
УДК 541.135.4

**ИМПЕДАНС СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА,
ОБРАТИМОГО ПО НЕОСНОВНЫМ НОСИТЕЛЯМ,
В СУЛЬФАТНОМ ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ИЛИ В ИОННОМ РАСПЛАВЕ
В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

© 2020 г. Р. М. Гусейнов^{а, *}, Р. А. Раджабов^{а, **}, У. М. Магомедова^а

^аДагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

*e-mail: rizvanguseynov@mail.ru

**e-mail: radjab67@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 19.11.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2020 г.

Целью настоящего исследования является изучение поведения серебряного электрода, обратимого по неосновным носителям, в сульфатном твердом электролите или в соответствующем ионном расплаве в гальванодинамическом режиме. В настоящей работе применяется метод преобразования Лапласа закона Ома о взаимодействии между током, потенциалом и комплексным сопротивлением (импедансом), получившем в электрохимии и электротехнике название метода операционного импеданса. Кроме метода операторного импеданса в настоящей работе нами применяется эквивалентная электрическая схема серебряного электрода, обратимого по кислороду и по неосновным носителям заряда (в качестве которых рассматриваются ионы кислорода). Возможность применения при исследовании релаксационных процессов в твердых электролитах эквивалентных электрических схем была показано еще в 1973 году американским электрохимиком Армстронгом [9, 10]. Получено аналитическое выражение зависимости потенциала межфазной границы электрод–твердый электролит или соответствующий ионный расплав от времени в гальванодинамическом режиме функционирования электрохимической ячейки. Графоаналитическим путем установлено, что гальванодинамическая кривая зависимости межфазного потенциала от времени подчиняется экспоненциальной функции. В настоящей работе показано также, что отличие серебряного электрода в сульфатных электролитах от классической эквивалентной электрической схемы Эршлера–Рэндлса заключается в том, что при очень малых концентрациях ионов серебра серебряный электрод выполняет еще одну функцию, а именно, кислородную функцию.

Ключевые слова: операционный импеданс, серебряный электрод, неосновные носители тока, гальванодинамический режим

DOI: 10.31857/S0235010620040040

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств твердых электролитов и соответствующих ионных расплавов имеет двоякое назначение. С одной стороны, интерес к твердым электролитам и ионным расплавам объясняется возможностью их практического применения в электрохимических преобразователях энергии и информации: химических источниках энергии (ХИТ), электролитических конденсаторах и в других хемотронных устройствах. С другой стороны, изучение явлений ионного переноса в рассматриваемых объектах способствует развитию теории строения жидкого состояния,

для которого пока не существует общепринятой теории, несмотря на существующие многочисленные модельные приближения.

Анализ механизма и кинетики электрохимических реакций на границе электрод-электролит также способствует раскрытию теории строения двойного электрического слоя в ионных расплавах и твердых электролитах. Анализ физико-химических явлений на границе раздела твердая фаза–жидкая фаза способствует раскрытию специфических особенностей строения как той, так и другой фазы.

Что же касается сульфатных твердых электролитов и их ионных расплавов, то они также не являются исключением из вышеизложенного и могут найти применение во всех перечисленных выше направлениях.

В отличие от ионных расплавов в твердых электролитах различают два сорта ионов – основные и неосновные. В качестве основных ионов в твердых электролитах рассматривают наиболее подвижные ионы (ионы проводимости), концентрация которых достаточно велика по сравнению с неосновными ионами. В качестве же неосновных ионов в твердых электролитах рассматривают дефекты кристаллической решетки, менее подвижные и концентрация которых сравнительно мала по сравнению с основными ионами.

Что же касается серебряного электрода, то в отличие от золотого электрода, он может быть обратим как по отношению к основным ионам сульфатного твердого электролита (т.е. ионам лития и натрия, а также ионам самого серебра), так и по отношению к дефектам кристаллической решетки, т.е. ионам кислорода и к самому кислороду. Другими словами, мы имеем дело с кислородной функцией серебряного электрода.

