## Р.М. Гусейнов, Х.М. Махмудов, Р.А. Раджабов, З.Н. Бахмудкадиева, З.А. Зайнутдинова

Ризван Меджидович Гусейнов (🖾), Зумруд Нухкадиевна Бахмудкадиева, Зарипат Арсланалиевна Зайнутдинова

Кафедра химии, Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367003 E-mail: rizvanguseynov@mail.ru(🖂)

Хейрулла Магомедович Махмудов

Кафедра теоретических основ и технологии начального математического образования, Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367003

Раджаб Абдулганиевич Раджабов (🖾)

Кафедра информационных технологий, Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367003 E-mail: radjab67@mail.ru(🖂)

## ПОВЕДЕНИЕ ГРАНИЦЫ БЛОКИРОВАННЫЙ (ИНЕРТНЫЙ) ЭЛЕКТРОД – ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ В ГАЛЬВАНОГАРМОНИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЗАРЯЖЕНИЯ. СЛУЧАЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ДИФФУЗИИ И АДСОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ ДВУХ РАЗНЫХ СОРТОВ ЧАСТИЦ

Исследовано электрохимическое поведение ячейки с границей блокирующий (инертный) электрод – твердый электролит в гальваногармоническом режиме заряжения. Показана возможность применения более простого и наглядного метода вычисления и разделения импеданса электрохимических систем на активную и реактивную составляющие. В качестве эквивалентной электрической схемы исследуемой ячейки применяется модель Джекобсона и Веста, справедливая для относительно больших времен заряжения. Путем графических построений зависимостей активной и реактивной составляющих электродного импеданса от частоты переменного тока оценены значения параметров исследуемой эквивалентной электрической схемы.

**Ключевые слова:** операционный импеданс; твердый электролит; эквивалентная электрическая схема; блокирующий электрод

# R.M. Guseynov, H.M. Makhmudov, R.A. Radzhabov, Z.N. Bakhnudkadieva, Z.A. Zaiynutdinova

Rizvan M. Guseynov (🖾) Chemistry Department, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003 E-mail: rizvanguseynov@mail.ru (🖾)

Kheiyrulla M. Makhmudov

Department of Theoretical Bases and Technology of Elementary Mathematical Education, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003

Radzhab A. Radzhabov (🖾)

Deparment of Information Technology, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003 E-mail: radjab67@mail.ru (🖂)

Zumrud N. Bakhmudkadieva, Zaripat A. Zaynutdinova

Chemistry Department, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

## BEHAVIOR OF BLOCKING (INERT) ELECTRODE / SOLID ELECTROLYTE INTERFACE IN GALVANOGARMONIC CHARGING MODE. CASE OF DECELERATED DIFFUSION AND ADSORPTION –DESORPTION OF TWO DIFFERENT KINDS OF PARTICLES

Electrochemical behavior of a cell with an interface of blocking electrode /solid electrolyte was studied in galvanogarmonic mode of charge. The possibility of application of simple and more graphic calculation technique and separation of electrochemical impedance schemes into active and reactive constituents was shown. The Jacobsen-West diffusion model was used as an equivalent electric circuit, which is valid for relatively large times or low AC frequencies. The plotting of dependences of active and reactive impedance components on AC frequency was used in order to estimate the values of parameters for studied equivalent electric circuits.

Keywords: operational impedance, solid electrolyte, equivalent electric circuit, blocking electrode

#### ВВЕДЕНИЕ

Поведение рассматриваемой в настоящей работе границы в гальваногармоническом режиме в случае замедленной диффузии и адсорбции десорбции одного сорта частиц, а именно дефектов жесткой части решетки твердого электролита (например, ионов йода І в твердом электролите Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>), было рассмотрено нами ранее в работе [1]. Однако почти во всех твердых электролитах, синтезированных на основе йодида серебра AgI, присутствуют помимо дефектов жесткой подрешетки также и молекулярный йод І<sub>2</sub> вследствие возможного частичного разложения твердого электролита. Поэтому в настоящей работе нами предпринята попытка рассмотрения случая замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов электрохимически активных частиц. При этом в качестве эквивалентной электрической схемы ячейки, содержащей границу блокирующий электрод – твердый электролит, нами применяется диффузионная модель Джекобсона и Веста [2], справедливая для относительно «малых» частот переменного тока или относительно «больших» времен заряжения.

