

УДК 541.135.4

Р.М.Гусейнов, Х.М.Махмудов, Р.А.Раджабов, З.Н.Бахмудкадиева, З.А.Зайнутдинова

ГРАНИЦА БЛОКИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД—ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ В ХРОНОАМПЕРО- И ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ ЗАРЯЖЕНИЯ

Методом операционного импеданса исследована кинетика процесса заряжения границы блокированный (инертный) электрод—твердый электролит в хроноамперометрическом (импульсном потенциостатическом) и хронопотенциометрическом (импульсном гальваностатическом) режимах в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов электрохимически активных частиц. В расчетах применяется диффузионная модель, предложенная Джекобсоном и Вестом, справедливая для относительно больших времен заряжения рассматриваемой границы.

Ключевые слова: твердый электролит, блокированный электрод, операционный импеданс, двойной электрический слой, эквивалентная электрическая схема.

ВВЕДЕНИЕ. Граница блокированный электрод—твердый электролит исследовалась нами и ранее в различных режимах заряжения: в гальванодинамическом и потенциодинамическом [1], в хроноамперометрическом и хронопотенциометрическом [2], а также в гальваногармоническом [3].

В работах [1–3] нами анализируется случай замедленной диффузии и адсорбции-десорбции одного сорта электрохимически активных частиц, а именно дефектов жесткой части решетки твердого электролита (например, ионов иода Γ в твердом электролите Ag_4RbI_5). Однако в твердых электролитах типа $\alpha\text{-AgI}$, Ag_3SI , Ag_4RbI_5 (то есть синтезированных на основе $\alpha\text{-AgI}$) в качестве электрохимически активных могут выступать два сорта частиц — как ионы Γ , так и молекулярный иод I_2 . Механизм аналогичных реакций рассмотрен в работе [4]. Ввиду важности этих электрохимических реакций при работе ионисторов на основе ТЭЛ в настоящей статье мы анализируем процесс заряжения ДЭС на границе блокированный электрод—ТЭЛ в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов частиц. При этом следует рассматривать процесс заряжения в отдельности для двух временных интервалов — для области относительно “малых” времен и для области относительно “больших” времен заряжения рассматриваемой границы. В первом случае наиболее подходящей эквивалентной электрической схемой является релаксационная модель, предложенная Графовым–Укше–Букун [4], а в случае относительно

“больших” времен заряжения (или малых частот переменного тока) наиболее удобной для анализа нам представляется диффузионная модель Джекобсона–Веста [5]. В настоящей статье рассматривается случай процесса заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ для области относительно “больших” времен. Случай же относительно “малых” времен заряжения исследуемой границы будет рассмотрен нами позже.

Подобные исследования позволяют установить механизм кинетических явлений, протекающих в реальных электрохимических системах, таких как химотронные приборы, а в конечном итоге способствуют повышению эффективности работы электрохимических приборов, функционирующих на основе твердых электролитов и работающих в различных режимах их эксплуатации. В этом заключается актуальность и цель таких исследований.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. *Хроноамперометрический режим.* Относительно “большие” или “малые” времена в каждом конкретном случае определяются значениями параметров применяемой в расчетах эквивалентной электрической схемы, а именно величиной постоянной условной RC -ячейки, где R и C — соответственно суммарные значения активного сопротивления и емкости. Произведенный нами специальный расчет параметров эквивалентной электрической модели Джекобсона–Веста приводит к величине постоянной ячейки RC , равной 37 мкс, где $R_{\text{общ}} = 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а $C_{\text{общ}} = 18.57 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2$. Следовательно

но, нижняя граница относительно “больших” времен начинается с 37 мкс.

Поскольку диффузионный импеданс Варбурга Джекобсон и Вест предлагают представить в виде последовательно соединенных активного сопротивления R_r и емкости C_r [5], то эквивалентная электрическая ячейка, включающая границу блокированный электрод—ТЭЛ, в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов электрохимически активных частиц может быть представлена в виде схемы (рис. 1). Необходимо подчеркнуть, что идея представления импеданса Варбурга в виде последовательно соединенных активного сопротивления и емкости первоначально принадлежала Б.М. Графову и Е.А. Укше [6].