Известно [1–3], что поведение импеданса обратимого по основным ионам серебряного электрода в сульфатных твердых электролитах, а также в соответствующих им ионных расплавах с добавками сульфата серебра подчиняется классической эквивалентной электрической схеме Эршлера–Рэндлса [4, 5]. Однако при очень низких концентрациях ионов серебра наблюдаются существенные отклонения от эквивалентной электрической схемы Эршлера–Рэндлса. Более того, не выполняется также уравнение Нернста для потенциала металлического (серебряного) электрода. Причиной подобного поведения является обратимость серебряного электрода по отношению к двум сортам электрохимически активных частиц: ионам серебра и ионам кислорода. Для изучения природы этих эффектов в работах [1–3] авторы попытались исследовать поведение серебряного электрода в сульфатных твердых электролитах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и в соответствующих им ионных расплавах, не содержащих ионов Ag^+ . Оказалось, что частотную зависимость импеданса в этих случаях удовлетворяет схема цепи переменного тока, изображенная на рис. 1. Такая схема может соответствовать реакции разряда-ионизации кислорода



Структурные элементы на рис. 1: R_3 – сопротивление твердого электролита или ионного расплава; C_1 – емкость двойного электрического слоя, связанная с разрядом-ионизацией кислорода; C_2 – емкость двойного электрического слоя, связанная с адсорбцией кислорода; W_2 – диффузионная постоянная Варбурга, связанная с диффузией ионов O^{2-} ; W_3 – диффузионная постоянная Варбурга, связанная с диффузией нейтрального кислорода.

Вклад анионов кислорода в зарядение двойного электрического слоя C_1 может быть связан с их движением по границам зерен и дислокациям [1–3]. Величина емкости C_1 ($\text{мкФ}/\text{см}^2$) возрастает с ростом температуры и в твердом сульфатном электролите. Что же касается эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, то она одинаково применима как в случае твердых электролитов, так и в случае соответствующих ионных расплавов. В случае расплава изменяются только численные

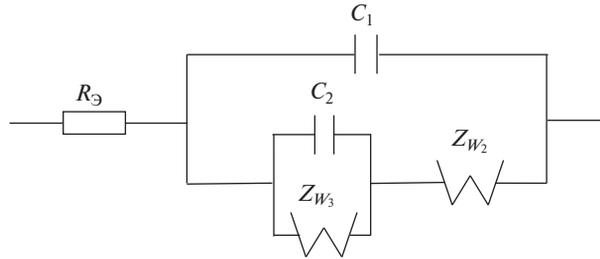


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема ячейки, содержащей серебряный электрод, обратимый по кислороду, в сульфатных твердых электролитах и в соответствующих им ионных расплавах.

значения этих параметров. В частности, возрастает значение емкости C_1 , что связано, по-видимому, с формированием поверхностного заряда в двух монослоях в случае ионного расплава. Идея формирования двойного электрического слоя в двух монослоях принадлежит Чеботину и Соловьевой [6], которые внесли существенный вклад в теорию электродных процессов, как в ионных расплавах, так и в твердых электролитах [11–15].

Основным источником образования ионов кислорода в сульфатных электролитах авторы работы [1] связывают с термическим разложением сульфатов при их очистке, обезвоживании и плавлении, а также с термическим разложением примесей оксидов тяжелых металлов. Для проверки гипотезы справедливости кислородной функции серебряного электрода авторы [2, 3] проводили измерения импеданса границы $\text{Ag}|\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ при добавлении к электролиту ионов Ca^{2+} в виде CaO . Добавление CaO оказывает на емкость C_1 сравнительно небольшое влияние, но уменьшает как W_2 , так и W_3 . В присутствии оксида кальция, по-видимому, повышается растворимость кислорода в твердом электролите [1]. Более того, оба диффузионных импеданса W_2 и W_3 сохраняются и после расплавления солей.

В настоящей же работе мы попытаемся проанализировать поведение серебряного электрода, обратимого по неосновным носителям, в сульфатном твердом электролите и в соответствующем ионном расплаве в гальванодинамическом режиме.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гальванодинамический режим

Для относительно больших времен, т.е. для времен больших, чем постоянная ячейки, которая равна

$$R_{\text{Э}}(C_1 + C_2) = 0.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 (99 + 464) \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2 = 0.28 \text{ мс},$$

операторный импеданс (импеданс, преобразованный по Лапласу) эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, может быть представлен в виде соотношения

$$Z(p) = \frac{pC_2}{1 + \sqrt{pC_2W_3}} + \frac{W_2}{\sqrt{p}} = \frac{p\sqrt{pC_2} + W_2(1 + \sqrt{pC_2W_3})}{\sqrt{p}(1 + \sqrt{pC_2W_3})}. \quad (2)$$

Разделим все члены в выражении (1) на множитель $C_2 \cdot W_3$, и тогда оно упрощается до вида (3)

$$Z(p) = \frac{p\sqrt{pa} + b + c\sqrt{p}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{p})}, \quad (3)$$

где $a = C_2/C_2 \cdot W_3 = 1/W_3$; $b = W_2/C_2 \cdot W_3$; $c = C_2W_2W_3/C_2W_3 = W_2$; $k = 1/C_2W_3$.

