

## ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНТЕГРАТОРА НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ГАЛЬВАНОГАРМОНИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© 2019 г. Р. М. Гусейнов<sup>а,\*</sup>, Р. А. Раджабов<sup>а,\*\*</sup>, Э. А. Меджидова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

\* e-mail: rizvanguseynov@mail.ru

\*\* e-mail: radzhab67@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

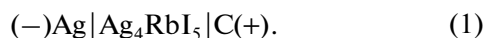
Изучено поведение электрохимического интегратора на основе твердого электролита в режиме гальваногармонического функционирования. Использованы метод операционного импеданса и новый метод разделения электрохимического импеданса на активную и реактивную составляющие, основанный на результатах теории линейных электрических цепей переменного тока. Показаны преимущества (простота и наглядность) нового метода разделения импеданса на активную и реактивную составляющие (по сравнению с классическим методом комплексных амплитуд), а также возможности оценки значений параметров эквивалентной электрической схемы, описывающих реальные электродные процессы, протекающие в интеграторе (иониксе). Получены аналитические выражения частотных зависимостей активной и реактивной составляющих электродного импеданса и их графических изображений; частотной зависимости модуля импеданса, угла сдвига фаз между током и напряжением, а также годографа импеданса электрохимического интегратора (ионикса) в гальваногармоническом режиме функционирования прибора. С большой точностью оценены все важнейшие параметры электрохимического интегратора, такие как сопротивление твердого электролита, емкость двойного электрического слоя, а также значение диффузионной постоянной Варбурга.

**Ключевые слова:** электрохимический интегратор (ионикс), твердый электролит, гальваногармонический режим, операторный импеданс, угол сдвига фаз между током и напряжением, частота переменного тока

DOI: 10.1134/S0044453719050133

В настоящей работе для исследования поведения электрохимического интегратора, считывающего информацию на основе законов электролиза Фарадея, при расчете переходных процессов применялся операторный метод с использованием линейного интегрального преобразования Лапласа. Основной конструктивный элемент электрохимического интегратора (или ионикса), изготовленного на основе твердого электролита, – электрохимическая ячейка, составленная из обратимого серебряного электрода, и инертного (угольного или графитового) электрода, разделенных твердым электролитом (например,  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ ).

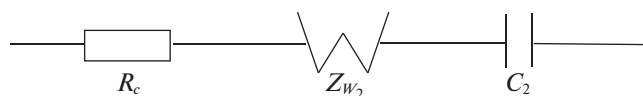
В терминах электрохимической науки подобный интегратор (или ионикс) может быть записан схематически в следующем виде:



При указанной на схеме (1) полярности электродов серебряный электрод, играющий при заряде

ионикса роль катода, должен быть полностью обратим относительно ионов  $\text{Ag}^+$ , наиболее подвижных и многочисленных в твердом электролите  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . Что же касается угольного (или графитового) электрода, играющего роль анода при заряде ионикса, то он в области рабочих потенциалов (вплоть до потенциала разложения твердого электролита, используемого в иониксе), должен быть идеально поляризуемым. Другими словами, на угольном электроде вплоть до потенциала разложения твердого электролита не должно наблюдаться фарадеевского процесса (например, выделения йода). В отсутствие фарадеевского процесса ток, протекающий через ячейку при заряде ионикса, должен быть обусловлен исключительно процессом заряжения двойного электрического слоя (ДЭС), т.е. образованием твердоэлектролитного конденсатора.

Процесс формирования ДЭС на угольном электроде, на наш взгляд, связан с дефектами жесткой части решетки твердого электролита

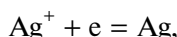


**Рис. 1.** Эквивалентная электрическая схема электрохимического интегратора (ионикса) на основе твердого электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ ;  $R_c$  – сопротивление твердого электролита;  $Z_{W_2}$  – диффузионный импеданс Варбурга, обусловленный дефектами жесткой подрешетки ТЭЛ;  $C_2$  – емкость двойного электрического слоя ионикса.

