je bliska vrednosti koja je karakteristična za difuzione procese [144]. Može se zaključiti da je proces difuzije jonskih vrsta odlučujući proces u oblasti formiranja strujnog pika (*oblast P*).

Tabela 5. Vrednosti maksimuma strujnog pika (I_P) na različitim temperaturama (T).

$T / ^\circ\text{C}$	I_P / mA
20	14,3
25	16,5
30	18,2
35	21,0
40	22,9
45	26,7



Slika 3.28. Arenijusovski tip zavisnost maksimuma strujnog pika (I_p).

3.6.5. Uporedna analiza izračunatih prividnih energija aktivacije

U Tabeli 6 prikazane su izračunate vrednosti prividnih energija aktivacije u određenim karakterističnim delovima polarizacione krive, uključujući i oscilatornu oblast. Prividna energija aktivacije strujnih oscilacija ($E_a^{osc} = 19,7 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ima vrednost koja se nalazi između vrednosti prividnih energija aktivacije procesa migracije jona ($E_a^Y = 10,9 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) i prividnih energija aktivacije ravnotežnog procesa rastvaranja i formiranja pasivnog sloja ($E_a^l = 33,1 \pm 1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), a približno je jednaka prividnoj energiji aktivacije procesu koji određuje maksimum strujnog pika ($E_a^P = 20,6 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), $E_a^{Y\Omega} < E_a^{osc} \approx E_a^P < E_a^l$. Na osnovu tendencija strujnih oscilacija, slika 3.24(a), pretpostavlja se da ispitivan sistem oscilatorno evoluira između dva granična nestabilna stanja, između nestabilnog stanja determinisanog procesom migracije jona i nestabilnog stanja određenog složenim procesom stacionarnog rastvaranja/fomiranja površinskog sonog sloja. Gledano sa ovog aspekta, može se razumeti zašto se vrednost E_a^{osc} nalazi između vrednosti $E_a^{Y\Omega}$ i E_a^l . Sličnost između dobijenih vrednosti za E_a^{osc} i E_a^P se može objasniti činjenicom da se oscilatorna oblast nalazi unutar šire oblasti *P*. Složeni procesi koji dovode do postepenog razvoja pasivnog sloja po slobodnoj površini elektrode, kao i složen proces koji dovodi do strujnih oscilacija koegzistiraju unutar dela oblasti *P*, koja je označena kao oblast *NDR*. U skladu sa tim može se očekivati da prividne energije aktivacije datih složenih procesa treba da imaju slične vrednosti.

Tabela 6. Vrednosti prividne energije aktivacije procesa koji određuju oblik polarizacione krive anodnog rastvaranja Cu u 1M CF₃COOH.

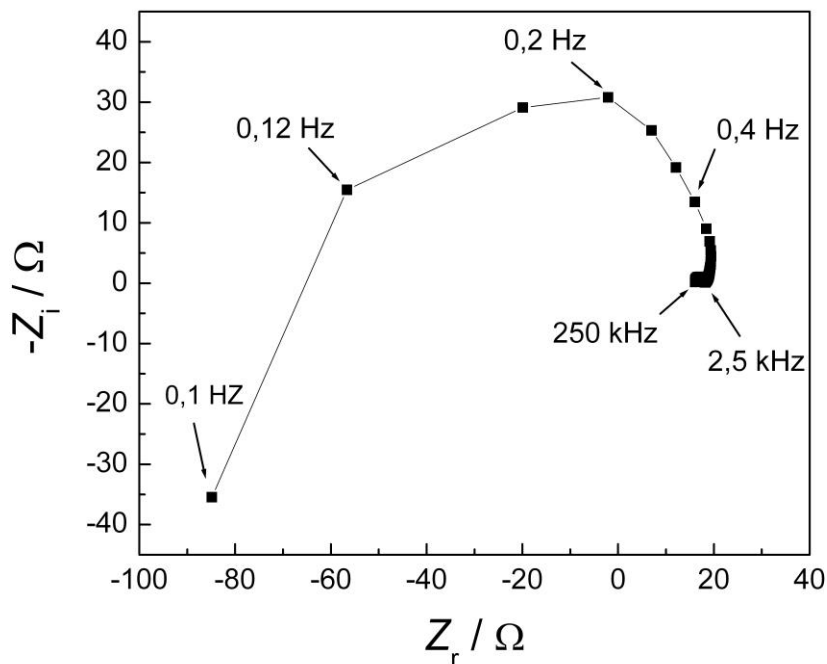
Oblast polarizacione krive	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Oblast O (E_a^Y)	$10,9 \pm 1,0$
Oblast P (E_a^P)	$20,6 \pm 0,6$
Oblast OsS (E_a^{osc})	$19,7 \pm 0,5$
Oblast G (E_a^l)	$33,1 \pm 1,4$

3.7. Ispitivanje stabilnosti elektrohemijškog sistema Cu|1M CF₃COOH primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije

Na osnovu bifurkacione analize (Poglavlje 3.1, slika 3.6) pokazano je da se prelaz SSS1 \leftrightarrow OsS koji se uočava kod elektrohemijškog sistema Cu|1M CF₃COOH odvija preko *superkritične Hopfove bifurkacije*. Pojava Hopfovog tipa bifurkacije se zapaža i kod drugih elektrohemijških oscilatora sličnog tipa [16, 28, 35, 64, 70, 83, 89, 90, 92, 94]. Elektrohemijška impedansna spektroskopija (EIS) kao dijagnostička metoda identifikacije stabilnosti elektrohemijškog sistema, pokazuje veliki potencijal [4, 6, 16, 17, 83, 90, 91, 145]. Usled kompleksnosti tumačenja impedansnog dijagrama [4, 6], dijagnostički EIS metod se vrlo retko eksperimentalno primenjuje sa ciljem bifurkacione analize elektrohemijških oscilatora [83, 90, 91]. U tom smislu, od interesa je bilo ispitati da li će EIS metod potvrditi dobijene rezultate bifurkacione analize na prelazu SSS1 \leftrightarrow OsS.

Postupak snimanja metodom EIS, podrazumeva potenciostatske uslove polarizacije radne elektrode na određenoj vrednosti potencijala koja se nalazi u blizini potencijala Hopfove bifurkacije. Zadata vrednost potencijala se mora nalaziti u oblasti stabilnog stacionarnog stanja, dakle u oblasti SSS1. Odabrana vrednost zadatog potencijal je iznosila $E = 0,550$ V. Impedansna analiza je vršena u širokom opsegu frekvenci naponskog signala (ω), od 250 kHz do 0,1 Hz. Impedansni spektar, prikazan u obliku Nikvistovog dijagrama, dat je na slici 3.29. Nikvistov dijagram podrazumeva prikaz promene realne komponente impedanse (Z_r) u funkciji imaginarne komponente ($-Z_i$), za određeni interval ω .

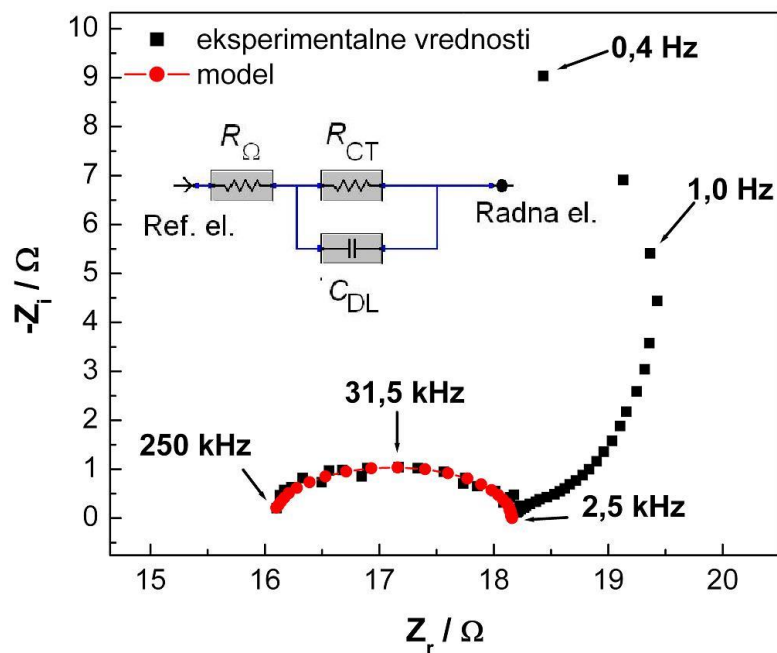
Prepoznavanje tipa bifurkacije proizilazi iz karakterističnog izgleda Nikvistovog impedansnog dijagrama [4, 6]. Kada je reč o Hopfovoj bifurkaciji, tačke na Nikvistovom dijagramu bi trebalo da sa smanjenjem ω postepeno prelaze iz prvog kvadranta Nikvistovog dijagrama (pozitivna vrednost Z_r , negativna vrednost Z_i) u drugi kvadrant (gde Z_r i Z_i imaju negativne vrednosti) a zatim u treći kvadrant (gde Z_r i dalje zadržava negativnu vrednost a Z_i je pozitivno) [4, 6]. Pri niski frekvencijama ($\omega \rightarrow 0$) koordinata eksperimentalne tačke ($Z_r, -Z_i$) se mora nalaziti u trećem kvadrantu.



Slika 3.29. Nikvistov dijagram za elektrohemijski sistem $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COO}$.

Na osnovu dobijenog oblika Nikvistovog dijagrama, zapaža se da sa smanjenjem ω eksperimentalne tačke prolaze redom kroz prvi i drugi kvadrant, pri najnižoj vrednosti frekvenci amplitude naponskog signala, $\omega = 0,1$ Hz koordinatna tačka se nalazi u trećem kvadrantu. Na osnovu dobijenog izgled Nikvistovog dijagrama potvrđeno je da se bifurkacija Hopfovog tipa nalazi na prelazu $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$. Identične rezultate dobijaju autori Kiss i Gaspar za elektrohemijski sistem $\text{Cu}|\text{CH}_3\text{COONa}+\text{CH}_3\text{COOH}$ [83] i Karantonis i koautori za $\text{Cu}|0,5\text{M CF}_3\text{COOH}$ [90].