Под относительно «большими» или «малыми» временами следует понимать характерные времена, отвечающие рассматриваемой эквивалентной электрической схеме и определяющиеся значениями параметров суммарного сопротивления R и суммарной емкости С условной RCячейки и вычисляемой по соотношению t = RC. Произведенный нами специальный расчет параметров эквивалентной электрической модели Джекобсона и Веста приводит к величине постоянной ячейки RC, равной 37 мкс. Следовательно, нижняя граница относительно «больших» времен начинается с 37 мкс. Поскольку частота является обратным аналогом времени, то верхний предел частот переменного тока, при котором эквивалентная электрическая схема рассматриваемой ячейки может функционировать нормально, составляет 28 кГц.

Как и ранее [1], в настоящей работе для вычисления и разделения импеданса на активную и реактивную составляющие применяется не классический метод комплексных амплитуд, а метод, основанный на результатах теории линейных электрических цепей переменного тока [3].

Настоящая работа является продолжением проведенных ранее [4-6] исследований блокирующего (инертного) электрода в различных режимах его заряжения на границе с твердым электролитом. Подобные исследования, в том числе и результаты настоящей работы, позволяют предположить механизм кинетических явлений, протекающих в реальных электрохимических системах, таких как хемотронные приборы, а в конечном итоге способствуют повышению эффективности работы электрохимических приборов, функционирующих на основе твердых электролитов и работающих в различных режимах их эксплуатации. В этом заключается актуальность и цель подобных исследований.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Согласно Джекобсону и Весту [2], диффузионный импеданс Варбурга может быть смоделирован последовательным соединением активного сопротивления *R* и емкости С. Поэтому эквивалентная электрическая схема ячейки, включающей границу блокирующий электрод – твердый электролит, в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов электрохимически активных частиц может быть представлена в виде схемы (рис. 1).

Вычисленный нами операционный импеданс ячейки, изображенной на рис. 1, может быть представлен в виде выражения (1)

$$Z \ p = R_{3} + \frac{p^{2}k + pn + d}{p \ p^{2}a + pb + c}, \tag{1}$$

где  $a = C_1 R_2 + R_{\Gamma 2} C_2 C_{\Gamma 2} R_3 + R_{\Gamma 3} C_3 C_{\Gamma 3};$ 

$$b = C_1 R_2 + R_{\Gamma 2} C_2 C_{\Gamma 2} C_{\Gamma 3} + C_3 + + C_1 C_{\Gamma 2} + C_2 R_3 + R_{\Gamma 3} C_3 C_{\Gamma 3} + + C_2 C_{\Gamma 2} R_3 + R_{\Gamma 3} C_3 C_{\Gamma 3} + C_3 C_{\Gamma 3} R_2 + R_{\Gamma 2} C_2 C_{\Gamma 2}; c = C_1 C_{\Gamma 2} + C_2 C_{\Gamma 3} + C_3 + C_2 C_{\Gamma 2} C_{\Gamma 3} + C_3 + + C_3 C_{\Gamma 3} C_{\Gamma 2} + C_2 ; k = R_2 + R_{\Gamma 2} C_2 C_{\Gamma 2} R_3 + R_{\Gamma 3} C_3 C_{\Gamma 3}; n = R_2 + R_{\Gamma 2} C_2 C_{\Gamma 2} C_{\Gamma 3} + C_3 + + C_{\Gamma 2} + C_2 R_3 + R_{\Gamma 3} C_3 C_{\Gamma 3}; d = C_{\Gamma 2} + C_2 C_{\Gamma 3} + C_3 ;$$

