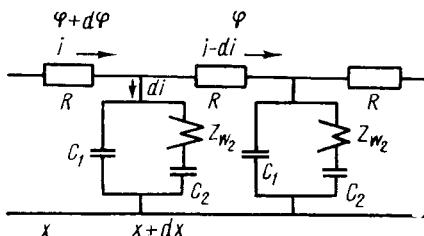


ИНЕРТНЫЙ РАСПРЕДЕЛЕННЫЙ ЭЛЕКТРОД С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ В ПОТЕНЦИОГАРМОНИЧЕСКОМ И ГАЛЬВАНОГАРМОНИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ ЗАРЯЖЕНИЯ

Р. М. Гусейнов

Наряду с импульсными релаксационными методами [1, 2] определенную информацию о природе электрохимической системы можно получить и методами, основанными на определении модуля и угла сдвига фаз между током и напряжением [3]. Однако в отличие от систем с плоскими электродами, для которых эти методы широко применяются (см., например, [4, 5]), структуры с распределенными параметрами на основе твердых электролитов (ТЭЛ) этими методами почти не исследованы.



Эквивалентная схема поры инертного распределенного электрода с равномерно заполненной твердым электролитом порой.

В настоящей работе сделана попытка теоретического исследования поведения инертного распределенного электрода с твердым электролитом в потенциогармоническом и гальваногармоническом режимах заряжения. В качестве модели инертного распределенного электрода с твердым электролитом можно предложить эквивалентную электрическую цепь, изображенную на рисунке. Параметрами распределенного электрода являются: R — сопротивление ТЭЛ в поре; C_1 и C_2 — соответственно емкости адсорбции-десорбции ионов проводимости и дефектов жесткой части решетки ТЭЛ; Z_{W_2} — диффузионный импеданс Варбурга дефектов жесткой подрешетки ТЭЛ (все указанные величины отнесены к единице длины поры). Для простоты анализа в данной работе рассмотрен отдельно случай, когда процесс заряжения границы инертный распределенный электрод — твердый электролит контролируется диффузией *дефектов жесткой части решетки ТЭЛ. Такая довольно простая ситуация встречается в твердых электролитах, что, по-видимому, связано либо с большой величиной емкости адсорбции-десорбции дефектов C_2 , либо с большим значением их диффузионной постоянной W_2 . При условии $W_2/p^{1/2} \gg 1/\bar{p}C_2$ (где p — комплексный параметр) для исследуемой системы исходные уравнения можно записать в виде [2]

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} = -\bar{i}R; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{i}}{\partial x} = -\frac{\bar{\varphi}p^{1/2}}{W_2}; \quad (2)$$

или, исключая функции $\bar{\varphi}$ и \bar{i} , в виде

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial x^2} = \frac{\bar{\varphi}Rp^{1/2}}{W_2}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{i}}{\partial x^2} = \frac{\bar{i}Rp^{1/2}}{W_2}, \quad (4)$$

* Здесь имеется в виду случай линейной диффузии дефектов в порах сравнительно большого диаметра. Случай радиальной диффузии частиц в очень узких порах вообще исследован в работе [6].

где $\bar{\varphi}$ и \bar{i} — операторные изображения потенциала и тока по Лапласу — Карсону; x — длина поры.

Для решения уравнений (3) и (4) сформулируем начальные и граничные условия в виде

$$\varphi(x, 0) = \varphi(\infty, t) = 0; \quad \varphi(0, t) = E \cdot \sin \omega t; \quad (5)$$

$$i(x, 0) = i(\infty, t) = 0; \quad i(0, t) = I \cdot \sin \omega t \quad (6)$$

или в операторной форме

$$\bar{\varphi}(x, 0) = \bar{\varphi}(\infty, p) = 0; \quad \bar{\varphi}(0, p) = E \cdot p \frac{\omega}{p^2 + \omega^2}; \quad (5a)$$

$$\bar{i}(x, 0) = \bar{i}(\infty, p) = 0; \quad \bar{i}(0, p) = I \cdot p \frac{\omega}{p^2 + \omega^2}. \quad (6a)$$