(ТЭЛ)  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , т.е. с ионами йода [1]. Концентрация этих дефектов в ТЭЛ относительно мала, более того, их подвижность не так высока, как, например, подвижность основных и наиболее подвижных ионов серебра. Следовательно, формирование ДЭС на угольном электроде при заряде ионикса обусловлено медленной диффузией ионов йода к угольному электроду. Поэтому эквивалентная электрическая схема ионикса, играющего роль интегратора с эффектом поверхностного накопления зарядов, может быть изображена в виде схемы, изображенной на рис. 1.

В настоящей работе мы попытаемся анализировать поведение электрохимического интегратора в гальваногармоническом режиме функционирования.

При прохождении через ячейку (1) электрического тока в ходе процесса заряда ионикса происходит электроосаждение серебра на серебряном электроде – катоде



а на угольном электроде – аноде происходит заряд емкости двойного электрического слоя. Из-за пренебрежимо малой величины электронной составляющей проводимости твердого электролита ( $\tau_e = 10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) [1] с угольного электрода электрический заряд практически не стекает (токи утечки практически равны нулю), чем и обеспечивается длительное хранение накопленного заряда на иониксе.

Операторный импеданс ячейки (1) в соответствии с эквивалентной электрической схемой рис. 1 может быть представлен в виде

$$Z(p) = R_c + \frac{W_2}{\sqrt{p}} + \frac{1}{pC_2}, \quad (2)$$

где  $W_2$  – диффузионная постоянная Варбурга, связанная с диффузией ионов йода через твердый электролит;  $C_2$  – емкость двойного электрического слоя ионикса;  $R_c$  – омическое сопротивление твердого электролита.

Поскольку заряд ионикса осуществляется с помощью гальваногармонического тока  $I(p) =$

$= I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2}$ , где  $I_0$  – амплитуда синусоидального тока;  $\omega$  – угловая частота, то по закону Ома операторное напряжение  $E(p) = I(p)Z(p)$ .

Подставляя в последнее соотношение значения операторного тока и операторного импеданса, получим для операторного напряжения на иониксе следующее выражение:

$$E(p) = I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \left[ R_c + \frac{W_2}{\sqrt{p}} + \frac{1}{pC_2} \right]. \quad (3)$$

Для получения первообразной функции  $E(t)$  необходимо осуществить почленный переход выражения (3) в область оригиналов. Операцию перехода мы будем обозначать через  $\rightarrow$ . При этом, в соответствии с ранее проведенными исследованиями [2–4], можно написать

$$R_c I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \rightarrow I_0 R_c \sin \omega t. \quad (4)$$

Остальные члены в выражении (3) могут быть преобразованы методом свертки функций [5], на основании чего можно написать следующие соотношения [6]:

$$\begin{aligned} I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \frac{1}{C_2 p} &\rightarrow \int_0^{t-\infty} \frac{I_0}{C_2} \sin \tau d\tau = \\ &= -\frac{I_0}{\omega C_2} \cos \omega t, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \frac{W_2}{\sqrt{p}} &\rightarrow \int_0^{t-\infty} I_0 W_2 (t - \tau)^{-\frac{1}{2}} \sin \omega \tau d\tau = \\ &= \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \sin \frac{1}{2} \pi \frac{1}{2} = \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \sin \frac{\pi}{4}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$  – гамма-функция.