Sa impedansnog dijagrama prikazanog na slici 3.29, u oblasti visokih vrednosti ω , mogu se odrediti: omski otpor elektrolita (R_Ω), kapacitet dvojnog električnog sloja (C_{DL}) kao i otpor prenosa naelektrisanja (R_{CT}), slika 3.30. Sa date slike se zapaža dobro slaganje između eksperimentalnih podataka i podataka dobijenih fitovanjem prema Randleovom ekvivalentnom kolu. Na osnovu fitovanja dobijenih podataka, obračunate su sledeće vrednosti: $R_\Omega = 15,99 \Omega \approx 16,0 \Omega$, $R_{\text{CT}} = 2,07 \Omega$ i $C_{\text{DL}} = 1,88 \mu\text{F}$. Dobijena vrednost za R_Ω primenom EIS metodom se upotpunosti slaže sa vrednošću iste veličine obračunate iz nagiba linearnog dela I - E polarizacione krive (Poglavlje 3.2.2).



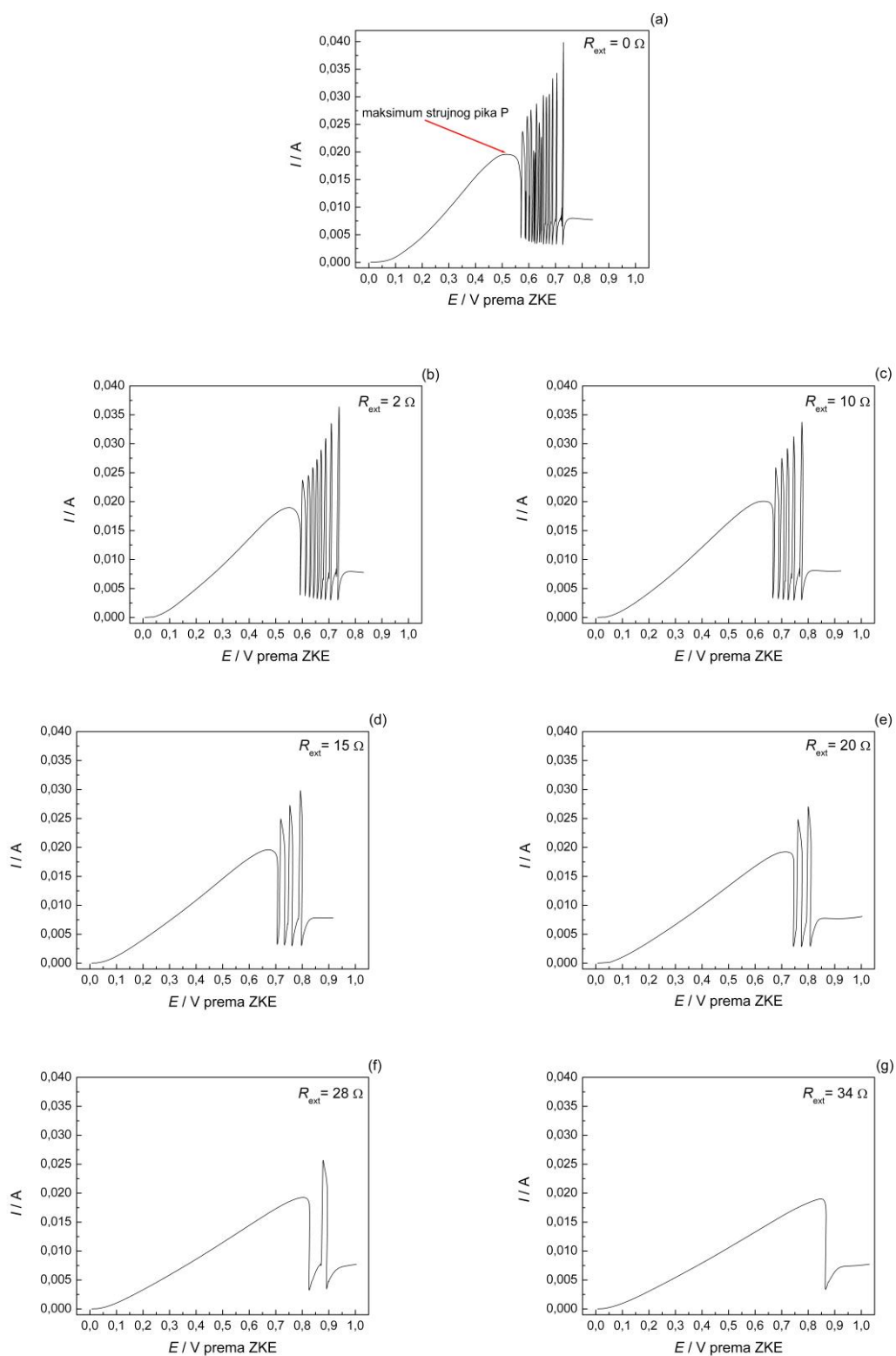
Slika 3.30. *Nikvistov dijagram u oblasti visokih vrednosti ω elektrohemijskog sistema Cu|1M CF₃COOH na potencijalu 0,550. Inset: Randlesovo ekvivalentno kolo.*

Karantonis i koautori, primenom metode EIS na sistemu Cu|0,5M CF₃COOH prijavljuju da vrednost R_Ω iznosi 77,7 Ω [90], što je 4,8 puta veća vrednost od dobijene u slučaju ispitivanog sistema (Cu|1M CF₃COOH sistema). Ovo je u skladu sa činjenicom da u slučaju ispitivanog sistema koncentracija CF₃COOH iznosi 1 M, što je dva puta veća od koncentracija te iste kiseline korišćene u radu navedenih autora (0,5 M). Kao rezultat povećanja koncentracije kiseline prisutne u elektrolitu, očekuje se da omski otpor elektrolita ima nižu vrednost.

3.8. Uticaj uvođenja spoljašnjeg otpornika u električno kolo elektrohemijskog sistema Cu|1M CF₃COOH

Ukupni otpor električnog kola u čijem se sastavu nalazi elektrolitička ćelija, a koji svojim prisustvom može uticati na elektrodne reakcije se naziva nekompensovan otpor elektrohemijskog sistema (R_{NK}). U najvećem broju slučajeva nekompensovan otpor elektrohemijskog sistema čini omski otpor elektrolita (R_{Ω}). U ovom poglavlju biće ispitan uticaj uvođenja spoljnog otpornika (R_{ext}), serijski postavljenog između radne elektrode i elektrohemijskog instrumenta, na oscilatornu oblast elektrohemijskog sistema Cu|1M CF₃COOH. Ukupan nekompensovan otpor električnog kola bi u tom slučaju bio jednak zbiru, $R_{NK} = R_{\Omega} + R_{ext}$. Na slici 3.31, prikazane su $I-E$ polarizacione krive Cu|1M CF₃COOH sistema snimljene bez prisustva spoljnog otpora ($R_{ext} = 0 \Omega$), kao i one snimljene sa sledećim vrednostima spoljnog otpora $R_{ext} = 2, 10, 15, 20, 28$ i 24Ω . Omski otpor elektrolita pri ovim uslovima bio je $R_{\Omega} = 16 \Omega$ (Poglavlje 3.7.).

Nađeno je da se sa porastom vrednost R_{ext} , potencijal maksimuma strujnog pika P (E_P) linearno pomera ka višim vrednostima, slika 3.35. Ovaj potencijal je karakteristika datih $I-E$ polarizacionih krivih i označava potencijal na kojem dolazi do promene trenda priraštaja struje. Na potencijalima nižim od E_P priraštaj struje je pozitivan, dok na višim potencijalima priraštaj ima negativan trend. Kao što je rečeno ranije, pojava maksimuma strujnog pika se vezuje za inicijaciju formiranja pasivnog sloja na površini bakarne elektrode. Samo se vrednost potencijala dvojnog električnog sloja na maksimumu strujnog pika ($\phi_{DL,P}$) može smatrati karakteristikom uočenog prelaza. Prema tome, vrednost $\phi_{DL,P}$ je karakteristika samog elektrohemijskog sistema, pri određenim uslovima. Pri tačno definisanim uslovima izvođenja elektrohemijskog eksperimenta (koncentracija elektrolita, temperature, površina electrode, konfiguracija elektrolitičke ćelije, brzina polarizacije itd.), svaki proces (npr. proces stvaranja pasivnog sloja) se uvek odigrava na određenoj, karakterističnoj vrednosti ϕ_{DL} , čija se vrednost ne menja bez obzira na R_{ext} . Za razliku od toga, E_P je podložan uticaju R_{ext} .



Slika 3.31. I - E polarizacione krive $\text{Cu}/1\text{M } \text{CF}_3\text{COOH}$ sistema na $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pri brzini polarizacije 10 mV s^{-1} i različitim vrednostima spoljašnjeg otpora R_{ext} .

Odnos između $\phi_{DL,P}$ i E_P je određen veličinom IR_{NK} preko opšte jednačine:

$$\phi_{DL,P} = E_{P,\Omega} - I_P R_{\Omega} \quad (3.8.1)$$

gde je $E_{P,\Omega}$ - potencijal maksimuma strujnog pika P kada je $R_{NK} = R_{\Omega}$, I_P – struja maksimumu strujnog pika.

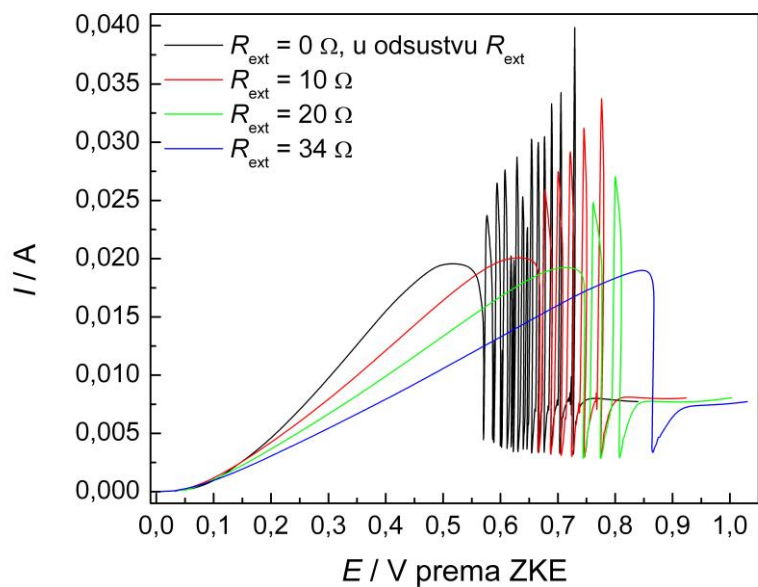
Kada se otpor R_{ext} serijski veže za električno kolo, onda taj otpor smanjuje zadati potencijal upravo za vrednost IR_{ext} . Da bi sistem dostigao karakterističnu vrednost $\phi_{DL,P}$, pri datim uslovima, vrednost potencijala maksimuma strujnog pika mora biti veća upravo za onaj gubitak potencijala, izazvanog prisustvom spoljnjeg otpornika. U tom slučaju važi:

$$\phi_{DL,P} = E_{P,\Omega+ext} - I_P (R_{\Omega} + R_{ext}) \quad (3.8.2)$$

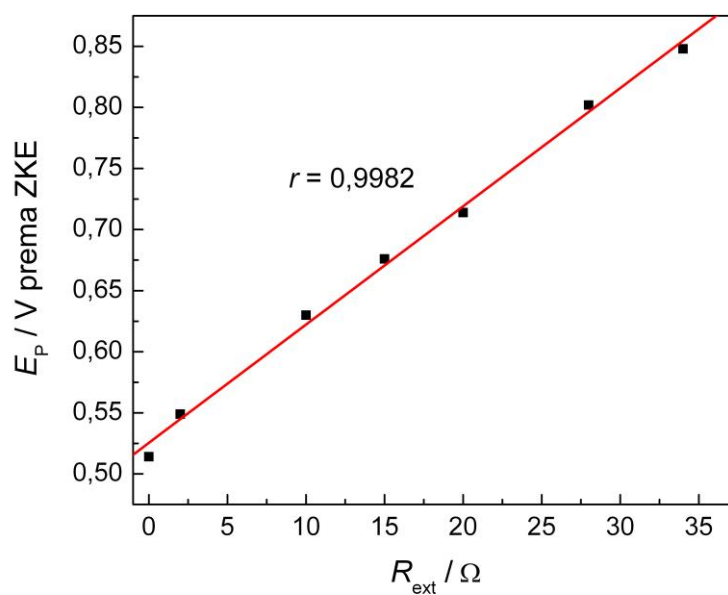
gde je $E_{P,\Omega+ext}$ – potencijal maksimumu strujnog pika P kada je $R_{NK} = R_{\Omega} + R_{ext}$. Izjednačavanjem jednačina 3.8.1 i 3.8.2 i sređivanjem izraza dobija se:

$$E_{P,\Omega+ext} = E_{P,\Omega} + I_P R_{ext} \quad (3.8.3)$$

Iz jednačine 3.8.3 se uočava da je pri datim uslovima $E_{P,\Omega+ext} > E_{P,\Omega}$ upravo za $I_P R_{ext}$. Uporednim prikazom nekoliko odabranih $I-E$ polarizacionih kriva, preuzetih sa slike 3.31, jasno se mogu uočiti promene na polarizacionim krivama do kojih dolazi usled povećanja vrednosti spoljašnjeg otpora, slika 3.32. Primetno je da se vrednost struje maksimuma ne menja značajno sa povećanjem vrednosti R_{ext} , slika 3.32. Odavde sledi da je razlika $E_{P,\Omega+ext} - E_{P,\Omega}$, jednačina 3.8.3. direktno proporcionalna R_{ext} . Vrednost potencijala maksimuma strujnog pika bi trebala da se linearno povećava sa povećanjem vrednosti dodatog otpora (R_{ext}), što je eksperimentalno i dobijeno, slika 3.33.

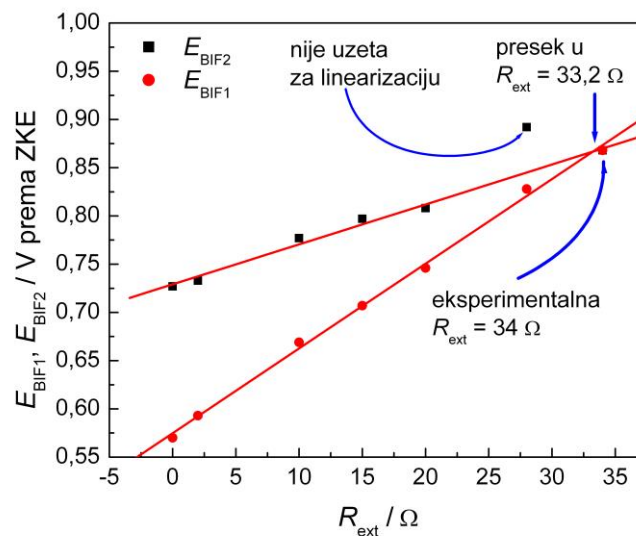


Slika 3.32. Uporedni prikaz nekoliko odabranih I - E polarizacionih krivih Cu/IM CF_3COOH sistema na 20°C , snimljenih pri različitim vrednostima spoljašnjeg otpora (R_{ext}).



Slika 3.33. Zavisnost potencijala maksimuma strujnog pika (E_p) od spoljašnjeg otpora (R_{ext}).

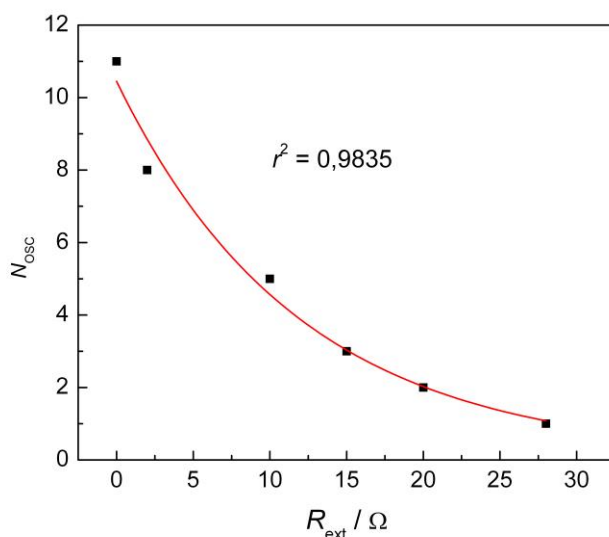
Pored uočenog translatornog pomeranja položaja strujnog pika ka višim potencijalima, sa povećanjem dodatog otpora dolazi i do pomeranja oscilatorne oblasti ka višim potencijalima, što se takođe uočava na slikama 3.31 i 3.32. Zavisnost oba bifurkaciona potencijala (E_{BIF1} i E_{BIF2}) od R_{ext} je prikazana na slici 3.34. Vrednosti oba bifurkaciona potencijala se linearano povećavaju sa porastom R_{ext} , pri čemu je nagib linearne zavisnosti E_{BIF1} od R_{ext} veći od nagiba zavisnosti E_{BIF2} od R_{ext} .



Slika 3.34. Promena vrednosti bifurkacionih potencijala E_{BIF1} i E_{BIF2} u funkciji spoljašnjeg otpora, R_{ext} .

Ova pojava je direktna posledica uticaja strujne komponente koja se nalazi u izrazu IR_{ext} , a čija je vrednost veća na E_{BIF1} u odnosu na E_{BIF2} . Prva bifurkaciona tačka okarakterisana sa E_{BIF1} se značajnije pomera ka višim potencijalima sa povećanjem R_{ext} u odnosu na drugu bifurkacionu tačku okarakterisanu sa E_{BIF2} . Pri dovoljno velikom vrednostima R_{ext} , dolazi do izjednačavanja vrednosti bifurkacionih potencijala ($E_{BIF1} = E_{BIF2}$) i izostajanja strujne oscilatornosti. Ako se izvrši ekstrapolacija obe linearne zavisnosti, prikazane na slici 3.34, dobija se vrednost spoljašnjeg otpora (\hat{R}_{ext}) pri kojoj bi trebalo da dođe do izjednačavanja datih bifurkacionih potencijala. Vrednost \hat{R}_{ext} je očitana sa slike 3.34 i iznosi 33,2 Ω . Ova vrednost je veoma bliska onoj vrednosti spoljnog otpora ($R_{ext} = 34 \Omega$) pri kojoj se na $I-E$ polarizacionoj krivi pojava strujnih oscilacija ne zapaža, slika 3.34 (g). Pri datoj vrednosti R_{ext} , uočen prelaz SSS1→SSS2 ukazuje na pojavu bistabilnosti. Zapaža se da sa povećanjem ukupnog

nekompenzovanog otpora dolazi do postepenog sužavanja širine oscilatorne oblasti sa tendencijom pojave bistabilnosti. Ovo je u skladu sa šematskim prikazom bifurkacionog dijagrama prikazanog na slici 1.5 [14], dobijenog na osnovu analize linearne stabilnosti modela koji važi za N-NDR elektrohemijske oscilatore, a koji su predložili autori Koper i Sluyters [25, 105]. U datom modelu se kao kontrolni parametri upravo javljaju nekompenzovan otpor elektrolita i zadati elektrodni potencijal. Pored ovoga, sa slika 3.32 i 3.33 se uočava da sa povećanjem R_{ext} dolazi do smanjenja broja oscilatornih događaja unutar oscilatorne oblasti (N_{osc}). Utvrđeno je da ovo smanjenje ima eksponencijalni trend, slika 3.35.



Slika 3.35. Zavisnost broja oscilacija unutar oscilatorne oblasti (N_{osc}) od veličine spoljašnjeg otpora (R_{ext}).

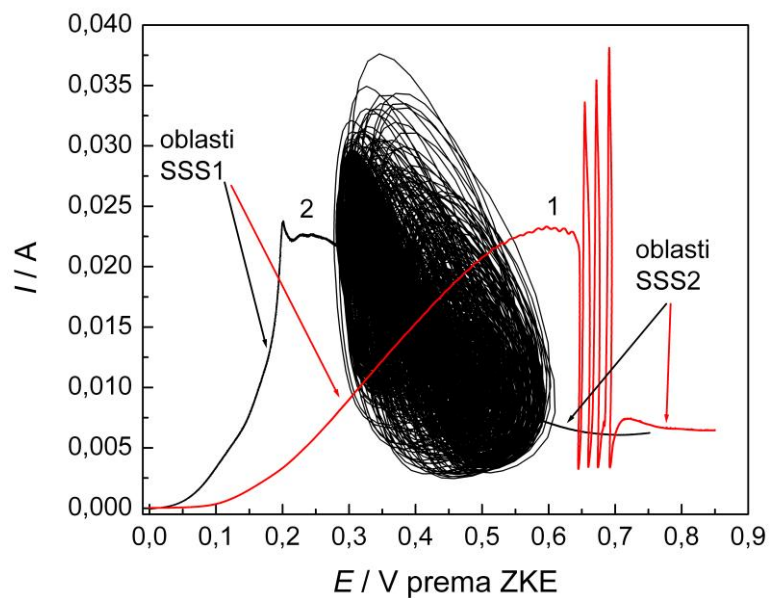
Smanjenje broja strujnih oscilacija sa povećanjem vrednosti R_{ext} , kao i njihovo potpuno iščezavanje, pokazuje da je oscilatorna dinamika elektrohemijskog sistema uslovljena ne samo vremenski promenljivim omskim padom potencijala kroz elektrolit (IR_{Ω}), što proizilazi iz jednačine 1.3 [3, 5, 105], već i vremenski nepromenljivim delom ukupnog pada potencijala kroz čitavo električno kolo potencijala, IR_{ext} . Uticaj spoljnog otpora na oscilatornu evoluciju sistema ukazuje da je bitno sagledati način na koji elektrohemijski instrument ostvaruje i održava zadat elektrodni potencijal. Pošto se strujne oscilacije javljaju i bez spoljašnjeg otpora, on se može (uslovno) smatrati kao "koristan" parametar u analizi mehanizma.