Рассмотрим сначала потенциогармонический режим заряжения. Решением (3) при условии (5а) является выражение

$$\bar{\varphi}(x, p) = E \cdot p \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \exp[-x(R \cdot p^{1/2}/W_2)^{1/2}]. \quad (7)$$

Подставляя значение $\partial\bar{\varphi}/\partial x$ из (7) в (1), получаем выражение для операторного тока в потенциогармоническом режиме заряжения:

$$\bar{i}(x, p) = -\frac{1}{R} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} = \frac{E}{(RW_2)^{1/2}} \cdot p \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \cdot p^{1/4} \exp[-x(Rp^{1/2}/W_2)^{1/2}]. \quad (8)$$

У фронта поры ($x = 0$) имеем

$$\bar{i}(0, p) = \frac{E}{(RW_2)^{1/2}} \cdot p \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \cdot p^{1/4}. \quad (9)$$

Для перехода от изображающей функции $\bar{i}(0, p)$ к ее оригиналу $i(0, t)$ можно воспользоваться теоремой свертки функций $f_1(p) = p^{1/4}$ и $f_2(p) = p\omega/(p^2 + \omega^2)$, согласно которой [7] произведению изображений $f_1(p) \cdot f_2(p)$ соответствует интегральная комбинация функций $F_1(t)$ и $F_2(t)$:

$$f_1(p) \cdot f_2(p) \doteq \int_0^t F_1(\tau) F_2(t - \tau) d\tau. \quad (10)$$

Оригинал функции $f_2(p)$ равен $F_2(t) = \sin \omega t$. Для нахождения первообразной функции $f_1(p) = p^{1/4}$ воспользуемся преобразованием Эфроса [7], в соответствии с которым функция $F_1(t)$ определяется в виде

$$p^{1/4} \doteq F_1(t) = \frac{1}{(\pi t)^{1/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4t}\right) \varphi_1(\tau) d\tau, \quad (11)$$

где $\varphi_1(\tau) = 1/(\pi\tau)^{1/2}$ — функция, отвечающая оператору по Карсону — Лапласу $p^{1/2}$ [7]. Вычислив интеграл в выражении (11), получим

$$F_1(t) = \frac{2^{1/2}\Gamma(1/4)}{2\pi} \cdot \frac{1}{t^{1/4}}. \quad (12)$$

Подставляя значения $F_1(t)$ и $F_2(t)$ в (10), находим выражение для тока $i(0, t)$:

$$\begin{aligned} i(0, t) &= \frac{2^{1/2}\Gamma(1/4)E}{2\pi(RW_2)^{1/2}} \int_0^t \tau^{-1/4} \sin \omega(t - \tau) d\tau = \frac{\Gamma(1/4)E}{(2RW_2)^{1/2}\pi} \times \\ &\times \left\{ \sin \omega t \int_0^t \tau^{-1/4} \cos \omega \tau d\tau - \cos \omega t \int_0^t \tau^{-1/4} \sin \omega \tau d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставив в равенство (13) значения интегралов $\int_0^t \tau^{-1/4} \cos \omega \tau d\tau$ и $\int_0^t \tau^{-1/4} \sin \omega \tau d\tau$, принимая во внимание соотношение $\frac{1}{2}[\exp(ix) + \exp(-ix)] = \cos x$ (см., например, [8]), получим

