УДК 517.518:544.6

О.Г. Капітонов

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОГО ЗАРЯДУ НА ТВЕРДОФАЗНИХ ЕЛЕКТРОДАХ. ПИТАННЯ АДЕКВАТНОСТІ

Анотація. Проведено аналіз існуючих математичних моделей реальних металевих електродів. Встановлено, що використання дробової похідної в цих моделях не відповідає базовим принципам, які витікають із фізичного змісту вихідних величин. Запропоновано функціонал, використання якого дозволяє адекватно інтерпретувати експериментальні дані.

Ключові слова: релаксація, заряд, імпеданс, модель, адекватність.

1. Вступ

Можна вважати надійно встановленим, що подвійний електричний шар на межі розділу фаз електрод/електроліт поводить себе не як ємність, а як комплексний опір (імпеданс) із незалежним від частоти ω кутом зсуву фаз:

$$Z = \frac{K}{\left(j\omega\right)^n} \tag{1}$$

де K – стала; n – безрозмірний параметр, що змінюється від 0,5 до 1. Випадок $n=1$ відповідає чистій ємності, на якій можна зберегти електричний заряд контрольованої величини і, якщо характеристичний час розряду електрода достатньо великий, можна безпосередньо спостерігати релаксацію електродного потенціалу. Метод, який базується на цій ідеї, дістав назву кулоностатичного і широко використовується для вивчення кінетики електрохімічних процесів, корозійного моніторингу, аналітичних вимірювань і т.ін.

2. Неадекватність існуючих моделей розряду електрода

Основне рівняння математичної моделі кулоностатичної релаксації має вигляд:

$$C_d \frac{dE}{dt} + i_F = \Delta Q \cdot \delta(t) \tag{2}$$

де $E=E(t)$ – електричний потенціал електрода; ΔQ – заряд, який надано одиниці площі поверхні; i_F – густина фарадеєвського струму; $\delta(t)$ – дельта-функція Дірака. Для $t>0$ (2) еквівалентно рівнянню

$$C_d \frac{dE}{dt} = -i_F \tag{3}$$

з початковою умовою

$$E(0) \equiv E_0 = \Delta Q / C_d \tag{4}$$

Було зроблено припущення [1], що рівняння, яке описує релаксацію потенціалу твердого електрода у загальному випадку, може бути отримане з використанням зворотнього перетворення для співвідношення (1), тобто, так званої дробової похідної від потенціалу [2]:

$$\frac{d^n E}{dt} = \frac{t^{-n}}{\Gamma(1-n)} \lim_{t \to 0} E(t) + \frac{1}{\Gamma(1-n)} \int_0^t \frac{dE(\tau)/d\tau}{(t-\tau)^n} d\tau \tag{5}$$

де $\Gamma(1\text{-}n)$ - гама-функція, що має прості полюси при натуральних n.

Проте, пряма заміна $C_d(dE/dt)$ на $K(d^nE/dt^n)$, як це зроблено в [1], некоректна. Ця некоректність пов'язана з відмінністю між методами, що використовують квазістаціонарні збурення, і релаксаційними методами. Для перших передбачається, що збурення спочатку було прикладене при $t=-\infty$ и в момент регістрації система що вивчається вже "не пам'ятає" про свій початковий стан. В релаксаційних методах вивчається саме процес переходу від приготованого початкового стану до асимптотично стійкого. Ця ситуація відповідає проблемі в нерівноважній термодинаміці, коли узагальнена сприйнятливість не може бути однозначно відтворена за узагальненим адмітансом. Для її вирішення залучаються додаткові умови, наприклад, аналітичності відповідної функції в верхній полуплощині комплексної частоти.

В зв'язку з визначенням (5), можна зробити наступні зауваження.

1) Рівняння $Ks^nL[E]=-L[i_F]$, яке повинне відповідати перетворенню Лапласа від (3) при $n<1$, не враховує залежності релаксації від E_0 і не може бути використане для розрахунку параметрів процесів за кулоностатичними даними, що отримані при $t>0$.

2) Перший член в правій частині (5) залежить від вибору нуля шкали потенціалів. Хоча в рамках даної задачі й існує природній

початок відліку, а саме, - стаціонарний потенціал, - він може змінюватися в часі, що приведе до зміни величини дробової похідної, очевидно, ніяк не пов'язаному з процесами, що протікають в системі, яка вивчається.