3.9. Uticaj strujno-prekidne metode na stabilnost elektrohemijskog sistema Cu|1M CF₃COOH

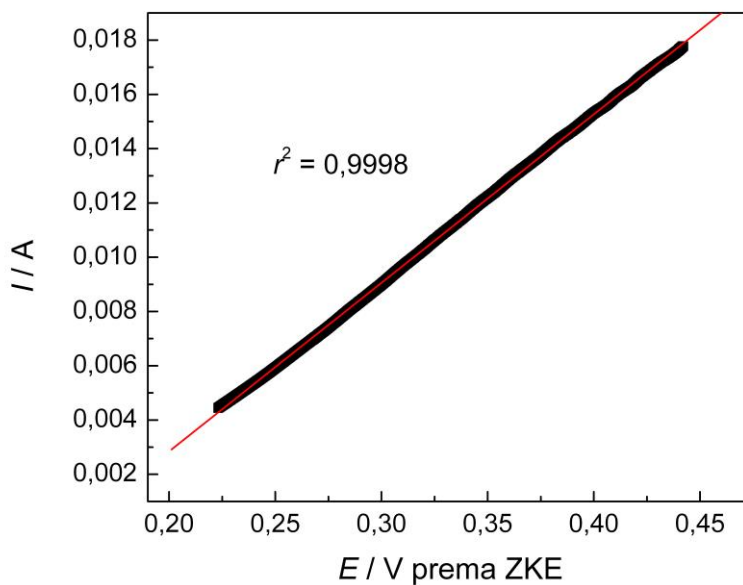
Strujno-prekidna metoda kompenzacije IR pada je instrumentalna metoda koja podrazumeva neposredno merenje razlike između zadate vrednosti potencijala (E_{zadato}) i stvarne vrednosti potencijala elektrode (potencijal dvojnog električnog sloja, ϕ_{DL}). Instrument u kratkom vremenskom periodu (ispod 200 μs) prekida strujno kolo, i očitava vrednost potencijala elektrode u uslovima kada je $IR = 0$ V. Obračunata razlika između E_{zadato} i ϕ_{DL} je upravo ona vrednost IR pada za koju se koriguje sledeća vrednost zadanog potencijala. Strujno-prekidna metoda predstavlja perturbacioni metod izvođenja elektrohemijskog eksperimenta, naime protok struje kroz električno kolo se prekida za svaku vrednost elektrodnog potencijala. Stabilnost nelinearnog dinamičkog sistema se upravo može ispitivati primenom određene perturbacione metode [2].

Anodno rastvaranje Cu elektrode u 1M CF₃COOH je praćeno primenom voltometrije sa lineranom promenom potencijala, uz korišćenje strujno-prekidne metode, uz korak (eng. step size) od 0,01 mV. Temperatura elektrolitičke ćelije je iznosila 20 °C. Brzina promene elektrodnog potencijala je iznosila $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 3.36 dat je uporedni prikaz I - E polarizacioni krivih, snimljenih bez i sa primene strujno-prekidne metode. Na polarizacionoj krivi 1, snimljenoj bez primene strujno-prekidne metode, uočava se oblast linearne zavisnosti struje od potencijala. Ova oblast je prikazana na slici 3.37. Procenjena vrednost omskog otpora elektrolita je izračunata iz recipročne vrednosti nagiba linearnog dela prema jednačini 3.2.6, i iznosi $R_{\Omega} = 16,1 \Omega$. Dobijena vrednost omskog otpora elektrolita na ovaj način se u potpunosti slaže sa vrednošću te iste veličine kada je ona bila obračunata primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije ($R_{\Omega} = 16,0 \Omega$). Oblast linearne zavisnosti struje od potencijala se ne opaža na I - E polarizacionoj krivi 2, snimljenoj primenom strujno-prekidne metode. Umesto toga, zapaža se ekponencijalna zavisnost, što ukazuje da u datoj oblasti elektrodnih potencijala celokupnu kinetiku određuje proces prenosa naelektrisanja. Takođe, pojava ekponencijalne zavisnosti struje od potencijala ukazuje da je uticaj omskog otpora elektrolita potpuno kompenzovan.



Slika 3.36. *I-E polarizaciona krive anodnog rastvaranja Cu u 1M CF₃COOH snimljene bez upotrebe strujno-prekidne metode (kriva 1), i sa upotrebom strujno-prekidne metode (kriva 2).*

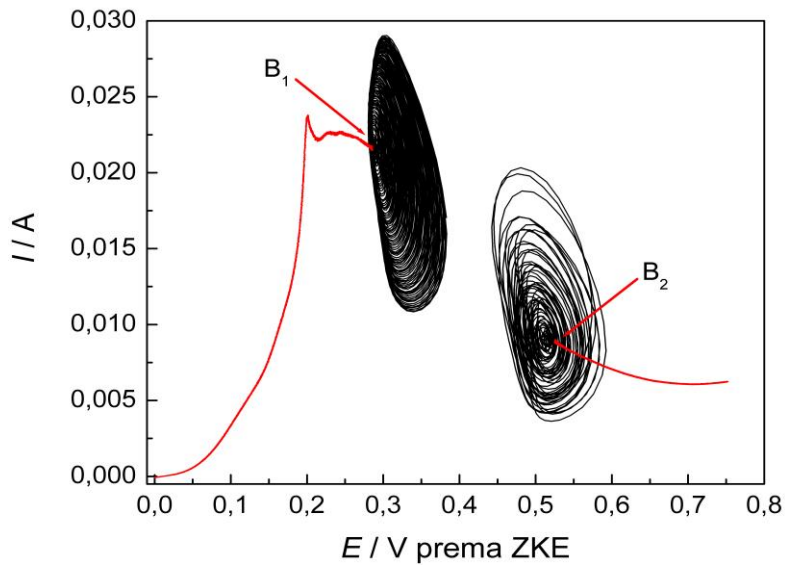


Slika 3.37. *Detalj I-E polarizacione krive 1 Cu/1M CF₃COOH sistema u oblasti linearne zavisnosti struje od potencijala, preuzet sa slike 3.36.*

Trend eksponencijalnog rasta struje sa porastom potencijala uočava se na $I-E$ polarizacionoj krivi 2, u intervalu od 0,000 V do 0,200 V (*Tafelova oblast*). Pojava strujnog pika se uočava na obe $I-E$ polarizacione krive. Maksimum strujnog pika, u slučaju $I-E$ polarizacione krive 1, se nalazi na $E_{1P} = 0,598$ V; dok je maksimum, na $I-E$ polarizacionoj krivi 2 lociran na $E_{2P} = 0,230$ V. Struja oba maksimuma ima približno istu vrednost, $I_P = 0,023$ A. Razlika potencijala maksimuma strujnih pikova iznosi $\Delta E_{P1 \rightarrow 2} = 0,368$ V. Činjenica da su struje maksimuma oba strujna pika približno iste, dozvoljava mogućnost izračunavanja vrednosti otpora za koju je izvršena IR kompenzacija (R_{komp}), gde važi da je $R_{komp} = \Delta E_{P1 \rightarrow 2} / I_P = 0,368 / 0,023 = 16 \Omega$. Dobijena vrednost za R_{komp} je identična vrednosti izmerenog omskog otpora elektrolita, $R_{\Omega} = 16 \Omega$. Na osnovu datog, indirektno je potvrđeno da je ovaj deo $I-E$ polarizaciona kriva 2, snimljena u uslovima potpune kompenzacije IR pada.

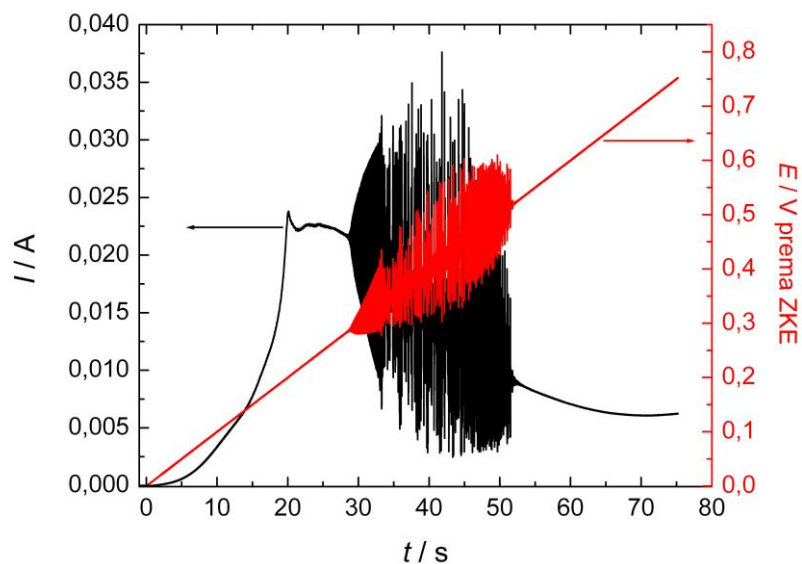
Dobijena $I-E$ polarizaciona kriva 2, po svom obliku je krajnje atipična. U intervalu potencijala od 0,000V do 0,286 V, polarizaciona kriva je neprekidna. U ovoj oblasti ispitivan sistem prolazi kroz niz stabilnih stacionarnih stanja (oblast SSS1). Data oblast se deli na oblast aktivnog rastvaranja elektrode, u intervalu od 0,000 V do 0,200 V, i oblasti koju karakteriše formiranje strujnog pika (od 0,200 V do 0,286 V). Na potencijalima višim od 0,286 V, $I-E$ polarizaciona kriva menja svoj karakter, i iz monotonog oblika prelazi u oblik izuzetne složene oscilatornosti. Stacionarna stanja sistema, na potencijalima višim od 0,286 V, postaju nestabilna. Ovo ukazuje da dati potencijal predstavlja bifurkacioni potencijal (E_{BIF1}). U oblasti potencijala između 0,286 V i 0,517 V, sistem ispoljava dinamičke nestabilnosti koje su okarakterisane kompleksnom $I-E$ karakteristikom. Na potencijalima koji su viši od 0,517 V, sistem napušta oscilatornu oblast i ulazi u oblast granične struje. Vrednost granične struje, na obe polarizacione krive prikazane na slici 3.36, je približno ista i iznosi oko 6,2 mA.