$$\begin{aligned} i(0, t) = & \frac{\Gamma(1/4) E}{(2RW_2)^{1/2} \pi} \left\{ -\frac{\sin \omega t}{2\omega^{-1/4}} \left[\exp\left(\frac{3\pi i}{8}\right) \Gamma(3/4, -i\omega t) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \exp\left(-\frac{3\pi}{8} i\right) \Gamma(3/4, i\omega t) \right] + \frac{\sin \omega t}{\omega^{-1/4}} \Gamma(3/4, 0) \cos \frac{3\pi}{8} + \frac{\cos \omega t}{2\omega^{-1/4}} \times \right. \\ & \times \left. \left[\exp\left(-\frac{\pi i}{8}\right) \Gamma(3/4, -i\omega t) + \exp\left(\frac{\pi i}{8}\right) \Gamma(3/4, i\omega t) \right] - \frac{\cos \omega t}{\omega^{-1/4}} \times \right. \\ & \times \left. \Gamma(3/4, 0) \cdot \cos \frac{\pi}{8} \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\Gamma(3/4, i\omega t)$ и $\Gamma(3/4, 0)$ — неполные гамма-функции [8].

Если пренебречь переходными составляющими тока (членами в квадратных скобках), а принимать во внимание только стационарное значение тока (отвечающее $t \rightarrow \infty$), то выражение (14) можно записать в виде *

$$\begin{aligned} i(0, t) = & \frac{\Gamma(1/4) \Gamma(3/4) E}{(2RW_2)^{1/2} \pi \omega^{-1/4}} \left[\cos \frac{3\pi}{8} \sin \omega t - \cos \frac{\pi}{8} \cos \omega t \right] = \frac{\Gamma(1/4) \Gamma(3/4) E}{(2RW_2)^{1/2} \pi \omega^{-1/4}} \times \\ & \times \left(\cos^2 \frac{3\pi}{8} + \cos^2 \frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \sin \left[\omega t - \arctg \left(\frac{\cos \frac{\pi}{8}}{\cos \frac{3\pi}{8}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Из выражения (15) можно заключить, что при наложении на инертный распределенный электрод с твердым электролитом синусоидального напряжения при диффузионном контроле процесса заряжения, ток, протекающий через распределенный электрод, будет отставать от напряжения на угол $3\pi/8 = 67,5^\circ$. Нетрудно заметить, что амплитуда тока I_0 в этом случае равна

$$I_0 = \frac{\Gamma(1/4) \Gamma(3/4) E \omega^{1/4}}{(2RW_2)^{1/2} \pi} \left(\cos^2 \frac{3\pi}{8} + \cos^2 \frac{\pi}{8} \right)^{1/2}.$$

Проанализируем гальваногармонический режим заряжения распределенного инертного электрода с твердым электролитом, когда процесс заряжения также контролируется диффузией дефектов жесткой подрешетки ТЭЛ. Решением (4) при условии (6а) является выражение

$$\bar{i}(x, p) = \frac{I_0}{p^2 + \omega^2} p \exp[-x(Rp^{1/2}/W_2)^{1/2}]. \quad (16)$$

Определив значение $\bar{i}/\partial x$ из (16) и подставив его в (2), можно получить выражение для потенциала в операторной форме в гальваногар-

* Так как, по определению [9], неполная гамма-функция типа $\Gamma(3/4, i\omega t) = \exp\left(\frac{3\pi i}{8}\right) \times \times [C(\omega t, 3/4) - iS(\omega t, 3/4)]$, где $C(\omega t, 3/4) = \int_{\omega t}^{\infty} \tau^{\frac{3}{4}-1} \cos \tau d\tau$, $S(\omega t, 3/4) = \int_{\omega t}^{\infty} \tau^{\frac{3}{4}-1} \sin \tau d\tau$ — косинус- и синус-интегралы Френеля соответственно. Отсюда следует, что при условии $t \rightarrow \infty$ значения косинус- и синус-интегралов Френеля стремятся к нулю и величиной неполной гамма-функции в стационарных условиях можно пренебречь.