В гальванодинамическом режиме (в методе линейной развертки тока) $I(t) = I_0 + \vartheta t$ (где I_0 – первоначальное значение тока, а ϑ – скорость линейной развертки тока) при условии $I_0 = 0$ оператор Лапласа от функции $I(t)$ равен $I(p) = \vartheta/p^2$. Поскольку $E(p) = I(p) \cdot Z(p)$, то для операторного потенциала получим соотношение

$$E(p) = \frac{\vartheta}{p^2} \left[\frac{ap\sqrt{p} + b + c\sqrt{p}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{p})} \right]. \quad (4)$$

Выражение (4) как дробно-рациональное может быть разложено на сумму простейших дробей

$$E(p) = \frac{\vartheta}{p^2} \left[\frac{ap\sqrt{p} + b + c\sqrt{p}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{p})} \right] = \frac{d_1}{p^2} + \frac{d_2}{p} + \frac{d_3}{\sqrt{p}} + \frac{d_4}{k + \sqrt{p}}. \quad (5)$$

Для вычисления пока неизвестных коэффициентов d_1 , d_2 , d_3 и d_4 приведем соотношение (5) к виду (6)

$$E(p) = \frac{d_1(k + \sqrt{p}) + d_2p(k + \sqrt{p}) + d_3p\sqrt{p}(k + \sqrt{p}) + d_4p^2}{p^2(k + \sqrt{p})}. \quad (6)$$

Путем приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях p в выражениях (5) и (6) слева и справа получим следующие уравнения [7]:

$$\left. \begin{aligned} d_1k &= \vartheta b \\ d_2 + d_3k &= a\vartheta \\ d_4 + d_3 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

Из системы уравнений (7) найдем значения коэффициентов d_1 , d_2 , d_3 и d_4 в виде соотношений (8)

$$d_1 = \vartheta b/k, \quad d_2 = a\vartheta - d_3k, \quad d_3 = -d_4. \quad (8)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [8] для потенциала межфазной границы электрод–твердый электролит или ионный расплав получим следующее соотношение

$$E(t) = d_1t + d_2 + \frac{d_3}{\sqrt{\pi t}} + d_4 \left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - k \exp(k^2t) \operatorname{erfc}(kt^{1/2}) \right]. \quad (9)$$

Так как согласно соотношению (7) $d_4 + d_3 = 0$, то соотношение (9) значительно упрощается до выражения (10)

$$E(t) = d_1t + d_2 + d_4k \exp(k^2t) \operatorname{erfc}(kt^{1/2}). \quad (10)$$

После подстановки в выражение (10) значений коэффициентов d_1 , d_2 и d_4 выражение для межфазного потенциала принимает вид

$$E(t) = 0.165 \cdot 10^{-3} \cdot t + 10.25 \cdot 10^{-4} + 0.165 \cdot 10^{-3} \cdot 6.21 \exp(38.57 \cdot t) \operatorname{erfc}(6.21 \cdot t^{1/2}). \quad (11)$$

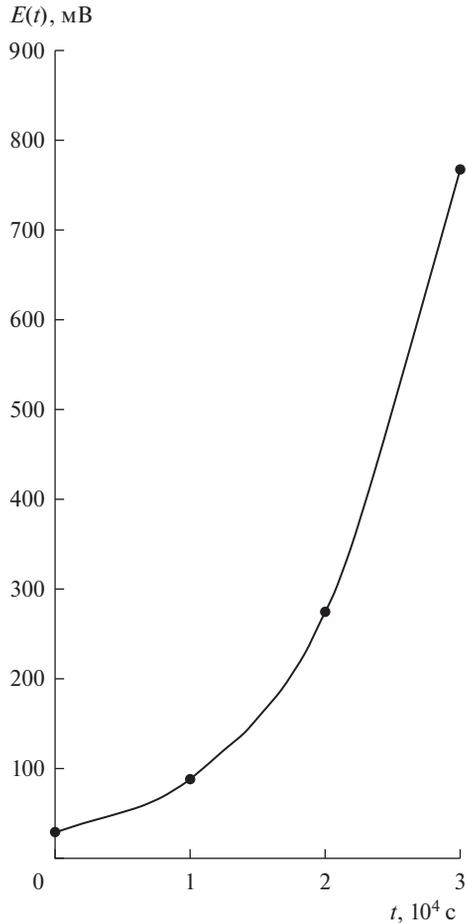


Рис. 2. График зависимости межфазного потенциала от времени функционирования ячейки в соответствии с соотношением (11).