С учетом соотношений (4)–(6) выражение для напряжения (3) принимает вид

$$\begin{aligned} E(t) &= I_0 R_c \sin \omega t - \frac{I_0}{C_2 \omega} \cos \omega t + \\ &+ \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \sin \frac{\pi}{4} = E_0 \sin(\omega t - \theta), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $E_0$  – амплитуда переменного напряжения;  $\theta$  – угол сдвига фаз между током и напряжением [6]. Уравнение (7) должно быть справедливо в любого момента времени  $t$  [7]. Полагая, в частности,  $\omega t = 0$  и  $\omega t = \pi/2$  и с учетом формулы приведения  $\sin(90^\circ - \theta) = \cos \theta$  [8], из выражения (7) можно получить два следующих соотношения:

$$-\frac{I_0}{\omega C_2} + \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{2}}{2} = -E_0 \sin \theta, \quad (8)$$

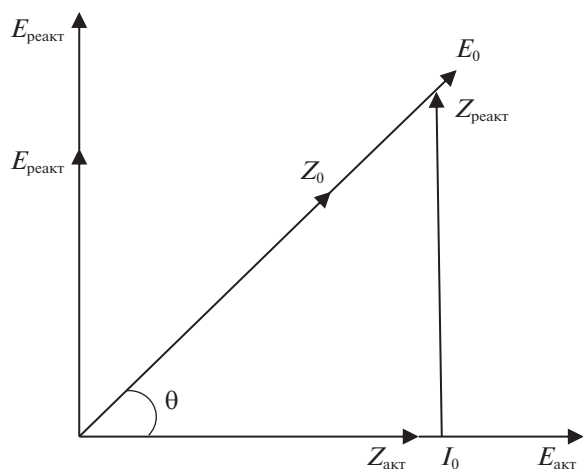


Рис. 2. Векторная диаграмма, показывающая связь между треугольником напряжения и треугольником сопротивления [7].

$$I_0 R_3 + \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{2}}{2} = E_0 \cos \theta, \quad (9)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{I_0}{\omega C_2} - \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{2}}{2} &= E_0 \sin \theta, \end{aligned} \right. \quad (8a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} I_0 R_3 + \frac{I_0 W_2}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{2}}{2} &= E_0 \cos \theta. \end{aligned} \right. \quad (9a)$$

Из векторной диаграммы (рис. 2) видно, что любое синусоидальное напряжение можно разложить на активную и реактивную составляющие [6, 7], которые равны

$$E_0 \sin \theta = E_{\text{реакт}},$$

$$E_0 \cos \theta = E_{\text{акт}}.$$

Путем деления соотношений (8) и (9) на величину тока  $I_0$  можно переходить от треугольника напряжений к треугольнику сопротивлений, в котором реактивная  $Z_{\text{реакт}}$  и активная  $Z_{\text{акт}}$  составляющие импеданса равны

$$Z_{\text{реакт}} = \frac{1}{\omega C_2} - \frac{W_2}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad (10)$$

$$Z_{\text{акт}} = R_3 + \frac{W_2}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\pi} \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (11)$$

Поделив соотношение (10) на соотношение (11), можно получить выражение для тангенса угла сдвига фаз электродного импеданса:

$$\text{tg} \theta = \frac{Z_{\text{реакт}}}{Z_{\text{акт}}}. \quad (12)$$

На рис. 3 представлен годограф импеданса электрохимического интегратора (ионикса), вычисленный в соответствии с выражениями (10) и (11) при следующих значениях параметров экви-

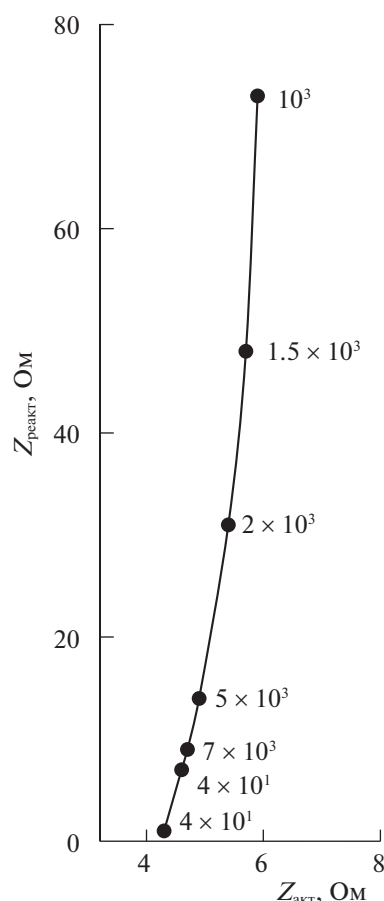


Рис. 3. Годограф импеданса электрохимического интегратора (ионикса) на основе твердого электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . Цифры около точек – значения частот в Гц.