моническом режиме заряжения:

$$\bar{\Phi}(x, p) = -\frac{\partial \bar{i}}{\partial x} \cdot \frac{W_2}{p^{1/2}} = \frac{I\omega}{p^2 + \omega^2} p \exp[-x(Rp^{1/2}/W_2)^{1/2}] \left(\frac{Rp^{1/2}}{W_2}\right)^{1/2} \cdot \frac{W_2}{p^{1/2}}. \quad (17)$$

У фронтальной поверхности распределенного электрода ($x = 0$) имеем

$$\bar{\Phi}(0, p) = \frac{I\omega}{p^2 + \omega^2} p (RW_2)^{1/2} \left(\frac{1}{p^{1/2}}\right)^{1/2}. \quad (18)$$

Значение оператора $(1/p^{1/2})^{1/2}$ можно определить, используя теорему Эфроса [7]:

$$(1/p^{1/2})^{1/2} = \frac{1}{(\pi t)^{1/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\tau^2}{4t}\right) \varphi_2(\tau) d\tau = \frac{2^{3/2}}{\pi} \Gamma(3/4) t^{1/4}, \quad (19)$$

где $\varphi_2(\tau) = \frac{2\tau^{1/2}}{\pi^{1/2}}$ — соответствие оператора по Карсону — Лапласу $1/p^{1/2}$.

Для нахождения первообразной операторной функции $\bar{\Phi}(0, p)$ воспользуемся снова сверткой операторов $\omega p/p^2 + \omega^2$ и $(1/p^{1/2})^{1/2}$. Тогда для потенциала получим выражение

$$\begin{aligned} \varphi(0, t) &= \frac{2^{3/2} \Gamma(3/4) I (RW_2)^{1/2}}{\pi} \int_0^t \tau^{1/4} \sin \omega(t - \tau) d\tau = \\ &= \frac{2^{3/2} \Gamma(3/4) I (RW_2)^{1/2}}{\pi} \left\{ -\frac{\sin \omega t}{2\omega^{1/4}} \left[\exp\left(\frac{5\pi i}{8}\right) \Gamma\left(\frac{5}{4}, -i\omega t\right) + \right. \right. \\ &\quad + \exp\left(-\frac{5\pi i}{8}\right) \Gamma\left(\frac{5}{4}, i\omega t\right) \left. \right] + \frac{\sin \omega t}{\omega^{1/4}} \Gamma\left(\frac{5}{4}, 0\right) \cos \frac{5\pi}{8} + \frac{\cos \omega t}{2\omega^{1/4}} \times \\ &\quad \times \left[\exp\left(\frac{\pi i}{8}\right) \Gamma\left(\frac{5}{4}, -i\omega t\right) + \exp\left(-\frac{\pi i}{8}\right) \Gamma\left(\frac{5}{4}, i\omega t\right) \right] - \frac{\cos \omega t}{\omega^{1/4}} \times \\ &\quad \times \left. \Gamma\left(\frac{5}{4}, 0\right) \cdot \cos \frac{\pi}{8} \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Если, как и в потенциогармоническом режиме, пренебречь нестационарной составляющей потенциала (членами, находящимися в квадратных скобках) и учесть только устойчивые компоненты его (отвечающие $t \rightarrow \infty$), то выражение (20) для потенциала значительно упрощается:

$$\begin{aligned} \varphi(0, t) &= \frac{2^{3/2} \Gamma(3/4) I (RW_2)^{1/2}}{\pi \omega^{1/4}} \left(\cos \frac{5\pi}{8} \sin \omega t - \cos \frac{\pi}{8} \cdot \cos \omega t \right) = \\ &= \frac{2^{3/2} \Gamma(3/4) I (RW_2)^{1/2}}{\pi \omega^{1/4}} \left(\cos^2 \frac{5\pi}{8} + \cos^2 \frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \sin \left[\omega t + \arctg \left(\frac{-\cos \frac{\pi}{8}}{\cos \frac{5\pi}{8}} \right) \right] = \\ &= \frac{2^{3/2} \Gamma(3/4) I (RW_2)^{1/2}}{\pi \omega^{1/4}} \left(\cos^2 \frac{5\pi}{8} + \cos^2 \frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \sin \left[\omega t + \right. \\ &\quad \left. + \arctg \left(\frac{\cos \frac{\pi}{8}}{\sin \frac{\pi}{8}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Из выражения (21) следует, что при наложении синусоидального тока на инертный распределенный электрод с твердым электролитом при диффузионном контроле заряжения потенциал электрода будет опережать ток на угол $67,5^\circ$ и амплитуда потенциала, очевидно, будет равна:

$$\varphi_0 = \frac{2^{3/2} I \Gamma(3/4) (RW_2)^{1/2}}{\pi \omega^{1/4}} \left(\cos^2 \frac{5\pi}{8} + \cos^2 \frac{\pi}{8} \right)^{1/2}.$$

В случае, когда выполняется условие $1/pC_2 \gg W_2/p^{1/2}$, то есть когда процесс заряжения не испытывает диффузионных затруднений, выражение для операторного тока $\bar{i}(0, p)$ у фронта поры ($x=0$) в потенциогармоническом режиме заряжения (для RC_2 -цепочки) может быть записано в виде

$$\bar{i}(0, p) = \frac{E}{R} (RC_2) p^{1/2} \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \cdot p. \quad (22)$$

Переходя в пространство оригиналов и рассуждая, как и в случае диффузионного контроля, получим для стационарного значения тока (при $t \rightarrow \infty$) выражение

$$\begin{aligned} i(0, t) &= \frac{E}{R} (RC_2)^{1/2} \int_0^t \frac{1}{(\pi\tau)^{1/2}} \sin \omega(t - \tau) d\tau = \\ &= \frac{E}{R} \frac{(RC_2)^{1/2} \Gamma(1/2)}{\pi^{1/2} \omega^{-1/2}} \left[\cos \frac{\pi}{4} \sin \omega t - \cos \frac{\pi}{4} \cdot \cos \omega t \right] = \\ &= \frac{E}{R} \left(\frac{1}{2} RC_2 \omega \right)^{1/2} \sin \left[\omega t + \arctg \left(- \frac{\cos \frac{\pi}{4}}{\cos \frac{\pi}{4}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Из (23) следует, что сдвиг фазы между напряжением и током в RC_2 -цепи распределенного инертного электрода с твердым электролитом составляет 45° . Полученный результат совпадает с выводом де Леви для аналогичного случая [6].

Таким образом, полученные экспериментально значения фазового угла между током и напряжением в структурах с распределенными параметрами могут служить критерием наличия в них соответствующего механизма заряжения.

1. Гусейнов Р. М. Поляризация границы инертный пористый электрод — твердый электролит в импульсном гальваниостатическом и потенциостатическом режимах.— Журн. физ. химии, 1980, 54, № 7, с. 1794—1798.
2. Гусейнов Р. М. Поляризация границы инертный пористый электрод / твердый электролит в импульсном гальваниостатическом и потенциостатическом режимах заряжения.— Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 2, с. 209—214.
3. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока.— М.: Наука, 1973.— 128 с.
4. Делимарский Ю. К., Шаповал В. Н., Городынский А. В. Измерение фарадеевского импеданса системы Ni/Ni^{2+} в расплавленной смеси $\text{KCl}-\text{NaCl}$.— Укр. хим. журн., 1964, 30, № 7, с. 677—682.
5. Импеданс платинового электрода в Ag_4RbI_5 в области низких частот / Ф. А. Карапов, Р. Ш. Нигматуллин, Е. А. Укше, Л. М. Урманчеев.— Электрохимия, 1982, 18, № 11, с. 1496—1498.
6. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions.— Electrochim. acta, 1963, 8, р. 751—780.
7. Диткин В. А., Прудников А. П. Операционное исчисление.— М.: Высш. шк. 1975.— 407 с.
8. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений.— М.: Наука, 1973.— 1108 с.
9. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамович, И. Стиган.— М.: Наука, 1979.— 830 с.

Дагест. ун-т, Махачкала

Поступила 31.10.83