Na slici 3.38, prikazano je ponašanje $I-E$ karakteristike u oblastima SSS1 i SSS2, kao i u oblastima složenog odgovora sistema, ali samo u neposrednoj blizini bifurkacionih potencijala. Zapaža se da $I-E$ karakteristika polarizacione krive neposredno posle E_{BIF1} i neposredno pre E_{BIF2} pokazuje trend dinamičke evolucije sistema po graničnom krugu [2].



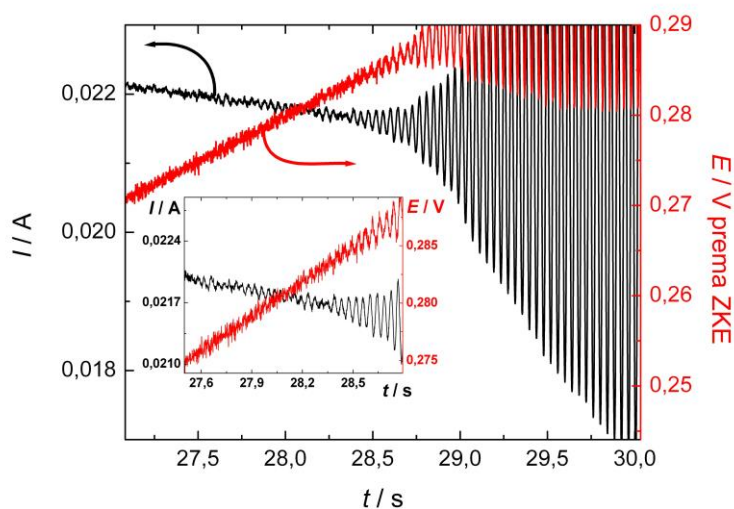
Slika 3.38. Ciklično ponašanje struje i potencijala u visini bifurkacionih tačaka.

Uzrok pojava kompleksne $I-E$ karakteristike se može jasnije sagledati kada se vrednosti struje i potencijala, sa date polarizacione krive 2, slika 3.36, prikažu kao funkcija vremena, slika 3.39. Pojava simultane oscilatorne evolucije struje i potencijala zapaža se u određenoj oblasti potencijala. Ispostavlja se da je složenost $I-E$ polarizacione krive 2 posledica sprežanja simultane oscilatorne evolucije struje i potencijala.

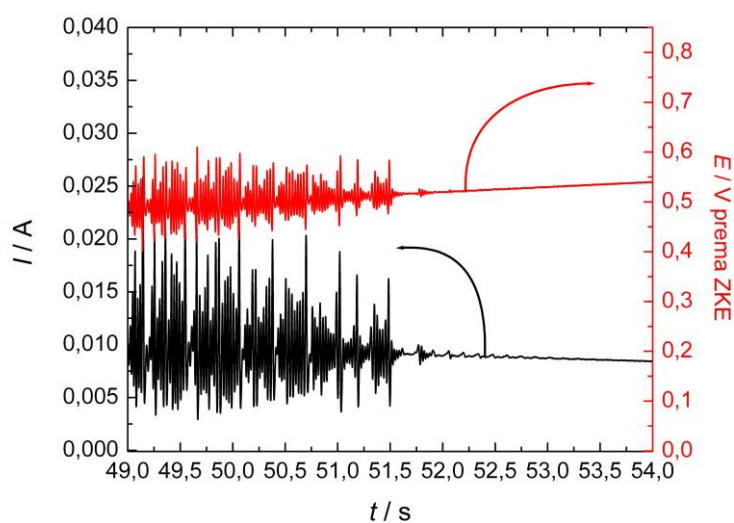


Slika 3.39. Istovremni prikaz struje i elektrodnog potencijala, krive 2 sa slike 3.36.

Uvećan prikaz slike 3.39 u oblasti prve bifurkacione tačke ($E_{BIF1} = 0,286 \text{ V}$), dat je na slici 3.40. Može se uočiti da generisanje strujnih oscilacija i oscilacija potencijala započinje praktično istovremeno. Ako se na isti način prikaže oblast druge bifurkacione tačke ($E_{BIF1} = 0,517 \text{ V}$), može se doći do sličnog zaključka, a to je da se "gašenje" strujnih oscilacija i oscilacija potencijala takođe dešava istovremeno, slika 3.41. Očigledno je da strujno-prekidna metode uzrokuje kompleksnu uzročno-posledičnu vezu između ove dve promenljive.

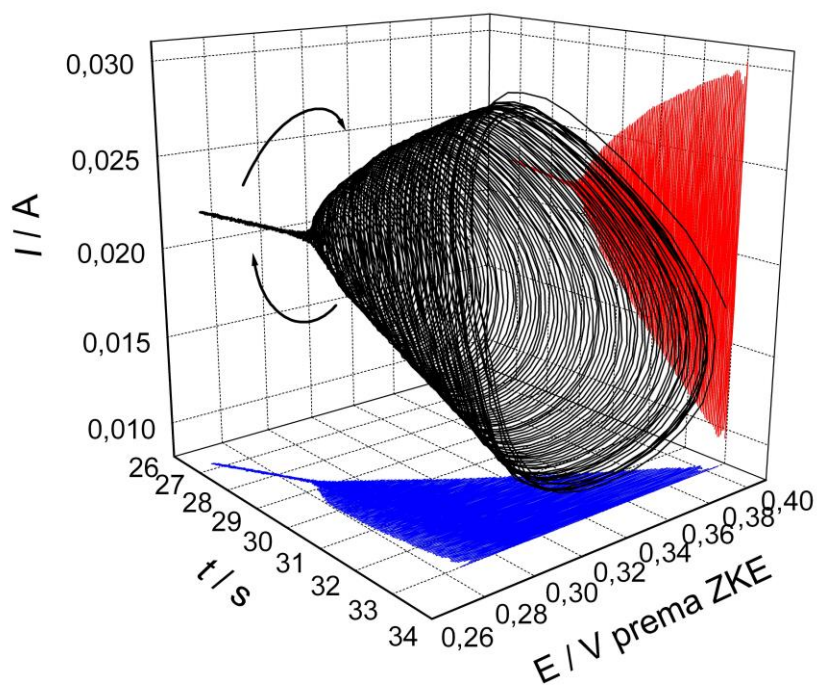


Slika 3.40. Detalj slike 3.39 u oblasti prve bifurkacione tačke.



Slika 3.41. Detalj slike 3.39 u oblasti druge bifurkacione tačke.

Ako se uzme da je vremenski tok eksperimenta jedina konstanta pri snimanju I - E polarizacione krive, onda simultana evolucija obe veličine (jačine struje i elektrodnog potencijala) u neposrednoj blizini prve bifurkacione tačke gradi 3D fazni prostor unutar kojeg se zapaža da Cu|1M CF₃COOH sistem evoluirao po nizu graničnih krugova, slika 3.42. Uočena pojava upućuje na Hopfov tip bifurkacija pri prelazu SSS1→OsS.



Slika 3.42. 3D ilustracija oscilatorne zavisnosti struje i potencijala kao funkcija vremena.

4. Zaključak

Anodno rastvaranje bakarne elektrode u 1M CF_3COOH je praćeno primenom voltametrijе sa linearnom promenom potencijala. Pojava strujnih oscilacija u određenoj oblasti potencijala (tzv. oscilatorna oblast) na struja-potencijal polarizacionoj krivi, ukazuje da se elektrohemijski sistem $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ može okarakterisati kao *strujni elektrohemijski oscilator*. Posmatrano sa aspekta hemijskog sastava, $\text{Cu}|1\text{M CF}_3\text{COOH}$ oscilator je potpuno nov elektrohemijski oscilator. Gledano u odnosu na dominantan proces, ispitivani oscilator pripada grupi *anodnih oscilatora*; sa aspekta položaja oscilatorne oblasti dati oscilator pripada grupi *N-NDR oscilatora*.

Ustanovljeno je da se oblast oscilatornih stanja sistema (oblast OsS) nalazi između dve oblasti stabilnih stacionarnih stanja. Oblast SSS1 se nalazi na nižim vrednostima potencijala u odnosu na oblast OsS, dok se oblast SSS2 nalazi na višim vrednostima. Primenom ciklične voltametrijе je pokazano da histerezis izostaje na prelazu $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$, dok je na prelazu $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$ histerezis evidentan. Bifurkacionom analizom je ustanovljeno da se *superkritična Hopfova bifurkacija* nalazi na prelazu $\text{SSS1} \leftrightarrow \text{OsS}$, dok se *homoklinična bifurkacija* nalazi na prelazu $\text{OsS} \leftrightarrow \text{SSS2}$.

Primenom *Tafelove analize* zaključeno je da u oblasti polarizacije koja je determinisana kinetikom rastvaranja bakarne elektrode, dolazi do jedno-elektronskog prenosa naelektrisanja. Rendgeno-difrakciona analiza nije ukazala na prisustvo oksida bakra (CuO i Cu_2O) u pasivnom sloju kada je elektroda bila izložena potencijalima unutar oscilatorne oblasti. Dobijena difrakciona refleksija na $2\theta = 7,95^\circ$, koja nije indeksirana, navodi na zaključak da u sastav pasivnog sloja ulazi faza koja ima veliku elementarnu ćeliju, najverovatnije so u čijem sastavu se mogu naći kupro i/ili kupri joni kao i trifluoroacetatni joni. Na osnovu dobijene mikro-porozne strukture površine bakarne elektrode koja je bila izložena elektrodnim potencijalima unutar oscilatorne oblasti, zaključeno je da u datoj oblasti potencijala elektroda podleže tačkastoj (piting) koroziji. S obzirom da mikro-porozna struktura nije uočena kada je elektroda bila polarizovana u oblastima stabilnih stacionarnih stanja, zaključeno je da postoji korelaciona veza između strujnih oscilacija i mikro-porozne strukture površine elektrode.