Если разделить все члены как числителя, так и знаменателя в дробной части уравнения (1) на множитель a, то выражение для операционного импеданса принимает вид

$$Z \ p \ = R_{\Im} + \frac{p^2 k' + pn' + d'}{p \ p^2 + pb' + c'}$$
(1a)

где

$$k' = k/a; n' = n/a; d' = d/a; b' = b/a; c' = c/a.$$



Рис.1. Эквивалентная электрическая схема ячейки с границей блокирующий электрод – твердый электролит в случае относительно «малых» частот переменного тока или относительно «больших» времен заряжения и замедленной диффузии и

адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц. С<sub>1</sub>– емкость адсорбции – десорбции, обусловленная основными ионами твердого электролита (ионами проводимости, например, ионами серебра Ag<sup>+</sup> в твердом электролите Ag<sub>4</sub>RbI<sub>3</sub>); R<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и C<sub>3</sub> – соответственно сопротивление и емкость адсорбции-десорбции электрохимически активных частиц 1-го и 2-го сортов; R<sub>r2</sub> и C<sub>r2</sub>, R<sub>r3</sub> и C<sub>r3</sub> – сопротивление и емкость, обусловленные геометрией электродов (в случае сферического или цилиндрического типа) для частиц 1-го и 2-го сортов соответственно; R<sub>3</sub> – сопротивление твердого электролита Fig.1. Equivalent electric circuit of a cell with the blocked electrode – solid electrolyte int erface in the case of relatively low AC friqiency or high times of charging and slow diffusion and ad-

sorption – desorption of two different kinds of particles.  $C_1$ – capacity of adsorption-desorption due to the main ions of solid electrolyte (conductivity ions, for example,  $Ag^+$  ions in  $Ag_4RbI_3$ solid electrolyte);  $R_2$  and  $C_2$ ,  $R_3$  and  $C_3$  - resistance and capacity of adsorption-desorption of electro chemically active species of 1 and 2 kinds, respectively;  $R_{r2}$  and  $C_{r2}$ ,  $R_{r3}$  and  $C_{r3}$  – resistance and capacity due to geometry of electrodes (in the case of spherical and cylindrical type) for spcies of the 1 and 2 kinds, respectively;  $R_3$  – resistence of solid electrolyte

Квадратный трехчлен  $p^2 + pb' + c'$  может быть представлен в виде произведения

$$p^2 + pb' + c' = (p - m_1)(p - m_2),$$
 (2)

где  $m_1$  и  $m_2$  – корни (нули) квадратного трехчлена  $p^2 + pb' + c' = 0$ , которые равны

$$m_{1,2} = -\frac{b'}{2} \pm \frac{b'}{2}^2 - c';$$

С учетом того, что корни  $m_1$  и  $m_2$  имеют отрицательные значения, соотношение (2) можно переписать в виде

$$p^{2}+pb'+c' = (p+m_{1})(p+m_{2}),$$
 (3)

С учетом соотношения (3) уравнение (1) может быть разложено на сумму простейших дробей

$$Z \ p = R_{9} + \frac{d_{1}}{p} + \frac{d_{2}}{p+m_{1}} + \frac{d_{3}}{p+m_{2}}$$
(4)

Для нахождения значений пока неизвестных коэффициентов  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$  уравнение (4) необходимо привести к следующему виду

$$\frac{\frac{p^2k'+pn'+d'}{p\ p^2+pb'+c'}}{\frac{p^2\ d_1+d_2+d_3\ +p\ d_1m_2+d_1m_1+d_2m_2+d_3m_1\ +d_1m_1m_2}{p\ p+m_1\ p+m_2}}$$
(4a)

Поскольку отрицательные значения  $m_1$  и  $m_2$ уже учтены в соотношениях (3) и (4), то при нахождении коэффициентов  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$  значения  $m_1$ и  $m_2$  по-видимому, можно брать без учета их отрицательности, т.е. абсолютные значения  $m_1$  и  $m_2$ .