Значения параметров a, b, c, k, d_1 вычислены при следующих величинах элементов эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, которые были заимствованы из работы [1] и полученных методом переменного тока импеданса:

$$C_2 = 464 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2, \quad W_2 = 33 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}, \quad W_3 = 347 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}.$$

Что касается значения коэффициента d_4 или d_3 (так как $d_3 = -d_4$), то поскольку математическая связь между этими коэффициентами и параметрами эквивалентной электрической схемы в явном виде отсутствует, то за величину коэффициента d_3 нами для расчетов условно принято то же самое значение, что и для значения $d_1 = 0.165 \cdot 10^{-3}$, вычисленное из соотношения (8).

На рис. 2 построен график зависимости межфазного потенциала от времени функционирования ячейки в соответствии с соотношением (11).

Основной вклад в величину межфазного потенциала $E(t)$ вносит третий член в соотношении (11), содержащий сочетание экспоненты и функции, дополнительной к функции ошибок (или дополнительным интегралом вероятностей), т.е. $\operatorname{erfc}(6.21 \cdot t^{1/2})$.

В целом, как следует из рис. 2, зависимость межфазного потенциала от времени носит экспоненциальный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графоаналитическим путем установлено, что временная зависимость потенциала межфазной границы серебряного электрода, обратимого относительно неосновных носителей тока в сульфатных твердых электролитах и в соответствующих им ионных расплавах, в гальванодинамическом режиме имеет характер экспоненты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
2. Леонова Л.С., Гусейнов Р.М., Укше Е.А. Электродные процессы в сульфатных твердых электролитах // Электрохимия. 1975. **11**. С. 340–344.
3. Гусейнов Р.М., Леонова Л.С., Укше Е.А. Электрохимическое поведение системы $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ в твердом электролите $0.8\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.2\text{Na}_2\text{SO}_4$ // Электрохимия. 1975. **11**. С. 1594–1597.
4. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. Электрохимия твердых электролитов. Монография. Palmarium Academic Publishing, Германия, 2018.
5. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А., Бахмудкадиева З.Н. Граница блокированный электрод–твердый электролит в различных режимах. Palmarium Academic Publishing, Германия. 2016.
6. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М. Электродные реакции в твердых электролитах // Электрохимия. 1968. **4**. № 7. С. 858–862.
7. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука. 1965.
8. М. Абрамовиц, И. Стиган. Справочник по специальным функциям. М.: Наука. 1979.
9. Armstrong R.D., Mason R. // J. Electroanalytical Chem. 1973. **41**. P. 231–241.
10. Armstrong R.D. // Ibid. 1974. **52**. № 3. P. 413–419.
11. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1969. № 13. С. 90–102.
12. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М., Ремез И.Д. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1969. № 13. С. 1189–1197.
13. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М., Ремез И.Д. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1969. № 13. С. 1198–1204.
14. Чеботин В.Н. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1977. **13**. № 12. С. 1829–1832.
15. Соловьева Л.М., Чеботин В.Н. // Электродные реакции в твердых электролитах. Свердловск: УрО АН СССР. 1990. С. 19–24.
16. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
17. Чеботин В.Н., Мурыгин И.В. // Высокотемпературная электрохимия: электролиты, кинетика. Свердловск: УЕЦ АН СССР. 1986. С. 104–122.
18. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Химия, 1989.
19. Chebotin V.N., Remez I.D., Solovieva L.M., Karpachev S.V. // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 10. P. 1381–1388.
20. Remez I.D., Chebotin V.N. // Ibid. P. 1389–1397.

THE IMPEDANCE OF SILVER ELECTRODE REVERSIBLE ON THE NOBASIC CHARGE CARRIERS IN THE SULPHATE SOLID ELECTROLYTE OR IONIC MELT IN THE GALVANODYNAMIC REJIME