Analizom uticaja temperature elektrolitičke ćelije na oscilatornu oblast Cu|1M CF₃COOH sistema, ustanovljeno je da se strujne oscilacije javljaju u širokom temperaturskom intervalu 5-52 °C, kao i da na 55 °C strujne oscilacije izostaju. Na osnovu poređenja prividnih energija aktivacije procese koji karakterišu pojedine oblasti struja-potencijal polarizacione krive Cu|1M CF₃COOH sistema (uključujući i oscilatornu oblast), zaključeno je da pojava strujnih oscilacija predstavlja rezultat složenog sprezanja kinetika procesa rastvaranja elektrode čiju brzinu određuje migracija jonskih vrsta, i kinetike složenog procesa rastvaranja/formiranja pasivnog sloja.

Na osnovu karakterističnog izgleda Nikvistovog dijagrama, dobijenog primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije, potvrđeno je da se bifurkacija Hopfovog tipa nalazi na prelazu SSS1↔OsS.

Praćenjem uticaja spoljašnjeg otpora koji je pridodat električnom kolu ispitivanog sistema, ustanovljeno je da povećanjem vrednosti spoljnog otpora dolazi do pomeranja oscilatorne oblasti ka višim vrednostima potencijala. Zapaženo je da se obe vrednosti bifurkacionih potencijala linearno povećavaju sa povećanjem vrednosti spoljašnjeg otpora. Nađeno je da dolazi do sužavanja oscilatorne oblasti sa povećanjem spoljnog otpora, kao i pojave bistabilnosti sistema.

Pri ispitivanju uticaja strujno-prekidne kompenzacione metode omskog pada potencijala kroz elektrolit dobijena je struja-potencijal polarizaciona kriva Cu|1M CF₃COOH sistema koja prikazuje dinamiku evolucije sistema po graničnim krugovima. Ustanovljeno je da složenost *I-E* karakteristike predstavlja rezultat sprezanja simultane oscilatorne evolucije jačine struje i elektrodnog potencijala. Na osnovu uticaja strujno-prekidne kompenzacione metode omskog pada potencijala na izgled struja-potencijal polarizacione krive, zaključeno je da navedena kompenzaciona metoda, kao perturbaciona metoda, pruža mogućnosti ispitivanja stabilnosti elektrohemijskih sistema.

5. Literatura

- [1] D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern thermodynamics – from heat engines to dissipative structures*. John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, 1998.
- [2] Lj.Kolar-Anić, Ž. Čupić, V. Vukojević, S. Anić, *Dinamika nelinearnih procesa*. Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, I izdanje, Beograd, 2011.
- [3] K. Krischer, *Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems*, in *Modern aspects of electrochemistry No. 32*, Editori: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [4] M. Orlik, *Self-organization in electrochemical systems I: General principles of self-organization. Temporal instabilities*. 1st Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [5] I.Z. Kiss, T. Nagay, V. Gáspár, *Dynamical instabilities in electrochemical proceses*, in *Solid state electrochemistry II: Electrodes, interface and ceramic membranes*, Editor: V.V. Kharton, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA, 69469 Weinheim, Germany, 2011.
- [6] M.T.M. Koper, *Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems*, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 92 (Editori: I. Prigogine, S.A. Rice), John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [7] S. Malkhandi, *Nonlinear phenomena during bulk CO electrooxidation on Pt electrodes*, PhD thesis, Fakultät für Physik, Technische Universität München, 2008.
- [8] G.M. Whitesides, B. Grzybowski, Self-assembly at all scales, *Science* 295 (2002) 2418-2421.
- [9] D. Minić, *Primenjena elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, II izdanje, Beograd, 2010.
- [10] S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, III izdanje, Beograd, 2008.
- [11] H. Varela, *Spatiotemporal pattern formation during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum* (Doctoral Dissertation). Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, Freien Universität Berlin.

- [12] S. Malkhandi, *Nonlinear phenomena during bulk CO electrooxidation on Pt electrodes*. Fakultät für Physik, Technische Universität München, Ph.D. Dissertation, 2008.
- [13] F. Plenge, *Theory of electrochemical pattern formation under global coupling*, Fakultät II – Mathematika und Naturwissenschaften, Technische Universität München, Ph.D. Dissertation, 2003.
- [14] K. Krischer, *Nonlinear dynamics in electrochemical systems*, in *Advances in electrochemical science and engineering*, Vol. 8 (Eds. R.C. Alkire and D.M. Kolb), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [15] J.L. Hudson, T.T. Tsotsis, Electrochemical reaction dynamics: a review. *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 1493-1572.
- [16] M.T.M. Koper, Non-linear phenomena in electrochemical systems. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (1998) 1369-1378.
- [17] P. Strasser, M. Eiswirth, M.T.M Koper, Mechanistic classification of electrochemical oscillators – an operational experimental strategy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478 (1999) 50-66.
- [18] A.G. Cioffi, R. Scott Martin, I.Z. Kiss, Electrochemical oscillations of nickel electrodisolution in an epoxy-based microchip flow cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659 (2011) 92-100.
- [19] J. Feng, Q. Gao, L. Xu, J. Wang, Nonlinear phenomena in the electrochemical oxidation of sulfide. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 1471-1476.
- [20] X. Li, X. Du, Z. Wang, X. Hao, G. Guan, H. Zhang, A. Abuliti, G. Ma, Electroactive NiHCF/PANI hybrid film preparation by pulse potentiostatic method and its performance for H₂O₂ detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 717-718 (2014) 69-77.
- [21] I.Z. Kiss, Z. Kázas, V. Gáspár, Scaling relationship for oscillating electrochemical systems: dependence of phase diagram on electrode size and rotation rate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 7669-7677.
- [22] R. Tamamushi, An Electrochemical Oscillator – an electrochemical system which generates undamped electric oscillation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 11 (1966) 65-68.

- [23] R. Tamamushi, K. Matsuda, Experimental studies of negative resistance of galvanic cells and the undamped electric oscillations generated by electrochemical oscillator. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 12 (1966) 436-442.
- [24] R. De Levie, On the electrochemical oscillator. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 25 (1970) 257-273.
- [25] M.T.M. Koper, J.H. Sluyters, Electrochemical oscillators: an experimental study of the indium/thiocyanate oscillator. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 303 (1991) 65-72.
- [26] M.T.M. Koper, J.H. Sluyters, Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 303 (1991) 73-94.
- [27] M.T.M. Koper, J.H. Sluyters, On the mathematical unification of a class of electrochemical oscillations and their design procedures. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 352 (1993) 51-64.
- [28] D. Sazou, M. Pagitsas, Experimental bifurcation analysis of the cobalt/phosphoric acid electrochemical oscillator. *Electrochimica Acta* 40 (1995) 755-766.
- [29] N. Mazouz, K. Krischer, G. Flätgen, G. Ertl, Synchronization and pattern formation in electrochemical oscillators: Model calculations. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 2403-2410.
- [30] M. Rudolph, M. Hromadova, R. De Levie, Demystifying an electrochemical oscillator. *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 4405-4410.
- [31] I.Z. Kiss, W. Wang, J.L. Hudson, Experiments on array of globally coupled periodic electrochemical oscillators, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 11433-11444.
- [32] I.Z. Kiss, Z. Kázas, V. Gáspár, Experimental strategy for characterization of essential dynamical variables in oscillatory systems: Effect of double-layer capacitance on the stability of electrochemical oscillators. *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 9521-9527.

- [33] I.Z. Kiss, L.N. Pelster, M. Wickramasinghe, G.S. Yablonsky, Frequency of negative differential resistance electrochemical oscillators: theory and experiments. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 5720-5728.
- [34] A. Karantonis, M. Pagitsas, D. Sazou, Dynamical response of the sinusoidally perturbed electrodisolution/passivation of iron in sulfuric acid solutions: Entrainment, spike generation, and quasiperiodicity. *Chaos* 3 (1993) 243-255.
- [35] F. Bertheir, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Study of the forced Ni/1 M H₂SO₄ oscillator. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 572 (2004) 267-281.
- [36] T.G.J. van Venrooij, M.T.M Koper, Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode. *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1689-1696.
- [37] T.J. Schmidt, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, Jr., Oscillatory behavior in the electrochemical oxidation of formic acid on Pt(100): rotation and temperature effects. *Journal of Electroanalytic Chemistry* 500 (2001) 36-43.
- [38] L. Li, C. Wang, S. Chen, Investigation into designed current oscillations during anodic dissolution of Al in NaCl+NaNO₂ solutions. *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1655-1662.
- [39] J. Wojtowicz, Oscillatory behaviour in electrochemical systems. In Modern aspects of electrochemistry Vol. 10, No. 8, editors: J. O`M. Bokris, B.E. Conway. Springer US, ISBN: 978-1-4615-7442-21972, str. 47-120.
- [40] D. Sazou, M. Pagitsas, Current oscillations associated with pitting corrosion processes induced by iodide ions on the partially passive cobalt surface polarized in sulphuric acid solutions. *Electrochimica Acta* 38 (1993) 835-845.
- [41] F.N. Albahadily, M. Schell, Observation of several different temporal patterns in the oxidation of formic acid at a rotating platinum-disk electrode in an acidic medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 308 (1991) 151-173.
- [42] N. Markovic, P.N. Ross, Jr, Oscillatory behavior in the electrochemical oxidation of formic acid on Pt(100). *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 9771-9778
- [43] B.E. Kumara Swamy, C. Vannoy, J. Maye, F. Kamali, D. Huynh, B. Britt Little II, M. Schell, Potential oscillations in formic acid oxidation in electrolyte

- mixtures: Efficiency and stability. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 625 (2009) 69-74.
- [44] N. Perini, E. Sitta, A.C.D. Angelo, H. Varela, Electrocatalytic activity under oscillatory regime: The electro-oxidation of formic acid on ordered Pt₃Sn intermetallic phase. *Catalysis Communications* 30 (2013) 23-26.
- [45] N. Perini, B.C. Batista, A.C.D. Angelo, I.R. Epstein, H. Varela, Long-lasting oscillations in the electro-oxidation of formic acid on PtSn intermetallic surface. *ChemPhysChem* 15 (2014) 1753-1760.
- [46] H. Okamoto, N. Tanaka, M. Naito, Chaotic and periodic potential oscillations in formaldehyde oxidation. *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 7343-7352.
- [47] M. Kikuchi, Y. Mukoyama, H. Okamoto, Chloride ion influencing potential oscillation generated by formaldehyde oxidation. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7817-7824.
- [48] J. Lee, C. Eickes, M. Eiswirth, G. Ertl, Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2297-2301.
- [49] S. Chen, M. Schell, Bistability and excitability in the electrochemical oxidation of ethanol. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4773-4780.
- [50] C.P. Oliveira, N.V. Lussari, E. Sitta, H. Varela, Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. *Electrochimica Acta* 85 (2012) 674-679.
- [51] H. Varela, K. Krischer, Nonlinear phenomena during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum electrodes. *Catalysis Today* 70 (2001) 411-425.
- [52] B.E. Conway, D.M. Novak, Oscillatory kinetics in electrochemical oxidation of hydrogen in an almost anhydrous solvent. *Journal of Physical Chemistry* 81 (1977) 1459-1468.
- [53] E. Ramirez-Alvarez, R. Rico-Martinez, K. Krischer, Self-organized reactivity patterns during the oxidation of H₂-CO mixture on a rotating Pr ring-electrode. *Electrochimica Acta* 112 (2013) 894-898.
- [54] P.P. Lopes, E.A. Ticianelli, H. Varela, Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 84-89.