Путем приравнивания множителей при одинаковых степенях *р* в числителях слева и справа в уравнении (4а) составим следующую систему уравнений

$$d_1 + d_2 + d_3 = k' \tag{5}$$

$$d_1m_2 + d_1m_1 + d_2m_2 + d_3m_1 = n'$$
 (6)

$$d_1 m_1 m_2 = d' \tag{7}$$

Согласно теореме Виета имеем следующие два соотношения:

$$m_1 + m_2 = -b, m_1 m_2 = c.$$
 (8)

Путем совместного решения системы уравнений (5) – (7) и с учетом соотношения (8) для коэффициентов  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$  получим следующие соотношения

$$d_1 = \frac{d'}{m_1 m_2} = \frac{d'}{c'}$$
(9)

$$d_2 = \frac{n' - m_1 k' - d_1 (m_1 - b')}{m_2 - m_1} \tag{10}$$

$$d_3 = k' - d_1 - d_2 \tag{11}$$

В гальваногармоническом режиме операционный ток через ячейку описывается уравнением:

$$p = I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2},\tag{12}$$

где  $I_0$  – амплитуда синусоидального тока;  $\omega$  – угловая частота.

i

Операционное напряжение на границе раздела фаз будет равно

$$E p = i p Z(p) \tag{13}$$

Подстановка в соотношение (13) значений тока I(p) и импеданса Z(p) приводит к следующему соотношению для операционного напряжения

$$E \ p = I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \ R_9 + \frac{d_1}{p} + \frac{d_2}{p + m_1} + \frac{d_3}{p + m_2}$$
(14)

Для получения первообразной функции E(t) необходимо осуществить почленный переход

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

выражения (14) в область оригиналов. Очевидно, что

$$R_{9}I_{0}\frac{\omega}{p^{2}+\omega^{2}} \rightarrow I_{0}R_{9}\sin\omega t$$
 (15)

Остальные члены в выражении (14) могут быть преобразованы методом свертки функций [7], на основании чего можно написать следующие соотношения [8]

$$I_{0} \frac{\omega}{p^{2} + \omega^{2}} \cdot \frac{d_{1}}{p} \rightarrow \int_{0}^{t} I_{0} d_{1} \sin \omega \tau \, d\tau = -\frac{I_{0} d_{1}}{\omega} \cos \omega t; \quad (16)$$

$$I_{0} \frac{\omega}{p^{2} + \omega^{2}} \cdot \frac{d_{2}}{p + m_{1}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \int_{0}^{t \to \infty} I_{0} d_{2} \exp -m_{1} \tau \sin \omega t - \tau \, d\tau = \frac{I_{0} d_{2}}{m_{1}^{2} + \omega^{2}} \times$$

$$(m_{1} \sin \omega t - \omega \cos \omega t); \quad (17)$$

$$I_{0} \frac{\omega}{p^{2} + \omega^{2}} \cdot \frac{d_{3}}{p + m_{2}} \rightarrow \int_{0}^{t \to \infty} I_{0} d_{3} \exp -m_{2} \tau \sin \omega t -$$

$$-\tau \, d\tau = \frac{I_{0} d_{3}}{m_{1}^{2} + \omega^{2}} (m_{2} \sin \omega t - \omega \cos \omega t) \quad (18)$$

$$-\tau \ d\tau = \frac{\tau_0 \omega_3}{m_2^2 + \omega^2} (m_2 \sin \omega t - \omega \cos \omega t). \tag{18}$$

