
ЭЛЕМЕНТ С ПОСТОЯННЫМ СДВИГОМ ФАЗ В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

*Гусейнов Р.М., доктор химических наук, профессор,
Раджабов Р.А., старший преподаватель,
Магомедова У.М., аспирант,
Дагестанский государственный педагогический университет*

Аннотация: целью настоящего исследования является изучение поведения границы идеально поляризуемый электрод – твердый электролит при наличии импеданса постоянного сдвига фаз (ПСФ) в гальванодинамическом режиме.

Получены аналитические выражения зависимости потенциала межфазной границы идеально поляризуемый электрод – твердый электролит от времени в гальванодинамическом режиме в 2-х случаях: 1) в случае полной эквивалентной электрической схемы; 2) в случае сокращенной эквивалентной электрической схемы. Показано полное совпадение аналитических выражений для потенциала межфазной границы в обоих случаях.

Ключевые слова: идеально-поляризуемый электрод, твердый электролит, импеданс постоянного сдвига фаз, эквивалентная электрическая схема, гальванодинамический режим

THE ELEMENT WITH CONSTANT PHASE SHIFT IN GALVANODYNAMIC MODE

*Guseynov R.M., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Radzhabov R.A., Senior Lecturer,
Magomedova U.M., Postgraduate,
Dagestan State Pedagogical University*

Abstract: the purpose of this study is to study the behavior of the boundary perfectly polarized electrode – solid electrolyte in the presence of a constant phase shift impedance (CPS) in the galvanic-dynamic mode.

Analytical expressions of the dependence of the potential of the interface of an ideally polarizable electrode-solid electrolyte on time in the galvanodynamic mode in 2 cases are obtained: 1) in the case of a full equivalent electrical circuit; 2) in the case of a reduced equivalent electrical circuit. The complete coincidence of analytical expressions for the potential of the interphase boundary in both cases is shown.

Keywords: ideal-polarizable electrode, solid electrolyte, constant phase shift impedance, equivalent electrical circuit, galvanodynamic mode

Введение

Известно [1], что частотная зависимость импеданса границы идеально-поляризуемый электрод – твердый электролит моделируется адсорбционной релаксацией двойного электрического слоя (ДЭС), учитывающей конечную скорость адсорбции и диффузии неосновных носителей (дефектов жесткой подрешетки твердого электролита). Такое поведение проявляют многие системы, такие как Pt / Ag₄RbI₅, Au / Ag₄RbI₅, Pt / H₃MO₁₂PO₄.nH₂O и т.д., в области частот приблизительно > 5 кГц [2].

Однако в связи с изобретением переменноточной аппаратуры, позволяющей проводить импедансные измерения в области очень низких частот, было установлено, что при низких и инфранизких частотах в эквивалентной электрической схеме появляется элемент с постоянным сдвигом фаз (ПСФ). В электрохимической литературе встречаются много примеров и других систем, проявляющих свойства элемента с постоянным фазовым углом [3-5]. Например, система Sn, H₂ (1% H₂O)/ZrO₂ – Y₂O₃, исследованная в работе [3] методом переменного тока, проявляет свойства элемента с ПСФ даже в области очень больших частот от 2 кГц до ~ 200 кГц. Природа этого явления до конца не выяснена, хотя и предлагаются различные причины для ее объяснения [2]. Так, авторы работы в качестве причины, объясняющей природу импеданса ПСФ, предлагают фактор неоднородности границы электрод – электролит (ее

фрактальность). Авторы же другой работы в качестве такой причины выдвигают фактор наличия пор определенной формы в металлическом электроде, заполненных электролитом. В 1988 году А.Е. Укше для объяснения природы импеданса ПСФ в области низких и инфранизких частот предложил модель, согласно которой появление элемента с ПСФ объясняют пластической деформацией приэлектродного слоя твердого электролита, обусловленной образованием объемного заряда. Иначе говоря, при понижении частоты переменного тока происходит смена релаксационного механизма: переход от диффузионно-адсорбционной релаксации двойного электрического слоя к пластической релаксации решетки твердого электролита. Выдвигаемое в объяснение причины импеданса ПСФ (по крайней мере для области низких и инфранизких частот) кажется наиболее вероятным, так как аналогичную картину смены механизма заряжения наблюдали и мы при исследовании границы Pt / Ag₄RbI₅ в импульсном гальваностатическом режиме. При этом обнаружено весьма интересное явление, которое заключается в следующем. При заряджении свежесобранной (после установления стационарного потенциала) ячейки (+) Pt / Ag₄RbI₅ / Ag (-) в импульсном гальваностатическом режиме зависимость потенциала подчиняется уравнению адсорбционно-диффузионной кинетики, которое для достаточно больших времен имеет вид

$$E(t) = IR_3 + I R_2 + \frac{It}{C_2} + 2IW_2t^{1/2} \frac{1}{\pi^{1/2}} \quad (1)$$

где I – ступенька тока; R_3 – сопротивление твердого электролита; R_2 и C_2 – соответственно сопротивление и емкость адсорбции-десорбции неосновных носителей тока (дефектов жесткой подре-

шетки твердого электролита); W_2 – диффузионная постоянная Варбурга дефектов жесткой подрешетки твердого электролита (ТЭЛ).