- [55] J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, Observed electrochemical oscillations during the oxidation of aqueous sulfur dioxide on a sulfur modified platinum electrode. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4224-4230.
- [56] W. Bi, Y. He, M.F. Cabral, H. Varela, J. Yang, R. Jiang, Q. Gao, Oscillatory electro-oxidation of thiosulfate on gold. *Electrochimica Acta* 133 (2014) 308-315.
- [57] M.T.M. Koper, P. Gaspard, J.H. Sluyters, Mixed-mode oscillations and incomplete homoclinic scenarios to a saddle focus in the indium/thiocyanate electrochemical oscillator. *Journal of Chemical Physics* 97 (1992) 8250-8260.
- [58] M.T.M. Koper, P. Gaspard, Mixed-mode and chaotic oscillations in a simple model of an electrochemical oscillator. *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 4945-4947.
- [59] M.T.M. Koper, P. Gaspard, The modeling of mixed-mode and chaotic oscillations in electrochemical systems. *Journal of Chemical Physics* 96 (1992) 7797-7813.
- [60] S. Štrbac, R.R. Adžić, Oscillatory phenomena in oxygen and hydrogen peroxide reduction on the Au(100) electrode surface in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 337 (1992) 355-364.
- [61] T.G.J. van Venrooij, M.T.M. Koper, Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode. *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1689-1696.
- [62] M.T.M. Koper, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, Oscillatory behavior of the H₂O₂ reduction at GaAs semiconductor electrodes. *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 7337-7341.
- [63] M. G. Th. Fechner, Über umkehrungen der polarität in der einfachen Kette. *Schweiggers Journal für Chemie und Physik* 53 (1828) 129–151.
- [64] D. Sazau, M. Pagitsas, Non-linear dynamics of passivity breakdown of iron in acid solution. *Chaos, Soliton and Fractals* 17 (2003) 505-522.
- [65] D. Sazau, M. Pagitsas, On the onset of current oscillations at the limiting current region emerged during iron electrodisolution in sulfuric acid solutions. *Electrochimica acta* 51 (2006) 6281-6296.

- [66] D. Sazau, A. Diamantopoulou, M. Pagitsas, Chemical perturbation of the passive-active transition state of Fe in a sulfuric acid solution by adding halide ions. Current oscillations and stability of the iron oxide film. *Electrochimica acta* 45 (2000) 2753-2769.
- [67] D. Sazau, A. Diamantopoulou, M. Pagitsas, Distinction between general and pitting corrosion based on the nonlinear dynamics response of passive iron surface perturbed chemically by halides. *Electrochemistry Communications* 3 (2003) 330-335.
- [68] N. Cui, S. Zhao, C. Wang, S. Chen, A study of current oscillations of iron in nitric acid solutions. *Journal of Serbian Chemical Society* 66 (2001) 563-569.
- [69] D. Sazou, Current oscillations and mass-transport control during electrodisolution of iron in phosphoric acid solutions. *Electrochimica Acta* 42 (1997) 627-637.
- [70] D. Sazou, M. Pagitsas, Bifurcation to limiting cycle oscillations induced by the ohmic potential drop during the anodic polarization of iron in 14.8 M H₃PO₄. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 451 (1998) 77-87.
- [71] H. Cu, S. Chen, S. Zhao C. Wang, Current oscillations of iron in *p*-toluensulfonic acid. *Journal of Serbian Chemical Society* 66 (2001) 881-886.
- [72] H.P.Lee, K. Nobe, A.J. Pearlstein, Film formation and current oscillations in the electrodisolution of Cu in acidic chloride media. I. Experimental studies. *Journal of Electrochemical Society* 132 (1985) 1031-1037.
- [73] A.J. Pearlstein, H.P.Lee, K. Nobe, Film formation and current oscillations in the electrodisolution of Cu in acidic chloride media. II. Mathematical model. *Journal of Electrochemical Society* 132 (1985) 2159-2165.
- [74] M.R. Bassett, J.L. Hudson, The oscillatory electrodisolution of copper in acidic chloride solution. I. 0.1 M Chloride. *Journal of Electrochemical Society* 137 (1990) 922-932.
- [75] M.R. Bassett, J.L. Hudson, The oscillatory electrodisolution of copper in acidic chloride solution. II. 0.3 and 0.5 M Chloride. *Journal of Electrochemical Society* 137 (1990) 1815-1826.

- [76] M. Itagaki, T. Mori, K. Watanabe, Channel flow double electrode study on electrochemical oscillation during copper dissolution in acidic chloride solutions. *Corrosion Science* 41 (1999) 1955-1970.
- [77] E. Cazares-Ibáñez, G.A. Vázquez-Coutiño, E. Garcia-Ochao, Application of recurrence plots as a new tool in the analysis of electrochemical oscillations of copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 17-33.
- [78] Q. Cui, H.D. Dewald, Current oscillations during copper electrodisolution under solution sparging in acidic NaCl solutions. *Microchimica Journal* 86 (2007) 80-88.
- [79] F.N. Albahadily, M. Schell, An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid. *Journal of Chemical Physics* 88 (1988) 4312-4319.
- [80] F.N. Albahadily, J. Ringland, M. Schell, Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. I. A farey sequence which does not occur on a torus. *Journal of Chemical Physics* 90 (1989) 813-821.
- [81] M. Schell, F.N. Albahadily, Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. II. A periodic-chaotic sequence. *Journal of Chemical Physics* 90 (1989) 822-828.
- [82] I.Z. Kiss, V. Gáspár, L. Nyikos, P. Paramananda, Controlig electrochemical chaos in the copper-phosphoric acid system. *Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997) 8668-8674.
- [83] I.Z. Kiss, V. Gáspár, L. Nyikos, Stability analysis of the oscillatory electrodisolution of copper with impedance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 909-914.
- [84] H.D. Dewald, P. Parmananda, R.W. Rollins, Periodic current oscillations in the anodic dissolution of copper in acetate buffer. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 306 (1991) 297-300.
- [85] H.D. Dewald, P. Parmananda, R.W. Rollins, Periodic and chaotic oscillations at a copper electrode in an acetate electrolte. *Journal of Electrochemical Society*. 140 (1993) 1969-1973.

- [86] P. Parmananda, H.D. Dewald, R.W. Rollins, Mixed-mode oscillations in the electrodisolution of copper in acetic acid/acetate buffer. *Electrochimica Acta* 39 (1994) 917-920.
- [87] L. Li, S. Chen, H. Wu, H. Cui, Chaotic, mixed-mode and periodic oscillations during electro-oxidation of copper in trichloroacetic acid. *Journal of Serbian Chemical Society* 69 (2004) 33-42.
- [88] N. Potkonjak, Lj. Kolar-Anić, T. Potkonjak, S.N. Blagojević, S. Anić, Oscillatory phenomena during anodic copper electrodisolution in trifluoroacetic acid solution. *Materials Science Forum* 518 (2006) 301-306.
- [89] N.I. Potkonjak, T.N. Potkonjak, S.N. Blagojević, B. Dudić, D.V. Randjelović, Current oscillations during the anodic dissolution of copper in trifluoroacetic acid. *Corrosion Science* 52 (2010) 1618-1624.
- [90] A. Karantonis, E. Boubos, D. Koutsaftis, Electrochemical resonance: Frequency response analysis of the electrodisolution of copper in trifluoroacetic acid close to dynamic instabilities. *Chemical Physics Letters* 490 (2010) 69-71.
- [91] N.I. Potkonjak, Z. Nikolić, S.R. Anić, D.M. Minić, Electrochemical oscillations during copper electrodisolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method. *Corrosion Science* 83 (2014) 355-358.
- [92] O. Lev, A. Wolffberg, M. Sheintuch, L.M. Pismen, Bifurcations to periodic and chaotic motions in anodic nickel dissolution. *Chemical Engineering Science* 43 (1988) 1339-1353.
- [93] O. Lev, A. Wolffberg, L.M. Pismen, M. Sheintuch, The structure of complex behavior in anodic nickel dissolution. *Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 1661-1666.
- [94] M.T.M. Koper, B.D. Aguda, Experimental demonstration of delay and memory effect in the bifurcations of nickel electrodisolution. *Physical Review E* 54 (1996) 960-963.
- [95] D. Sazou, M. Pagitsas, Study of relaxation current oscillations observed during the transition from the active to the passive state of a cobalt electrode in phosphoric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 323 (1992) 247-260.

- [96] M. Pagitsas, D. Sazou, Effect of the ohmic potential drop on the onset of current oscillations at the transition between active and passive states of a cobalt electrode in phosphoric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 334 (1992) 81-101.
- [97] M. Pagitsas, D. Sazou, The effect of a sinusoidal potential perturbation on the active-passive transition region of cobalt in a phosphoric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 386 (1995) 89-99.
- [98] D. Sazou, M. Pagitsas, G. Kokkinidis, Current oscillations during electrodisolution of a cobalt electrode induced by the presence of nitrate ions in sulphuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 289 (1990) 217-235.
- [99] W. Lou, K. Ogura, Current oscillations observed on a stainless steel electrode in sulfuric acid solutions with and without chromic acid. *Electrochimica acta* 40 (1995) 667-672.
- [100] K. Ogura, W. Lou, M. Nakayama, T. Fukume, Potential oscillations of a stainless steel electrode during galvanostatic polarization in a mixed solution of sulfuric and chromic acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 441 (1998) 191-195.
- [101] V. Alonyo, A. Darchen, E. Le Fur, J.Y. Pivan, Electrochemical behaviour of vanadium anode in phosphoric acid and phosphate solutions. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1990-1995.
- [102] M.T. Gorzkowski, A. Weslowska, R. Jurczakowski, P. Ślepski, K. Darowicki, M. Orlik, Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media – part I. Experiment. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011) 2311-2320.
- [103] M.T. Gorzkowski, M. Orlik, Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media – part II. The model. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011) 2321-2330.
- [104] L. Li, S.-H. Chen, X.-G. Yang, C. Wang, W.-J. Guo, Pitting corrosion induced current oscillations during electrodisolution of Al in HClO₄ solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 41-49.