С учетом соотношений (15)-(18) выражение для суммарного значения напряжения межфазной границы принимает вид

$$E t = R_{3}I_{0}\sin\omega t - \frac{I_{0}d_{1}}{\omega}\cos\omega t + \frac{I_{0}d_{2}}{m_{1}^{2} + \omega^{2}} \times (m_{1}\sin\omega t - \omega\cos\omega t) + \frac{I_{0}d_{3}}{m_{2}^{2} + \omega^{2}}(m_{2}\sin\omega t - -\omega\cos\omega t) = E_{0}\sin(\omega t - \theta),$$
(19)

где  $E_0$  – амплитуда переменного напряжения;  $\theta$  – угол сдвига фаз между током и напряжением [5]. Равенство (19) вытекает из теории линейных электрических цепей переменного тока [3], согласно которой при наложении на ячейку синусоидального тока напряжение в цепи в установившемся режиме также будет синусоидальным с той же угловой частотой  $\omega$ . Соотношение (19) должно быть справедливо для любого момента времени t [3]. Полагая, в частности,  $\omega t = 0$  и  $\omega t = \pi/2$  и с учетом формулы приведения  $\sin(90^\circ-\theta) = \cos\theta$  [9] из выражения (19) можно получить два следующих соотношения

$$\frac{I_0 d_1}{\omega} + \frac{I_0 d_2 \omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{I_0 d_3 \omega}{m_2^2 + \omega^2} = E_0 \sin \theta$$
(20)

$$R_{3}I_{0} + \frac{I_{0}d_{2}m_{1}}{m_{1}^{2} + \omega^{2}} + \frac{I_{0}d_{3}m_{2}}{m_{2}^{2} + \omega^{2}} = E_{0}\cos\theta$$
(21)

Согласно [3] любое синусоидальное напряжение формально можно разложить на две составляющие – активную и реактивную (рис. 2). Эти составляющие равны

$$E_{pea\kappa m} = E_0 \sin \theta;$$
$$E_{a\kappa m} = E_0 \cos \theta.$$

Если разделить соотношения (20) и (21) на величину тока  $I_0$ , то можно переходить от треугольника напряжений к треугольнику импедансов, в котором реактивная  $Z_{\text{реакт}}$  и активная  $Z_{\text{акт}}$ составляющие импеданса равны

$$Z_{\text{peakt}} = \frac{d_1}{\omega} + \frac{d_2\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3\omega}{m_2^2 + \omega^2}$$
(22)

$$Z_{\rm akt} = R_{\rm y} + \frac{d_2 m_1}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3 m_2}{m_2^2 + \omega^2} \tag{23}$$

Если разделить соотношение (22) на соотношение (23), то получим выражение для тангенса угла сдвига фаз электродного импеданса

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z_{peakm}}{Z_{akm}}.$$
 (24)

Для построения годографа импеданса блокирующего (инертного) электрода необходимо определить область частот переменного тока, соответствующую области относительно «больших» времен. Поскольку величина постоянной условной *RC*-ячейки, где *R* и *C* – соответственно суммарные значения активного сопротивления и емкости, составляет 37 мкс, то верхний предел частот переменного тока доходит до 27 кГц.



Рис. 2. Векторная диаграмма, показывающая связь между треугольником напряжений и треугольником сопротивлений [3] Fig. 2. The vector diagram which shows a connection between triangular of voltage and resistance triangular [3]



Рис. 3. Годограф импеданса блокирующего (инертного) электрода в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц. Цифры около точек – значения угловой частоты в Гц

Fig. 3. The impedance hodograph of the blocked (inert) electrode in the case of slow diffusion and adsorption-desorption of two different kinds of particles

На рис. 3 представлен годограф импеданса блокирующего электрода, построенный при следующих значениях удельных параметров, входящих в уравнения (22) и (23):