валентной электрической схемы рис. 1:  $R_3 = 4 \text{ Ом см}^2$ ;  $C_2 = 13.3 \times 10^{-6} \text{ Ф/см}^2$ ;  $W_2 = 50 \text{ Ом см}^2 \text{ с}^{-1/2}$ .

Угол сдвига фаз электродного импеданса электрохимического интегратора с уменьшением частоты синусоидального тока стремится к  $90^\circ$ , а при увеличении частоты переменного тока стремится к  $0^\circ$  (рис. 4). Из рис. 3 видно, что угол наклона годографа импеданса к оси активных сопротивлений с ростом частоты переменного тока уменьшается.

Модуль импеданса электрохимического интегратора, вычисленный согласно соотношениям (10) и (11), можно представить в виде

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{акт}}^2 + Z_{\text{реакт}}^2} \quad (13)$$

или в виде следующего выражения:

$$Z = \left\{ R_3^2 + \frac{W_2^2 \pi}{\omega} + \frac{W_2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{\omega}} \left( 2R_3 - \frac{2}{C_2 \omega} \right) + \frac{1}{C_2^2 \omega^2} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Зависимость модуля импеданса от частоты синусоидального тока представлена на рис. 5. Как

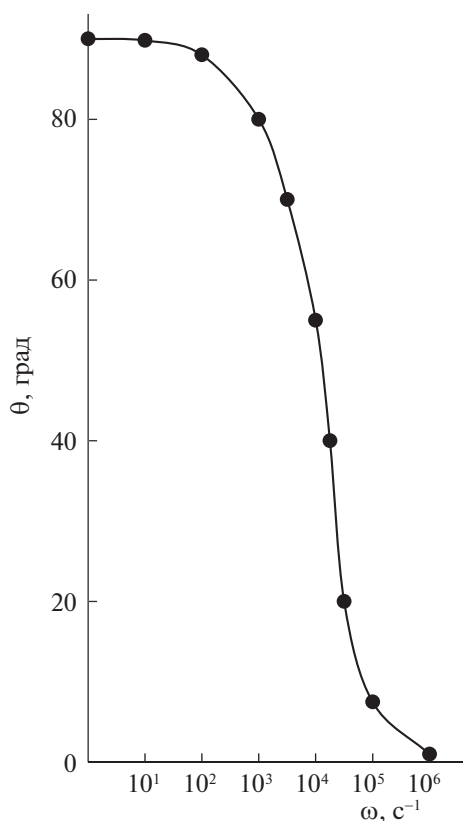


Рис. 4. Частотная зависимость угла сдвига фаз импеданса электрохимического интегратора (ионикса) на основе твердого электролита  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ .

следует из выражения (14), с ростом частоты переменного тока модуль импеданса стремится к постоянной величине, равной сопротивлению твердого электролита  $R_s$ .

Для графического построения результатов экспериментов выражение (10) удобно привести к виду

$$Z_{\text{реакт}} \omega = \frac{1}{C_2} - \frac{W_2 \sqrt{2\pi}}{2} \sqrt{\omega} \quad (10a)$$

Построенный в соответствии с соотношением (10a) график представлен на рис. 6, по которому можно оценить значение емкости ДЭС электрохимического интегратора (ионикса)  $C_2$ , а из тангенса угла наклона прямой графика на рис. 6 можно определить значение диффузионной постоянной  $W_2$ . Проведенная нами графоаналитическим методом оценки значений параметров  $C_2$  и  $W_2$  оказались очень близки к экспериментальным.