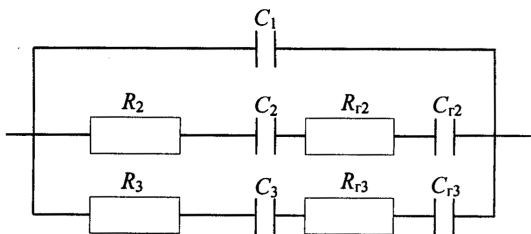


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема ячейки с границей блокированный электрод—ТЭЛ в соответствии с моделью Джекобсона–Веста для относительно “больших” времен заряжения.

Структурные элементы схемы рис. 1 означают: C_1 — емкость адсорбции-десорбции, обусловленная основными ионами ТЭЛ (ионами проводимости, например, ионами Ag^+ в твердом электролите Ag_4RbI_5); R_2 и C_2 , R_3 и C_3 — соответственно сопротивление и емкость адсорбции-десорбции дефектов жесткой решетки ТЭЛ 1-го и 2-го сортов; R_{r2} и C_{r2} , R_{r3} и C_{r3} — сопротивление и емкость, обусловленные геометрией электродов (в случае сферического или цилиндрического типа) для дефектов 1-го и 2-го сортов соответственно.

Вычисленный нами операционный импеданс ячейки, изображенной на рис. 1, может быть представлен выражением:

$$Z(p) = \frac{p^2 k + pn + d}{p(p^2 a + pb + c)}, \quad (1)$$

где $a = C_1(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}$;
 $b = C_1(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(C_{r3} + C_3) + C_1(C_{r2} + C_2)$

$$\begin{aligned} & \cdot (R_3 + R_{r3})C_3C_{r3} + C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3} + \\ & + C_3C_{r3}(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}; \\ c = & C_1(C_{r2} + C_2)(C_{r3} + C_3) + C_2C_{r2}(C_{r3} + C_3) + \\ & + C_3C_{r3}(C_{r2} + C_2); \\ k = & (R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ n = & (R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(C_{r3} + C_3) + (C_{r2} + C_2) \cdot \\ & \cdot (R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ d = & (C_{r2} + C_2)(C_{r3} + C_3). \end{aligned}$$

В хроноамперометрическом (импульсном потенциостатическом) режиме $\varphi(t) = \text{const}$, оператор потенциала по Лапласу $\varphi(p) = \varphi/p$. По определению операторный ток $i(p) = \varphi(p)/Z(p)$, поэтому, подставляя в последнее соотношение значения $Z(p)$ и $\varphi(p)$, получим:

$$i(p) = \frac{\varphi(p^3 a + p^2 b + cp)}{p(kp^2 + np + d)} = \frac{\varphi(p^2 a + bp + c)}{kp^2 + np + d}. \quad (2)$$

Разделим все члены в выражении (2) на постоянную k и тогда оно принимает вид:

$$i(p) = \frac{\varphi(a'p^2 + b'p + c')}{p^2 + n'p + d'}, \quad (3)$$

где $a' = a/k$; $b' = b/k$; $c' = c/k$; $n' = n/k$; $d' = d/k$.

Выражение (3) как дробно-рациональное разложим на сумму простейших дробей:

$$i(p) = \frac{\varphi(a'p^2 + b'p + c')}{p^2 + n'p + d'} = \frac{d_1}{p - m_1} + \frac{d_2}{p - m_2}, \quad (4)$$

где m_1 и m_2 — корни (нули) характеристического уравнения второй степени $p^2 + n'p + d' = 0$, равные $-n'/2 \pm \sqrt{(n'/2)^2 - d'}$.