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 3

 $\begin{aligned} d_1 &= 53,84 \cdot 10^3 \ \Phi^{-1}; \ d_2 &= -2,146 \cdot 10^3 \ \Phi^{-1}; \\ d_3 &= -51,69 \cdot 10^3 \ \Phi^{-1}; \ m_1 &= 2,32 \cdot 10^3 \ {\rm c}^{-1}; \ m_2 &= 60,08 \cdot 10^3 \ {\rm c}^{-1}; \\ R_3 &= 4 \ {\rm OM}; \ C_1 &= 2 \cdot 10^{-6} \ \Phi/{\rm cm}^2; \ C_2 &= 40 \cdot 10^{-6} \ \Phi/{\rm cm}^2; \\ R_2 &= 0,08 \ {\rm OM} \cdot {\rm cm}^2; \ S_{3\pi} &= 1 \ {\rm cm}^2; \ R_{r2} &= 2 \ {\rm OM} \cdot {\rm cm}^2; \\ C_{r2} &= 10 \cdot 10^{-6} \ \Phi/{\rm cm}^2; \ C_{r3} &= 15 \cdot 10^{-6} \ \Phi/{\rm cm}^2; \ R_{r3} &= 30 \ {\rm OM} \cdot {\rm cm}^2; \\ R_3 &= 20 \ {\rm OM} \cdot {\rm cm}^2; \ C_3 &= 20 \cdot 10^{-6} \ \Phi/{\rm cm}^2. \end{aligned}$ 

Приведенные здесь значения параметров близки к таковым, полученным экспериментальным путем в работах Укше Е.А. и Букун Н.Г. [10].

Из рис. З видно, что угол наклона годографа импеданса к оси активных сопротивлений с увеличением частоты уменьшается, что наглядно видно также из рис. 4. При уменьшении частоты переменного тока угол сдвига фаз электродного импеданса стремится к 90 °.



Рис. 4. Частотная зависимость угла сдвига фаз импеданса блокирующего электрода в твердом электролите, построенная в соответствии с моделью Джекобсона и Веста Fig. 4. The frequency dependence of phase shift of the impedance of blocked electrode in a solid electrolyte corresponding the Jacobson-West diffusion model

Модуль импеданса блокирующего (инертного) электрода, вычисленный согласно соотношению (25),

$$Z = Z_{pea\kappa m}^2 + Z_{a\kappa m}^2 \tag{25}$$

можно представить в виде выражения

$$Z = \frac{d_1^2}{\omega^2} + \frac{2d_1}{\omega} \frac{d_2\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3\omega}{m_2^2 + \omega^2} + \frac{d_2\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_2^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_2m_1}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_2^2 + \omega^2} + \frac{d_2m_1}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_2^2 + \omega^2}$$
(26)

Зависимость модуля импеданса от частоты синусоидального тока представлена на рис. 5. В соответствии с соотношением (26) и рис. 5 с ростом частоты переменного тока модуль импеданса стремится к постоянной величине, равной сопротивлению твердого электролита  $R_{2}$ .

Для графических построений результатов эксперимента выражение (22) удобно привести к виду:

$$Z_{peakm} \cdot \omega = d_1 + \frac{d_2 \omega^2}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3 \omega^2}{m_2^2 + \omega^2}$$
(22a)

Построенный в соответствии с соотношением (22а) график представлен на рис. 6, по которому можно оценить значение параметра  $d_1$ , а затем и значение параметров  $d_1$  и  $d_1$  по соотношениям (10) и (11).



Рис. 5. Зависимость модуля импеданса блокирующего (инертного) электрода от частоты переменного тока в случае модели Джекобсона и Веста

Fig. 5. The frequency dependence of impedance modulus of the blocked (inert) electrode corresponding the Jacobson –West model



Рис. 6. Определение параметра d<sub>1</sub> в соответствии с уравнением (22а)





Рис. 7. Определение параметра R<sub>3</sub>-(d<sub>2</sub>/m<sub>1</sub>)-(d<sub>3</sub>/m<sub>2</sub>) в соответствии с уравнением (27)



Зависимость активной составляющей импеданса  $Z_{\text{акт}}$  от частоты в соответствии с уравнением (23) представлена на рис.7. График функции  $Z_{\text{акт}} = f(\omega)$  при уменьшении частоты асимптотиче-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

ски приближается к постоянно величине, равной

$$Z_{\rm aKT} = R_9 - \frac{d_2}{m_1} - \frac{d_3}{m_2}$$
(27)

Найденное при  $\omega = 0$  кГц из рис. 7 значение  $Z_{aкт} = 2,2$  Ом практически совпадает с вычисленным значением  $Z_{akr} = 2,214$  Ом. Такое совпадение свидетельствует о справедливости исходных положений и идей, лежащих в основе настоящей статьи, и полученных в ней результатов.

