

ОСОБЛИВОСТІ КОМП'ЮТЕРНОЇ ОБРОБКИ КРИВИХ РЕЛАКСАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОГО ЗАРЯДУ НА ТВЕРДОФАЗНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Анотація. В рамках уточненої математичної моделі отримані рішення, що описують залежність потенціалу релаксації твердих металевих електродів від часу. Аналіз знайдених залежностей дозволив розробити процедури комп'ютерної обробки експериментальних даних.

Ключові слова: релаксація, заряд, дробова похідна, модель.

1. Постановка проблеми

В попередній публікації [1] було показано, що для адекватного опису процесу релаксації потенціалу $E(t)$ твердого металевого електрода, зануреного в розчин електроліту, потрібно замість дробової похідної $d^n E/dt^n$ використовувати у математичній моделі оператор

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

де $\Gamma(1-n)$ - гама-функція; n – безрозмірний параметр, який приймає значення в діапазоні від 0,5 до 1. Випадок $n=1$ відповідає класичній моделі, в якій зарядження границі фаз електрод/електроліт можна описати як проходження електричного струму крізь конденсатор ємністю C , при цьому оператор (1) збігається із звичайною похідною першого порядку. Існує велика кількість робіт, в яких всебічно проаналізовано проблеми, які пов'язані з обробкою релаксаційних даних: вибір часового "вікна" спостереження, методу обчислення параметрів моделі, визначення факторів, від яких залежить похибка вимірювання того чи іншого параметра і таке інше [2-4].

На жаль, n дорівнює одиниці лише для рідких електродів (ртутних, амальгамних) або для електродів із склоподібною поверхнею. Для реальних твердих металевих електродів $n < 1$ і знову виникає питання про особливості вимірювання параметрів релаксаційних процесів у таких умовах. Треба відзначити, що хоча функціонал (1) неперервно залежить від n , процес релаксації при

$n < 1$ кардинально відрізняється від класичного розрядження ємності. По-перше, такий процес набуває залежності від свого минулого — “ередітарності” за термінологією італійського математика В.Вольтерра. Отже, у вікні спостереження повинна знаходитися не тільки власне релаксаційна, а й зарядна частина процесу. По-друге, відсутня фізико-хімічна модель системи і, як слідство, не можливо застосування такого потужного інструменту, яким є термодинамічний підхід.

2. Випадок електроду, що поляризується ідеально

Розглянемо електрод, на якому перенесення заряду за рахунок електрохімічної реакції не відбувається, тобто інжекція певної кількості електрики призводить тільки до поляризації електрода (ідеальна поляризація). Нехай поляризація відбувається за рахунок подачі на електрод прямокутного імпульсу струму амплітудою I_0 та тривалістю τ :

$$I(t) = I_0 \cdot [U_+(t) - U_+(t - \tau)], \quad (2)$$

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

$$U_+(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t \leq 0, \\ 1 & \text{при } t > 0 \end{cases} \quad (3)$$

Тоді рівняння для часової залежності потенціалу має вигляд (див.[1]):

$$K(D^n E / Dt^n) = I(t) \quad (4)$$

Сталій K при $n=1$ відповідає електрична ємність C . Будемо вважати, що початковий потенціал дорівнює нулеві — $E(0) = 0$. Рішення (4) легко знайти, застосовуючи перетворення Лапласа:

$$E(t) = \frac{I_0}{K\Gamma(n+1)} \begin{cases} 0, & t < 0, \\ t^n, & 0 \leq t < \tau, \\ t^n - (t - \tau)^n, & t \geq \tau \end{cases} \quad (5)$$

Таким чином, під час проходження імпульсу струму потенціал зростає за степеневим законом, що є характерною ознакою автотельних властивостей системи (скейлінгу). Вражає той факт, що потенціал ізольованого електрода, яким він є після закінчення імпульсу, спадає із часом до нуля, хоча переносу заряду крізь границю фаз не відбувається! При $n=1$ потенціал ідеального електрода лишається незмінним, - отже, припускаючи класичну модель для твердого електрода, експериментатор буде інтерпретувати спад потенціалу, що спостерігається, як наявність електрохімічної

реакції, яка насправді не протікає. Як показує досвід, момент $t=\tau$ на осцилограмі процесу дуже чітко фіксується, тож можна зробити висновок, що для обчислення параметрів ідеального електрода краще використовувати зарядну частину часової залежності. В цьому разі, логарифмуючи $E(t)$, отримуємо лінійну залежність від $\ln K$ та n , і просту процедуру їх обчислення за методом найменших квадратів.