В соответствии с уравнением Виета [7] относительно корней квадратного уравнения m_1 и m_2 можно написать два следующих соотношения:

$$m_1 + m_2 = -n'; \quad (5)$$

$$m_1 m_2 = d'. \quad (6)$$

Для определения коэффициентов d_1 и d_2 соотношение (4) приведем к следующему виду:

$$\begin{aligned} i(p) &= \frac{\varphi(a'p^2 + b'p + c')}{p^2 + n'p + d'} = \\ &= \frac{p(d_1 + d_2) - d_1 m_2 - d_2 m_1}{(p - m_1)(p - m_2)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Приравниванием множителей при одина-

ковых степенях p в числителях слева и справа в соотношении (7) получим систему уравнений для определения коэффициентов d_1 и d_2 [8]:

$$d_1 + d_2 = b' ; \quad (8)$$

$$-d_1 m_2 - d_2 m_1 = c' . \quad (9)$$

Путем решения системы уравнений (8) и (9) и с учетом соотношения (5) находим значения коэффициентов d_1 и d_2 :

$$d_1 = \frac{(c' - m_1 b') \Delta \varphi}{-(m_1 + m_2)} = \frac{(c' - m_1 b') \Delta \varphi}{n'} ; \quad (10)$$

$$d_2 = \frac{(c' - m_2 b') \Delta \varphi}{-(m_1 + m_2)} = \frac{(c' - m_2 b') \Delta \varphi}{n'} . \quad (11)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [9] можно выполнить почленный переход выражения (4) в пространство оригиналов, в результате чего получим для тока заряжения рассматриваемой границы соотношение:

$$i(t) = d_1 \exp(-m_1 t) + d_2 \exp(-m_2 t) . \quad (12)$$

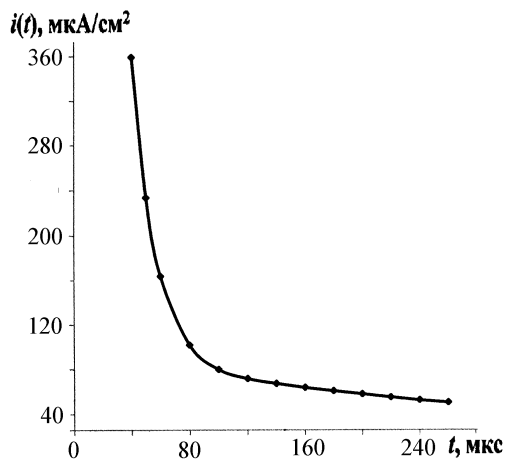


Рис. 2. Зависимость тока от времени для относительно “больших” времен заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ в соответствии с моделью Джекобсона—Веста (значения параметров приведены в тексте).

На рис. 2 представлен график зависимости тока заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ от времени, построенный при следующих значениях удельных параметров эквивалентной электрической схемы, приведенной на рис. 1:

$$C_1 = 2 \cdot 10^{-6}; C_2 = 40 \cdot 10^{-6}; C_{r2} = 10 \cdot 10^{-6}; \\ C_{r3} = 15 \cdot 10^{-6}; C_3 = 20 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2;$$

Т а б л и ц а 1

Временная зависимость составляющих тока и суммарного тока заряжения (мкА/см²) границы блокированный электрод—ТЭЛ в соответствии с уравнением (13)

t , мкс	$i_1(t) = d_1 \exp(-m_1 t)$	$i_2(t) = d_2 \exp(-m_2 t)$	$i_{\Sigma}(t) = i_1(t) + i_2(t)$
40	83.97	275.09	359.06
50	82.32	151.04	233.36
60	80.697	82.80	163.497
80	76.76	24.87	101.63
100	73.01	6.67	79.68
120	69.46	2.12	71.58
140	66.73	0.60	67.33
160	63.47	0.30	63.77
180	59.74	0	59.74
200	58.01	0	58.01
220	55.18	0	55.18
240	52.49	0	52.49
260	50.43	0	50.43

$$R_2 = 0.08; R_{r2} = 2; R_{r3} = 30; R_3 = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \\ S_{\text{эл}} = 1 \text{ см}^2; \Delta \varphi = 0.005 \text{ В}; \\ d_1 = 91.9; d_2 = 3033 \text{ мкА/см}^2; \\ a' = 1.995 \cdot 10^{-6}; b' = 0.625; c' = 26.04 \cdot 10^2; \\ d' = 14.022 \cdot 10^7; n' = 62.429 \cdot 10^3; \\ m_1 = -2.32 \cdot 10^3; m_2 = -60.08 \cdot 10^3.$$