3) Перетворення Лапласа від dE/dt має вигляд $sL[E]$-E_0, де E_0 - значння потенціала в початковий момент часу. Дробова ж похідна d^nE/dt^n переходить в $s^nL[E]$, що не співпадає при $n=1$ із перетворенням для звичайної похідної першого порядка.

3. Вирішення проблеми

Вказані проблеми можуть бути вирішені, якщо використати наступний функціонал:

$$\frac{D^n E}{Dt^n} \equiv \frac{d^n E}{dt^n} - \frac{t^{-n}}{\Gamma(1-n)} \lim_{t \to 0} E(t) \tag{6}$$

Те, що таким чином визначений функціонал не залежить від додавання адитивної сталої до значення потенціалу, витікає з (5).

Перетворення Лапласа

$$L\left[\frac{D^n E}{Dt^n}\right] = s^n L[E] - s^{n-1} E_0 \tag{7}$$

при $n=1$ збігається з перетворенням звичайної похідної. Оскільки член $s^{n-1}E_0$ в (7) відповідає $t^{-n}E_0$ в часовій області, то для сталого режиму він зникає і (7) набирає вигляду, звичайного для імпеданса (1). Отже, рівняння релаксації потенціалу за кулоностатичних умов і довільних n має вигляд:

$$K(D^nE/Dt^n) = -i_F \tag{8}$$

Необхідно відзначити, що рівняння (2) апріорі припускає незалежність кривої релаксації (а отже, і E_0) від форми зарядного імпульсу при $\Delta Q=const$. Ця умова виконується, якщо: а) межа розділу фаз описується ємністю подвійного електричного шару; б) тривалість імпульсу достатньо мала. Тільки при цьому перехід до тривалості, яка наближається до нуля, при постійній величині переданого заряду не залежатиме від форми імпульсу і можливе використання дельта-функції Дірака. У разі $n<1$ реактивна і активна складові імпедансу можуть бути близькі за величиною (наприклад, при $n=0,5$ вони рівні) при ідентичній частотній залежності. Це означає, що при заряджанні швидкість процесу дисипації може бути порівнянна із швидкістю накопичення заряду. Отже, при $n<1$

ISSN 1562-9945

коректність використання виразу $\Delta Q \cdot \delta(t)$ для опису імпульса струму має бути проаналізована шляхом вибору малої, але кінцевої тривалості імпульсу.

Щоб отримати початкову умову типа (4), розглянемо, як змінюється потенціал при проходженні гальваностатіческього імпульсу з амплітудою I і тривалістю T:

$$K(D^n E/Dt^n) = I \cdot [U_+(t) - U_+(t-T)] \tag{9}$$

де $U_+(t)$ - асиметрична ступінчаста функція:

$$U_+(t) = \begin{cases} 0 \text{ при } t \le 0, \\ 1 \text{ при } t > 0 \end{cases} \tag{10}$$

Використовуючи перетворення Лапласа, отримуємо:

$$E_0 = E(T) = \frac{I}{K} \cdot \frac{T^n}{\Gamma(n+1)} = \frac{\Delta Q}{K \cdot T^{1-n} \cdot \Gamma(n+1)} \tag{11}$$

4. Висновки

З (11) витікає, що при фіксованій величині переданого заряду, E_0 не залежатиме від тривалості імпульсу, якщо тільки n дорівнює одиниці (випадок звичайної ємності подвійного електричного шару). При $T \to 0$ и $\Delta Q = const$, що відповідає переходу до імпульсу струму у вигляді δ-функції, $E_0 \to \infty$. Отже, при обмежених T, для визначення параметрів в (1) необхідно визначити E_0 хоча б при двох різних тривалостях імпульсу; у граничному ж випадку $T \to 0$ це можливо тільки при $n=1$.

Очевидно, що принцип кулоностатування (відсутність розряду в процесі заряджання) у разі твердофазних електродів, взагалі кажучи, не виконується; проте, рівняння (11) показує, що при достатньо коротких імпульсах можливо контролювати зв'язок між E_0 і ΔQ, нехтуючи впливом фарадеєвського процесу.

Адекватність математичної моделі, що базується на рівняннях (6-8,11), була встановлена незалежним обчисленням параметрів n та K за даними, які були отримані загальноприйнятим методом електрохімічного імпеданса, та відповідними даними кулоностатичної релаксації для різноманітних електрохімічних об'єктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sadkowski A. Time domain responses of constant phase electrodes. // Electrochim. Acta.- 1993.- V.38, №14.- p.2051-2054.

2. Брычков Ю.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования обобщенных функций. [Текст]: - М.: Наука, 1977.- 288с.