R. M. Guseynov¹, R. A. Radjabov¹, U. M. Magomedova¹

¹Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, Russia

The aim of this study is to study the behavior of a silver electrode reversible over minority carriers in a sulfate solid electrolyte or in the corresponding ionic melt in the galvanodynam-

ic mode. In this work, we apply the Laplace transform method of Ohm's law on the interaction between current, potential and complex resistance (impedance), which is called operational impedance method in electrochemistry and electrical engineering. In addition to the operator impedance method, in this work we use an equivalent electric circuit of a silver electrode that is reversible with respect to oxygen and minority charge carriers (which are considered oxygen ions). The possibility of using equivalent electrical circuits in the study of relaxation processes in solid electrolytes was shown back in 1973 by the American electrochemist Armstrong [9, 10]. An analytical expression is obtained for the time dependence of the potential of the electrode–solid electrolyte interface or the corresponding ionic melt in the galvanodynamic mode of operation of the electrochemical cell. It was established by a graphoanalytical method that the galvanodynamic curve of the interphase potential versus time obeys an exponential function. In the present work, it was also shown that the difference between the silver electrode in sulfate electrolytes and the classical equivalent Ersler-Randles electric circuit is that, at very low concentrations of silver ions, the silver electrode performs another function, namely, the oxygen function.

Keywords: operational impedance, silver electrode, minority current carriers, galvanodynamic mode

REFERENCES

1. Ukshe Ye.A., Bukun N.G. Tverdye elektrolity [Solid electrolytes]. M.: Nauka, 1977. [In Russian].
2. Leonova L.S., Guseynov R.M., Ukshe Ye.A. Elektroodnyye protsessy v sul'fatnykh tverdykh elektrolitakh [Electrode processes in sulfate solid electrolytes] // *Elektrokhimiya*. 1975. **11**. P. 340–344. [In Russian].
3. Guseynov R.M., Leonova L.S., Ukshe Ye.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye sistemy Ag/Ag₂SO₄ v tverdom elektrolite 0.8Li₂SO₄ · 0.2Na₂SO₄ [Electrochemical behavior of the Ag/Ag₂SO₄ system in a solid electrolyte 0.8Li₂SO₄ · 0.2Na₂SO₄] // *Elektrokhimiya*. 1975. **11**. P. 1594–1597. [In Russian].
4. Guseynov R.M., Radzhabov R.A. Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov [Electrochemistry of solid electrolytes]. Monografiya. Palmarium Academic Publishing, Germaniya, 2018. [In Russian].
5. Guseynov R.M., Radzhabov R.A., Bakhmudkadiyeva Z.N. Granitsa blokirovannyy elektrod – tverdyy elektrolit v razlichnykh rezhimakh [The boundary of the blocked electrode is a solid electrolyte in various modes]. Palmarium Academic Publishing, Germaniya, 2016. [In Russian].
6. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M. Elektroodnyye reaktsii v tverdykh elektrolitakh [Electrode reactions in solid electrolytes] // *Elektrokhimiya*. 1968. **4**. № 7. P. 858–862. [In Russian].
7. Dech G. Rukovodstvo k prakticheskomu primeniyu preobrazovaniya Laplasy [Guide to the practical application of the Laplace transform]. M.: Nauka. 1965. [In Russian].
8. M. Abramovits, I. Stigan. Spravochnik po spetsial'nym funktsiyam [Reference for special functions]. M.: Nauka. 1979. [In Russian].
9. Armstrong R.D., Mason R. // *J. Electroanalytical Chem.* 1973. **41**. P. 231–241.
10. Armstrong R.D. // *Ibid.* 1974. **52**. № 3. P. 413–419.
11. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1969. № 13. P. 90–102. [In Russian].
12. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M., Remez I.D. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1969. № 13. P. 1189–1197.
13. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M., Remez I.D. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1969. № 13. P. 1198–1204.
14. Chebotin V.N. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1977. **13**. № 12. P. 1829–1832. [In Russian].
15. Solov'yeva L.M., Chebotin V.N. // *Elektroodnyye reaktsii v tverdykh elektrolitakh*. Sverdlovsk: UrO AN SSSR. 1990. P. 19–24. [In Russian].
16. Chebotin V.N., Perfil'yev M.V. Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov. M.: Khimiya, 1978. [In Russian].
17. Chebotin V.N., Murygin I.V. // *Vysokotemperaturnaya elektrokhemiya: elektrolity, kinetika*. Sverdlovsk: UYETS AN SSSR. 1986. P. 104–122. [In Russian].
18. Chebotin V.N. Khimicheskaya diffuziya v tverdykh telakh [Chemical diffusion in solids]. M.: Chemistry, 1989. [In Russian].
19. Chebotin V.N., Remez I.D., Solovieva L.M., Karpachev S.V. // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 10. P. 1381–1388.
20. Remez I.D., Chebotin V.N. // *Ibid.* P. 1389–1397.