Уравнение (12) с учетом значений всех входящих в него параметров принимает вид:

$$i(t) = 91.9 \exp(-2.32 \cdot 10^3 t) + \\ + 3033 \exp(-60.08 \cdot 10^3 t) \text{ мкА/см}^2. \quad (13)$$

Поскольку логарифм суммы не равен сумме логарифмов, то зависимость $i(t)$ в соответствии с уравнением (13) нельзя представить в виде $\lg(t) - t$ для всей области времен. Однако разделение составляющих тока $i_1(t)$ и $i_2(t)$ можно производить для области “больших” времен, когда вторая составляющая тока при “больших” временах стремится к нулю. Разделение составляющих тока становится возможным из-за большой разницы в значениях корней квадратного уравнения, то есть m_1 и m_2 . В частности, в нашем случае, как это видно из табл. 1, значение второй составляющей тока заряжения становится равным нулю при $t = 180$ мкс и весь ток, протекающий через ячейку, при $t > 180$ мкс обусло-

влен первой составляющей тока $i_1(t)$. Поэтому прямолинейный участок зависимости $i(t)—t$ (рис. 2) может быть построен в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (14), как это и сделано на рис. 3.

$$\lg i_1(t) = \lg d_1 - m_1 t / 2.3 . \quad (14)$$

По данным рис. 3 произведена оценка параметра m_1 как тангенса угла наклона прямой. Полученное значение $m_1 = 2300$ близко к теоретическому $m_1 = 2320$, вычисленному по квадратному уравнению $p^2 + n' p + d' = 0$. Что касается параметра d_1 , то его значение в соответствии с уравнением (14) может быть определено как величина отсечки на оси токов при $t=0$ (рис. 3). Найденное значение d_1 близко к теоретическому $d=92$ мкА/см², что свидетельствует о практически полном разделении токов $I_1(t)$ и $I_2(t)$ при временах зарядки границы, превышающих 140 мкс (табл. 2).

Полученная зависимость тока от времени в виде соотношения (12) функционально отличается от соответствующего выражения для тока в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции одного сорта частиц [2] наличием дополнительного члена, свидетельствующего об участии в электрохимическом процессе двух сортов частиц. Более того, при замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов частиц для формирования ДЭС требуется значительно больше времени, чем при участии в электрохимическом процессе одного сорта частиц.

Хронопотенциометрический режим. В хронопотенциометрическом (импульсном гальваностатическом) режиме $I(t)=\text{const}$, оператор тока по Лапласу $I(p)=I/p$. По определению операторный потенциал $\varphi(p)=(i/p) \cdot Z(p)$. Поэтому, подставляя в последнее соотношение значения $I(p)$ и $Z(p)$, получим:

$$\varphi(p) = \frac{i}{p} \cdot \frac{p^2 k + np + d}{p(p^2 a + pb + c)} . \quad (15)$$

Разделим все члены в выражении (15) на постоянную a и тогда оно принимает вид:

$$\varphi(p) = \frac{i(p^2 k' + pn' + d')}{p^2(p^2 + pb' + c')} , \quad (15a)$$

где $b'=b/a$; $c'=c/a$; $k'=k/a$; $n'=n/a$; $d'=d/a$. Выражение (15a) как дробно-рациональное может быть

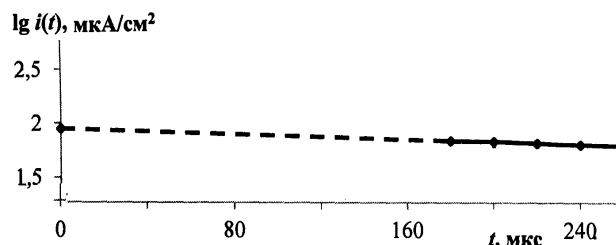


Рис. 3. Определение параметров d_1 и m_1 для тока по уравнению (14), согласно модели Джекобсона-Веста.