Если же зарядить проводить на ячейке, которая предварительно уже была несколько раз заряжена, то полученная в этом случае зависимость потенциала платинового электрода от времени становится линейной (за исключением начального участка, отвечающего малым временам). Снятие диффузионных затруднений при повторном заряде границы Pt/Ag₄RbI₅ объясняется накоплением в приэлектродном слое твердого электролита (в результате предварительного заряда) избыточной локальной концентрации дефектов жесткой подрешетки, равномерное перераспределение которых по всему объему ТЭЛ требует из-за их медленного перемещения значительного времени [2]. Таким образом, наблюдаемое двумя независимыми методами (импедансным и импульсным релаксационным) поведение границы идеально-

поляризуемый электрод – твердый электролит, на наш взгляд, согласуются между собой. Более того, объяснение природы этого явления независимо друг от друга также по существу дано с одинаковых позиций.

Элемент с ПСФ в научной литературе главным образом исследован методом переменного тока и существует единственная работа [10], в которой поведение импеданса с постоянным сдвигом фаз исследовано в импульсном гальваностатическом режиме.

Поэтому в настоящей работе мы планируем исследовать поведение элемента с ПСФ в гальвано-динамическом режиме.

Блокированный электрод – это твердый электролит при наличии элемента ПСФ является цепь, изображенная на рис. 1.

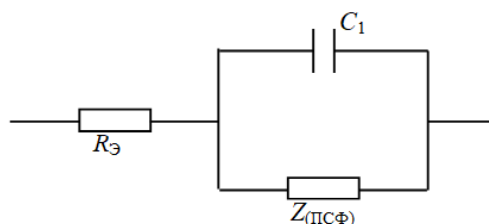


Рис. 1. Эквивалентная электрическая цепь границы блокированный электрод – твердый электролит при наличии импеданса постоянного сдвига фаз

Структурные элементы на рис.1 означают: $R_Э$ – сопротивление твердого электролита; C_1 – емкость двойного электрического слоя; $Z_{(ПСФ)}$ – импеданс постоянного сдвига фаз.

Теоретический анализ

1. Гальванодинамический режим

(полная схема рис. 1)

Импеданс ПСФ можно представить в виде [2, 3]

$$Z_{(ПСФ)} = A \cdot (I\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где A и n – константы, причем $0 < n < 1$. Произведя замену $I\omega = p$, [2, 3], можно записать выраже-

ние для импеданса при наличии ПСФ в операторной форме по Лапласу

$$Z_{(ПСФ)} = A/p^n \quad (2)$$

где p – комплексная переменная.

Операторный импеданс эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, может быть записан в виде выражения

$$Z(p) = R_Э + \frac{A}{pC_1A + p^n} \quad (3)$$

В гальванодинамическом режиме (в режиме линейной развертки тока) $I(t) = I_0 + \vartheta t$ (где I_0 –

начальное значение тока; ϑ – скорость линейной развертки тока).

При $I = 0$ оператор Лапласа от функции $I(t)$ равен $I(p) = \vartheta/p^2$.

$$E(p) = \frac{\vartheta}{p^2} \left[R_Э + \frac{A}{pC_1A + p^n} \right] = \frac{\vartheta R_Э}{p^2} + \frac{\vartheta A}{p^2 C_1 A + p^{n+1}} \quad (4)$$

Во втором члене соотношения (4) разделим все члены на множитель $C_1 \cdot A$, и тогда для операторного потенциала получим выражение

$$E(p) = \frac{\vartheta R_Э}{p^2} + \frac{\vartheta A}{C_1 p^2 (1 + \alpha' p^{n-1})} \quad (5)$$

где $\alpha' = \frac{1}{C_1 A}$.

Поскольку, как показывает расчет, $\alpha' \gg 1$ (множитель α' значительно превосходит единицу),

$$E(p) = \frac{\vartheta}{C_1 p^2 (1 + \alpha' p^{n-1})} + \frac{\vartheta}{\alpha' C_1 \Gamma(n+2)} = \vartheta R_Э t + \frac{\vartheta A t^{n+1}}{\Gamma(n+2)} \quad (7)$$

где $\Gamma(n+1)$ – гамма-функция, значения которой табулированы.

$$\lg[E(t) - \vartheta R_Э t] = \lg \frac{\vartheta A}{\Gamma(n+2)} + (n+1) \lg t \quad (8)$$

В соответствии с соотношением (8) значение постоянной n может быть найдено как тангенс угла наклона экспериментальной гальванодинамической кривой, построенной в координатах

$$\lg[E(t) - \vartheta R_Э t], \lg t.$$

Определив таким образом значение постоянной n , можно затем вычислить и величину угла сдвига фаз по соотношению

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} n \quad (9)$$

Зная n , можно по величине отсечки на оси потенциалов, равной $\lg \frac{\vartheta A}{\Gamma(n+2)}$, рассчитать также и значение постоянной A .