График зависимости активной составляющей импеданса  $Z_{\text{акт}}$  в зависимости от корня квадратного из частоты, построенный в соответствии с соотношением (11), представлен на рис. 7. Гра-

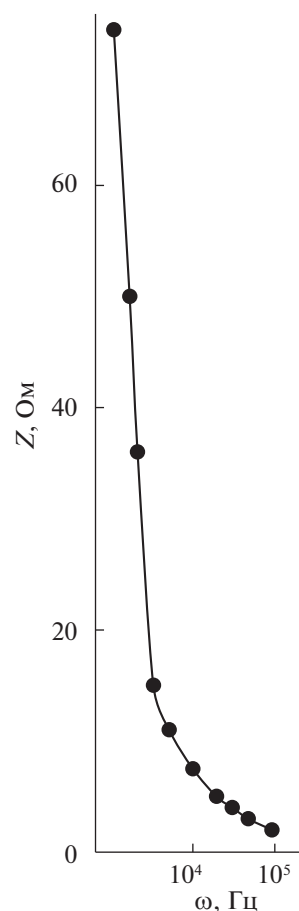


Рис. 5. Зависимость модуля импеданса электрохимического интегратора (ионикса) от частоты переменного тока.

фик функции  $Z_{\text{акт}} - f\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)$  при  $\omega \rightarrow \infty$  приближается также к постоянной величине, равной сопротивлению твердого электролита  $R_s$ .

Таким образом, получены аналитические выражения частотных зависимостей импеданса, модуля импеданса, угла сдвига фаз электродного импеданса, а также частотных зависимостей ак-

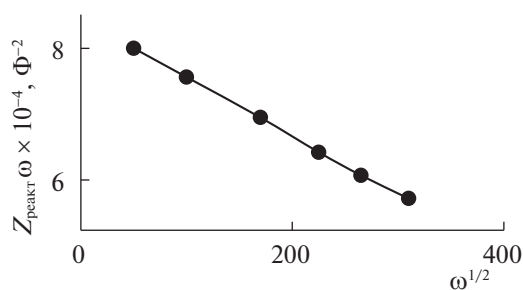


Рис. 6. Определение емкости  $C_2$  и диффузионной постоянной  $W_2$  в соответствии с уравнением (10a).

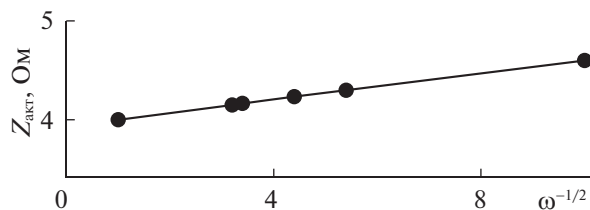


Рис. 7. Определение  $R_3$  в соответствии с уравнением (11).

тивной и реактивной составляющих импеданса электрохимического интегратора (ионикса) в широком диапазоне частот переменного тока. Следует отметить, что в отличие от классического метода комплексных амплитуд нами применен новый метод разделения импеданса на активную и реактивную составляющие, основанный на результатах теории линейных электрических цепей переменного тока. Данный метод отличается простотой и большей наглядностью и позволяет графоаналитическим методом с достаточно высокой степенью точности определить все параметры эквивалентной электрической схемы электро-

химического интегратора (ионикса), такие как  $R_3$ ,  $C_2$  и  $W_2$ . Все это делает операционные методы при анализе электрических свойств цепей переменного тока, на наш взгляд, особенно привлекательными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
2. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 318–324.
3. Гусейнов Р.М., Махмудов Х.М., Раджабов Р.А. и др. // Расплавы. 2016. № 1. С. 14.
4. Guseynov R.M., Radzhabov R.A. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 4. P. 325.
5. Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.-Л., 1948. С. 141.
6. Гусейнов Р.М. Релаксационные процессы в твердых электролитах. М.: Наука, 1993. 160 с.
7. Нейман Л.Р., Демирчян К.С. Теоретические основы электротехники. Л.: Энергия, 1967. Ч. 1. С. 164.
8. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. М.: Наука, 1986. С. 265.