Т а б л и ц а 2

Зависимость составляющей тока $i_1(t)$ от времени для “больших” времен в координатах $\lg i_1(t)—t$ и оценка параметров m_1 и d_1 в соответствии с уравнением (14)

t , мкс	$i_1(t)$, мкА/см ²	$\lg i_1(t)$
180	59.74	1.7760
200	58.01	1.7634
220	55.18	1.7412
240	52.49	1.7193
260	50.43	1.7024

разложено на сумму простейших дробей:

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \frac{i(p^2 k' + pn' + d')}{p^2(p^2 + pb' + c')} = \\ &= \frac{d_1}{p^2} + \frac{d_2}{p} + \frac{d_3}{p - m_1} + \frac{d_4}{p - m_2} , \end{aligned} \quad (16)$$

где m_1 и m_2 — корни (нули) характеристического уравнения второй степени:

$$p^2 + pb' + c' = 0, \text{ равные } -b'/2 \pm \sqrt{(b'/2)^2 - c'} .$$

Относительно корней квадратного уравнения m_1 и m_2 в соответствии с уравнением Виета имеем два следующих соотношения:

$$m_1 + m_2 = -b' ; \quad (17)$$

$$m_1 m_2 = -c' . \quad (18)$$

Для определения коэффициентов $d_1—d_4$ соотношение (16) приведем к виду:

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \frac{i(p^2 k' + pn' + d')}{p^2(p^2 + pb' + c')} = \\ &= \{ p^3(d_2 + d_3 + d_4) + p^2[d_1 + d_2(-m_2 - m_1) - d_3 m_2 - \\ &\quad - d_4 m_1] + p[-d_1(m_2 + m_1) + d_2 m_1 m_2] + \end{aligned}$$

$$+ d_1 m_1 m_2 \} / [p^2(p-m_1)(p-m_2)]. \quad (19)$$

Из соотношения (19) путем приравнивания множителей при одинаковых степенях p в числителях слева и справа получим систему уравнений:

$$d_2 + d_3 + d_4 = 0; \quad (20a)$$

$$-d_1 - d_2(m_2 + m_1) - d_3 m_2 - d_4 m_1 = k'i; \quad (20б)$$

$$-d_1(m_2 + m_1) + d_2 m_1 m_2 = in'; \quad (20в)$$

$$d_1 m_1 m_2 = id'. \quad (20г)$$

Значения коэффициентов d_1-d_4 , найденные путем решения системы уравнений (20) с учетом соотношений (17)–(18), равны:

$$d_1 = id'/c'; \quad (21)$$

$$d_2 = (in' - d_1 b')/c'; \quad (22)$$

$$d_3 = [d_1 + d_2(b' + m_1) - k'i]/(m_2 - m_1); \quad (23)$$

$$d_4 = -d_2 - d_3. \quad (24)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [9] можно выполнить почленный переход выражения (16) в пространство оригиналов, в результате чего получим для потенциала заряжения исследуемой границы следующее соотношение:

$$\varphi(t) = d_1 t + d_2 + d_3 \exp(m_1 t) + d_4 \exp(m_2 t). \quad (25)$$

Выражение (25) аналитически (функционально) отличается от аналогичного, выведенного ранее для случая замедленной диффузии и адсорбции–десорбции одного сорта частиц (сравните с уравнением (16) в работе [2]), наличием дополнительного экспоненциального члена.

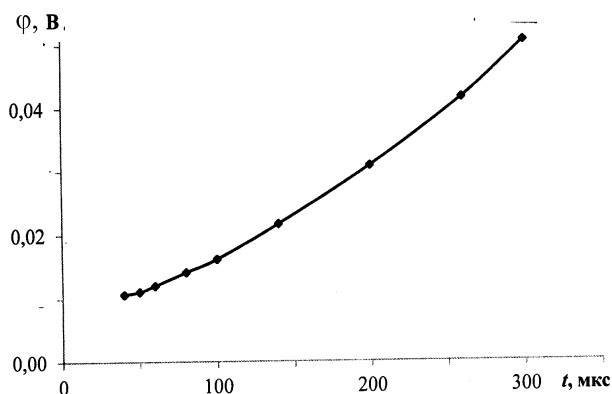


Рис. 4. График зависимости потенциала заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ от времени при относительно “больших” временах.