2. Гальванодинамический режим (расчет по сокращенной эквивалентной схеме рис. 1)

Поскольку $E(p) = I(p)Z(p)$, то для операторного потенциала получим следующее соотношение

то соотношение $(1 + \alpha' p^{n-1})$ можно заменить на соотношение $\alpha' p^{n-1}$ и тогда с учетом изложенного операторное выражение потенциала (5) может быть записано в виде

$$E(p) = \frac{\vartheta R_Э}{p^2} + \frac{\vartheta}{C_1 p^2 (1 + \alpha' p^{n-1})} \quad (6)$$

Путем обратного преобразования Лапласа находим для межфазного напряжения $E(t)$ следующее выражение

Для графических построений выражение (7) удобно представить в логарифмических координатах

Поскольку свойства элемента с ПСФ, главным образом, обнаруживаются при низких и инфранизких частотах, то на гальванодинамической кривой ему должен соответствовать участок $E-t$ – зависимости, отвечающий большим временам, так как частота является обратным аналогом времени [2].

При достаточно больших временах (при временах, больших, чем постоянная ячейки, равная $R C$), когда зарядка емкости C_1 за счет быстрых ионов проводимости уже завершено, импеданс эквивалентной электрической схемы, содержащей элемент с ПСФ, может быть записан как

$$Z(p) = R_Э + A/p^n \quad (10)$$

В гальванодинамическом режиме $I(p) = \vartheta/p^2$, поэтому операторное напряжение $E(p)$ равно

$$E(p) = \frac{\vartheta R_3}{p^2} + \frac{A\vartheta}{p^{n+2}} \quad (11)$$

Путем обратного преобразования Лапласа находим для напряжения $E(t)$ следующее выражение

$$E(t) = \vartheta R_3 t + \frac{\vartheta A}{\Gamma(n+2)} t^{n+1} \quad (12)$$

Полученное выражение (12) полностью совпадает с ранее выведенным выражением (7).

Заключение

Таким образом, электрохимическое поведение элемента с постоянным сдвигом фаз, как показывает наше исследование, может быть изучено не только методом переменного тока (импедансным методом), но и импульсными релаксационными методами, такими как импульсным гальваностатическим, так и гальванодинамическим методом (методом линейной развертки тока).

Литература

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.:Наука, 1977. 175 с.
2. Гусейнов Р.М. Релаксационные процессы в твердых электролитах. М.: Наука, 1993. 160 с.
3. Бронин Д.И. Электрохимические свойства границы раздела жидкий металл – оксидный электролит 0,9ZrO2.0,1Y2O3: дис. ... канд.хим.наук. Свердловск, 1988. 187 с.
4. Захаров В.А., Зембеков Н.С., Захаров А.В., Русских И.Т. Расчет центральных коэффициентов намагничивания цилиндрических ферромагнитных стержней при насыщении магнетика // Известия высших учебных заведений. Физика. 2005. Т. 48. № 4. С. 53 – 61.
5. Захаров В.А., Захаров А.В., Зембеков Н.С., Русских И.Т. Учет неколлинеарности векторов намагниченности при расчёте магнитных полей в ферромагнитных цилиндрических стержнях // Известия высших учебных заведений. Физика. 2005. Т. 48. № 2. С. 63 – 69.

References

1. Ukshe E.A., Bukun N.G. Tverdye elektrolity. M.:Nauka, 1977. 175 s.
2. Gusejnov R.M. Relaksacionnye processy v tverdyh elektrolitah. M.: Nauka, 1993. 160 s.
3. Bronin D.I. Elektrohimicheskie svojstva granicy razdela zhidkij metall – oksidnyj elektrolit 0,9ZrO2.0,1Y2O3: dis. ... kand.him.nauk. Sverdlovsk, 1988. 187 s.
4. Zaharov V.A., Zembekov N.S., Zaharov A.V., Russkih I.T. Raschet central'nyh koefficientov namagnichivaniya cilindricheskih ferromagnitnyh sterzhnej pri nasyshchenii magnetika // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika. 2005. T. 48. № 4. S. 53 – 61.
5. Zaharov V.A., Zaharov A.V., Zembekov N.S., Russkih I.T. Uchet nekollinearnosti vektorov namagnichennosti pri raschyote magnitnyh polej v ferromagnitnyh cilindricheskih sterzhnyah // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika. 2005. T. 48. № 2. S. 63 – 69.