3. Випадок сповільненого переносу заряду

Розглянемо випадок, коли концентрація електроактивних компонентів у розчині достатньо велика і їх транспорт до поверхні електрода відбувається досить швидко. У цьому разі стадією, яка контролює швидкість електрохімічного процесу в цілому, буде стадія переносу заряду через границю фаз. Якщо потенціал релаксації достатньо малий (зазвичай приймають $E(t) < 5 мВ$), електрохімічну систему можна вважати лінійною і описувати перенос заряду як суто омичний процес, який характеризується фарадеєвським опором R_F . Тоді рівняння релаксації має вигляд:

$$K(D^n E/Dt^n) + E/R_F = I(t) \quad (6)$$

$I(t)$ — імпульс струму, що також відповідає рівнянню (2). Знову застосовуючи перетворення Лапласа, отримуємо:

$$\bar{E}(s) = \frac{I_0}{K} \cdot \frac{1 - e^{-\tau s}}{s(s^n + 1/KR_F)} \quad (7)$$

Зворотнє перетворення (7) приводить до комбінації функцій Міттаг-Лефлера [5]:

$$E(t) = I_0 R_F [E_{1/n}(-t^n/K^n R_F^n; 1) - E_{1/n}(-(t-\tau)^n/K^n R_F^n; 1)], t > \tau \quad (8)$$

$$E_\rho(z; \mu) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{z^j}{\Gamma(\mu + j\rho^{-1})} \quad (9)$$

При $n=1$ рівняння (8) описує звичайний експоненціальний спад. Аналіз (9) показує, що при $t \rightarrow \infty$ рішення (8) спадає повільніше, ніж експонента; на початку ж релаксації (8) зменшується швидше. Очевидно, що вікно спостереження при $n < 1$ має бути ширшим ніж для класичної моделі. Оскільки часова залежність релаксації має досить складний вигляд, для обчислення параметрів процесу здається більш ефективною процедура, запропонована у [6]. Для цього визначається універсальний набір функцій, який: а) давав би добру апроксимацію релаксаційної кривої; б) включав би функції, які описують прості варіанти релаксації; в) дозволяв би отримувати перетворення Лапласа у вигляді лінійної комбінації аналітичних

функцій. Потім крива релаксації апроксимується лінійною комбінацією функцій з набору і відбувається перехід до комплексної площини частот. Така процедура дозволяє уникнути обчислення невластивого інтеграла під час перетворення.

4. Висновки

Отримані в рамках уточненої математичної моделі [1] рішення дозволили виробити рекомендації щодо процедур комп'ютерної обробки кривих релаксації потенціалу твердих металевих електродів. Суттєвою відмінною рисою методу є обов'язкова обробка зарядної частини кривої, що дає можливість винайти значення параметрів K, n , не враховуючі апріорно можливі варіанти механізму протікання електрохімічного процесу, що вивчається.

Аналіз моделі релаксації електрода, який поляризується ідеально, виявив можливість протікання дисіпації заряду без переноса його через границю розподілу фаз, тобто без власно електрохімічної реакції. Можливо, цей ефект пов'язаний із тепловим закиданням електронів із пасток до делокалізованих станів.

Встановлено, що методи обробки даних, які були запропоновані в рамках класичної моделі електричної ємності, за умови відповідної модифікації, можуть бути використані і для обробки релаксаційних даних для твердих електродів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Капітонов О.Г. Математична модель релаксації електричного заряду на твердофазних електродах. Питання адекватності //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 2 (67). – Дніпропетровськ, 2010. – с. 96-99.
2. Kooijman D.J. A new analysis of a data obtained with galvanostatic and coulostatic single pulses.// J. Electroanal. Chem.- 1968.- v.18, №1-2.- p.81-87.
3. Kudirka J.M., Daum P.H., Enke C.G. Comparison of coulostatic data analysis techniques.// Anal. Chem.- 1972.-v.44, №2.- p.309-314.
4. Nagy Z., Arden J.T. Error analysis of the coulostatic technique and comparison to other D-C relaxation techniques for the measurement of kinetics of electrode reactions.// J. Electrochem. Soc.- 1983.- v.130, №4.- p.815-822.
5. Брычков Ю.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования обобщенных функций. [Текст]: - М.: Наука, 1977.- 288с.
6. Van Leeuwen H.P., Kooijman D.J., Sluyters-Renbach M., Sluyters J.H. Complex plane analysis of single pulse data.// J. Electroanal. Chem.- 1969.- v.23, N 3.- p.475-483.