Зависимость потенциала от времени как результат совместного влияния линейных и экспоненциальных членов в соответствии с соотношением (25) представлена на рис. 4. График построен при тех же значениях параметров эквивалентной электрической цепи, что и на рис. 2. Значения остальных параметров следующие: $I = 5 \cdot 10^{-3}$ А, $d_1 = 269.23$ В/с, $d_2 = -0.046739$ В, $d_3 = 0.0547169$ В, $d_4 = -0.0079779$ В, $m_1 = -4.2124 \cdot 10^3$, $m_2 = -308.5876 \cdot 10^3$.

Уравнение (25) с учетом всех входящих в него параметров принимает вид:

$$\varphi(t) = 269.23145t - 0.046739 + 0.0547169 \cdot \exp(-4.2124 \cdot 10^3 t) - 0.0079779 \cdot \exp(-308.5876 \cdot 10^3 t). \quad (26)$$

Последний член в соотношении (26) при временах, равных 40 мкс, принимает нулевое значение, так что основной вклад в значение потенциала заряжения рассматриваемой границы вносят первые три члена.

ВЫВОДЫ. В настоящей работе анализ кинетики заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ проведен в хроноамперометрическом и хронопотенциометрическом режимах в случае замедленной диффузии и адсорбции–десорбции двух электрохимически активных сортов частиц. Проанализирована область относительно “больших” времен, когда выполняется диффузионная модель Джекобсона–Веста. Показано, что в случае “больших” времен зависимость тока от времени отвечает процессу заряжения идеального конденсатора (модель Джекобсона–Веста). Кинетические зависимости тока и потенциала от времени для процесса заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ функционально отличаются друг от друга в случае участия в электрохимическом процессе одного или двух разных сортов частиц.

РЕЗЮМЕ. Методом операційного імпедансу досліджено кінетику процесу зарядження границі блокуваних (інертний) електрод—твердий електроліт у хроноамперометричному (імпульсному потенціостатичному) і хронопотенціометричному (імпульсному гальваностатичному) режимах у випадку сповільненої дифузії і адсорбції–десорбції двох сортів електрохімічно активних частинок. У розрахунках застосовувалась дифузійна модель, запропонована Джекобсоном і Вестом.

яка є справедливою для відносно “великих” часів зарядження розглянутої границі.

Ключові слова: твердий електроліт, блокований електрод, операційний імпеданс, подвійний електричний шар, еквівалентна електрична схема.

SUMMARY. The operational impedance technique in two models (chronoamperometric and chronopotentiometric) was used to study the kinetics of the charging process of the blocked (inert) electrode—solid electrolyte interface in the case of slow diffusion and adsorption—desorption of two different sort electrochemical active particles. As equivalent electric circuit the Jacobsen—West diffusion model (which correct for relatively “large” times or “small” as frequencies) is applied.

Keywords: solid electrolyte, blocked electrode, operational impedance, double electric layer, equivalent electric circuit.

Дагестанский государственный педагогический университет, Россия, Махачкала

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. -2013. -**49**, № 10. -С. 1053—1059.
2. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Там же. -2015. -**51**, № 4. -С. 371—377.
3. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Там же. -2015. -**51**, № 4. -С. 378—384.
4. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. -М: Наука, 1977.
5. Jacobsen T., West K. // Electrochem. Acta. -1995. -**40**, № 2. -Р. 255—262.
6. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. -М.: Наука, 1973.
7. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. -М.: Наука, 1986.
8. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. -М.: Наука, 1965.
9. Справочник по специальным функциям / Под ред. М.Абрамовица и И.Стиган. -М.: Наука, 1979.

Поступила 30.04.2015