#### вывод

Следует подчеркнуть, что использованный в настоящей работе метод вычисления и разделения импеданса на активную и реактивную составляющие, на наш взгляд, по сравнению с классическим методом комплексных амплитуд, отличается простотой и наглядностью, что, в свою очередь, делает операционные методы при анализе свойств цепей переменного тока особенно привлекатель-

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 378 – 384.
- Jacobsen T., West K. // Electrochim.Acta. 1995. V. 40. N 2. P. 255.
- 3. Нейман Л.Р., Демирчян К.С. Теоретические основы электротехники. Л.: Энергия. 1967. Ч. 1. С. 164.
- 4. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 10. С.1053 – 1059.
- 5. Гусейнов Р.М. Релаксационные процессы в твердых электролитах. М.: Наука. 1993. 160 с.
- 6. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 371 – 377.
- 7. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука. 1965. С.46.
- 8. Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.-Л.: Техиздат. 1948. С. 151.
- 9. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. М.: Наука. 1986. С. 265.
- Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука. 1977. 176 с.
- 11. Гусейнов Р.М. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 6. С. 795.

ными [1]. Что касается диффузионной модели Джекобсона и Веста, то, как это видно из графиков на рис. 3-7, из-за невозможности охватить всю область больших частот (модель позволяет исследовать область частот до 27-50 кГц) оценочные и информационные возможности рассматриваемой диффузионной модели для раскрытия механизма электродных процессов в определенной степени ограничены по сравнению с релаксационной моделью Графова – Укше.

Когда же речь идет об области очень низких и инфранизких частот переменного тока, то исследователям не следует забывать еще о том, что в этих условиях в эквивалентной электрической схеме систем, содержащих границу блокированный электрод – твердый электролит, появляется элемент с постоянным сдвигом фаз, свойства которого нами были исследованы ранее [10].

#### REFERENCES

- 1. **Guseynov R.M., Radjabov R.A.** // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. N 4. P. 325 331.
- Jacobsen T., West K. // Electrochim.Acta. 1995. V. 40. N 2. P. 255.
- 3. **Neiyman L.R., Demirchan K.S.** Theoretical foundations of electrical engineering. L.: Energiya. 1967. Ch.1. P. 164 (in Russian).
- 4. **Guseynov R.M., Radjabov R.A.** // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. N 10. P. 942 -947.
- 5. **Guseynov R.M.** Relaxation processes in solid electrolytes. M.: Nauka. 1993. 160 p. (in Russian).
- 6. **Guseynov R.M., Radjabov R.A.** // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. N 4. P. 318 324.
- 7. **Dech G.** Guidance for practical application of Laplace transformation. M.: Nauka. 1965. P. 46 (in Russian).
- 8. **Ryzhik I.M.** Tables of integrals, sum, series and multiplications. M.-L.: Tekhizdat. 1948. P. 151 (in Russian).
- 9. **Vygodskiy M.Ya.** Handbook on elementary mathematics. M.: Nauka. 1986. P. 265 (in Russian).
- 10. Ukshe E.A., Bukun N.G. Solid electrolytes. M.: Nauka. 1977. 176 p. (in Russian).
- 11. **Guseynov R.M.** // Elektrokhimiya. 1990. V. 26. N 6. P. 795 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.10.2015 г. Принята к опубликованию 26.02.2016 г.