- [105] M.T.M. Koper, The theory of electrochemical instabilities. *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1771-1778.
- [106] M.T.M Koper, J.H. Sluyters, A mathematical model for current oscillations at the active-passive transition in metal electrodisolution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 347 (1993) 31-48.
- [107] M. Urvölgyl, V. Gáspár, T. Nagy, I.Z. Kiss, Quantitative dynamical relationships for the effect of rotation rate on frequency and waveform of electrochemical oscillations. *Chemical Engineering Science* 83 (2012) 56-65.
- [108] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, second edition, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 233 Spring Street, New York, 2000
- [109] Y. Liu, H. Pan, M. Gao, R. Li, X. Sun, Y. Lei, Investigation on the characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x= 0.00-0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries. PartII: Electrochemical performances. *Journal of Alloys and Compounds* 388 (2005) 109-117.
- [110] M. Eiswirth, A. Freund, J. Ross, Mechanistic classification of chemical oscillators and the role of species. *Advances in Chemical Physics* Vol. 80, Editori : I. Prigogine, S.A. Rice, John Wiley & Sons Inc, 1991
- [111] G. Schmitz, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, T. Grozdić, V. Vukojević, Complex and chaotic oscillations in a model for the catalytic hydrogen peroxide decomposition under open reactor conditions. *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 10361-10368.
- [112] Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, G. Schmitz, S. Anić, Improvement of the stoichiometric network analysis for determination of instability conditions of complex nonlinear reaction systems. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 3718-3728.
- [113] I.R. Epstein, J.A. Pojman, *An introduction to nonlinear chemical dynamics; oscillations, waves, patterns, and chaos*. Oxford University Press, New York, Oxford, 1998.
- [114] M.G. Slin'ko, M.M. Slin'ko, Self-oscillations of heterogeneous catalysis reaction rates. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 17 (1978) 119-153.

- [115] A. Goldbeter, *Biochemical oscillations and cellular rhythms*, Camprige University Press, Cambridge CB2 1RP, 1997.
- [116] S. Malkahandi, A. Bonnefont, K. Krischer, Strictly potentiostatic current oscillations during bulk CO electro-oxidation on platinum in the presence of inhibiting anions. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 710-716.
- [117] L. Organ, I.Z. Kiss, J.L. Hudson, Bursting oscillations during metal electrodisolution: experiments and mode. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6648-6659.
- [118] Y. Jia, I.Z. Kiss, Spontaneously synchronized electrochemical micro-oscillators with nickel electrodisolution. *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 19290-19299.
- [119] M. Wickramasinghe, I.Z. Kiss, Effect of temperature on precision chaotic oscillations in nickel electrodisolution. *Chaos* 20 (2010) 023125.
- [120] D. Sazou, M. Pavlidou, A. Diamantopoulou, M. Pagitsas, *Oscillatory Phenomena as a Probe to Study Pitting Corrosion of Iron in Halide-Containing Sulfuric Acid Solutions*, In Pitting Corrosion, Prof. Nasr Bensalah (Ed.), ISBN: 978-953-51-0275-5, InTech, DOI: 10.5772/34202 2012. <http://www.intechopen.com/books/pitting-corrosion/oscillatory-phenomena-as-a-probe-to-study-pitting-corrosion-of-iron-in-halide-containing-sulfuric-ac>.
- [121] S.E. López, J. Salazar, Trifluoroacetic acid: uses and recent application in organic synthesis. *Journal of Fluorine Chemistry* 156 (2013) 73-100.
- [122] Trifluoroacetic acid, materials and cinstruction, http://www.halocarbon.com/halocarbon_media/Trifluoroaceticacid_120.pdf.
- [123] F. Alber Cotton, E.V. Dikarev, M.A. Petrukhina, Sytheses and crystal structures of unligated copper (I) and copper (II) trifluoroacetates. *Inorganic Chemistry* 39 (2000) 6072-6079.
- [124] N.A. Lange, *Lange's Handbook of chemistry*, Editor J.A. Dean, McGraw-Hill Book Company, 12th edition, 1972.
- [125] M. Pagitsas, D. Sazou, Current oscillations induced by chlorides during the passive-active transition of iron in a sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471 (1999) 132-145.

- [126] M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou, General and pitting corrosion deduced from current oscillations in the passive-active transition state of the Fe|H₂SO₄ electrochemical system. *Electrochimica acta* 47 (2002) 4163-4179.
- [127] M. Pagitsas, M. Pavlidou, S. Papadopoulou, D. Sazou, Chlorate induced pitting corrosion of iron in sulfuric acid solutions: An analysis based on current oscillations and a point defect model. *Chemical Physics Letters* 434 (2007) 63-67.
- [128] D. Sazou, M. Pavlido, M. Pagitsas, Potential oscillations 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 675 (2012) 54-67.
- [129] H. Dumont, S.Y. Qian, B.E. Conway, Dissolution and passivation processes in the corrosion of copper and nickel in KF.2HF at 85 °C. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 267-279.
- [130] G. Faira, G. Fiori, D. Salvadore, Copper behaviour in acid and alkaline brines-I Kinetics of anodic dissolution in 0.5M NaCl and free-corrosion rates in the presence of oxygen. *Corrosion Science* 15 (1975) 383-392.
- [131] A. Moreau, Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorurees acides – I. System Cu-CuCl₂⁻. *Electrochimica Acta* 26 (1981) 497-504.
- [132] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review. *Corrosion Science* 46 (2004) 109-135.
- [133] B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen, Real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1373-1376.
- [134] V.B. Singh, R.N. Singh, Corrosion and inhibition studies of copper in aqueous solutions of formic acid and acetic acid. *Corrosion Science* 37 (1995) 1399-1410.
- [135] A. Despić, D. Dražić, O. Tatić-Janjić, *Osnovi elektrohemije*, Tehnološko-metalirški fakultet, Univerziteta u Beograd, Naučna knjiga, Beograd 1970.

- [136] Q.Song, W. Liu, C.D. Bohn, R. N. Harper, E. Sivaniah, S.A. Scottc, J.S. Dennis, A high performance oxygen storage material for chemical looping processes with CO₂ capture, *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 288-298.
- [137] E.D. Eanes, Low-angle X-ray diffraction. *Journal od the Royal Microscopical Society* 83 (1964) 197-206.
- [138] S.K. Chatterjee, *X-ray diffraction: Its theory and applications*. Prentice-Hall of India Pvt.Ltd; 2nd edition, 2010.
- [139] D.R. Gabe, Electropolishing of copper and copper-based alloys in otrho-phosphoric acid. *Corrosion Science* 12 (1972) 113-120.
- [140] G.T. Burstain, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel. *Corrosion Science* 35 (1993) 57-62.
- [141] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel. *Corrosion Science* 36 (1994) 525-538.
- [142] G.T. Burstein, K. Sasaki, The birth of corrosion pits as stimulated by slurry erosion. *Corrosion Science* 42 (2000) 841-860.
- [143] R.C.V. Piatti, J.J. Podestá, A.J. Arvía, Characteristic of the periodic faradaic current oscillations of Zn/alkaline solution interfaces under potentiostatic conditions. *Electrochimica Acta* 25 (1980) 827-831.
- [144] R. Vidal, A.C. West, Copper electropolishing in concentrated phosphoric acid. I. Experimental findings. *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995) 2682-2689.
- [145] H. Nyquist, Regeneration theory. *The Bell System Technical Journal* 11 (1932) 126-147.

6. Prilozi

Prilog A. Objavljeni naučni radovi iz oblasti disertacije

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21=8):

- **N.I. Potkonjak**, T.N. Potkonjak, S.N. Blagojević, B. Dudić, D.V. Randjelović, Current oscillations during the anodic dissolution of copper in trifluoroacetic acid. *Corrosion Science* 52 (2010) 1618-1624.
- **N.I. Potkonjak**, Z. Nikolić, S.R. Anić, D.M. Minić, Electrochemical oscillations during copper electrodisolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method. *Corrosion Science* 83 (2014) 355-358.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23=3):

- **N. Potkonjak**, Lj. Kolar-Anić, T. Potkonjak, S.N. Blagojević, S. Anić, Oscillatory phenomena during anodic copper electrodisolution in trifluoroacetic acid solution. *Materials Science Forum* 518 (2006) 301-306.

Prilog B. Biografija kandidata

Magistar fizičko-hemijskih nauka, Nebojša Potkonjak rođen je 09. 01. 1971. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju.

Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisao je 1990/91 školske godine. godine, a diplomirao je 2001 godine, sa srednjom ocenom 8,39 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom radu.

Odmah po završetku studija, 2001. godine, kandidat se zapošljava u Institutu za javno zdravlje Srbije "Dr Milan Jovanović Batut". Vrlo brzo prelazi u Institut za opštu i fizičku hemiju, i 2002. godine upisuje poslediplomske magistarske studije na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu. Magistrirao je 2005. godine, odbranom magistarske teze pod naslovom: "Elektrohemijsko ispitivanje hidriranja legure $\text{LmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ ", pod mentorstvom prof dr Slavka Mentusa.

U svojoj dosadašnjoj karijeri, kandidat je objavio 15 radova u naučnim časopisima od međunarodnog značaja, od toga su tri naučna rada upravo proistekla kao rezultata rada na doktorskoj disertaciji. Takođe, kandidat je prezentovao 27 saopštenja na međunarodnim konferencijama, simpozijumima i kongresima.

Kao aktivan član strukovnih udruženja: International society of electrochemistry, American chemical society i Društva fizikohemičara Srbije kandidat doprinosi popularizaciji nauke.

Kandidat je trenutno zaposlen u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Univerziteta u Beogradu.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Небојша Поткоњак
број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Струјни електрохемијски осцилатор: бакар-трифлуоросирћетна киселина

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Небојша Поткоњак

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Струјни електрохемијски осцилатор: бакар-трифлуоросирћетна киселина

Ментор др Драгица Минић, редовни професор и др Слободан Анић, ванредни професор и научни саветник

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Струјни електрохемијски осцилатор: бакар-трифлуоросирћетна

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну

употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.