

УДК 541.13

## УСРЕДНЕННАЯ ИМПУЛЬСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЯЧЕЙКИ С РАСПЛАВЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Ю. К. Делимарский, Э. В. Панов, Е. Г. Шелихов

Импульсные методы издавна используются при электрохимических измерениях [1]. Это обусловлено их простотой, доступностью необходимой аппаратуры, возможностью быстрой регистрации опытных данных и, наконец, большой информативностью. Однако в случае систем с солевыми расплавами осциллограмма отклика электрохимической ячейки на единственный импульс дает лишь приближенную информацию из-за шумов и малости сигнала отклика. Выпускаемые промышленностью измерительные приборы позволяют уменьшить погрешность, если для импульсных измерений применить новые приемы — накопление и усреднение отклика ячейки, которые обеспечат уменьшение помех и увеличение масштаба графика, регистрации его на бумаге самописцем. Перечисленные возможности реализованы в методике [2] с использованием накопителя информации. Эта методика удобна при работе с широким импульсом. В случае узких ( $\sim 1$  мкс) импульсов более перспективна стробоскопическая схема записи отклика. Разработке этого варианта измерений с использованием импульсов тока\* посвящена данная работа.

Предлагаемая схема измерений приведена на рис. 1. Прямоугольные импульсы напряжения с генератора 1 (Г5-48) поступают в блок синхронизации стробоскопического осциллографа 2 (С7-8) и через сопротивление  $R_1$  ( $10^4$ — $10^6$  Ом) для задания тока  $i$  — на электрохимическую ячейку 3. Отклик ячейки (импульсная характеристика) поступает через предусилитель, который на схеме не показан, на вход осциллографа 2. Для уменьшения низкочастотных наводок предусилитель смонтирован на токоподводах ячейки. Запись наблюдаемой на экране осциллографа  $\varphi$ ,  $t$ -осциллограммы осуществляется с помощью самописца 4 (КСП-4). Для этого осциллограф переключают в режим разовой внешней развертки. Последняя поступает на осциллограф 2 с задатчика развертки 5. Учитывая инерционность КСП-4, длительность развертки выбирали более 1 мин. При измерении величины импульса тока  $i_n$  вместо ячейки подключают сопротивление  $R_2$  ( $10$ — $10^2$  Ом). Предусмотрена работа с поляризацией электрода заданным током (см. рис. 1, катодный вольтметр 6). Особенностью схемы на рис. 1 яв-

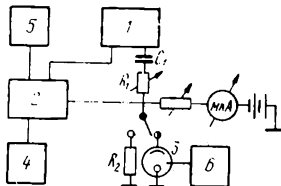


Рис. 1. Схема стробоскопической записи импульсных характеристик.

ляется использование для записи импульсных характеристик стробоскопического принципа измерения. Для этого на ячейку подается серия одинаковых импульсов тока  $i$  (частота следования импульсов  $f=0,1$ — $10$  кГц, длительность импульса ( $\tau_n \geq 10^{-6}$  с)). На выходе цепи стробирования (ключевая цепь, открываемая строб-импульсом) в заданное строб-импульсом время  $t_1$  появляется импульс напряжения, пропорциональный величине входного сигнала  $\varphi_1$  в момент времени  $t_1$ , но шире его по вре-

\* При наличии импульсного потенциостата со временем отработки  $\leq 10^{-7}$  с схема пригодна для записи графиков ток — время.

мени. При поступлении на ячейку следующего импульса измеряется уже значение  $\varphi_2$ , соответствующее точке  $t_2$ , и так до  $t_n$ , если на ячейку поступает  $n$  импульсов. В итоге выходной сигнал цепи стробирования, то есть записываемый  $\varphi$ ,  $t$ -отклик ячейки, является результатом усреднения многих входных откликов (при  $f=0,1$  кГц за время записи усреднение проводится по  $10^4$  откликам). Пропорционально  $n$  в нем уменьшается доля помех, следовательно, можно работать с меньшими амплитудами импульса по сравнению со способом регистрации единичных им-

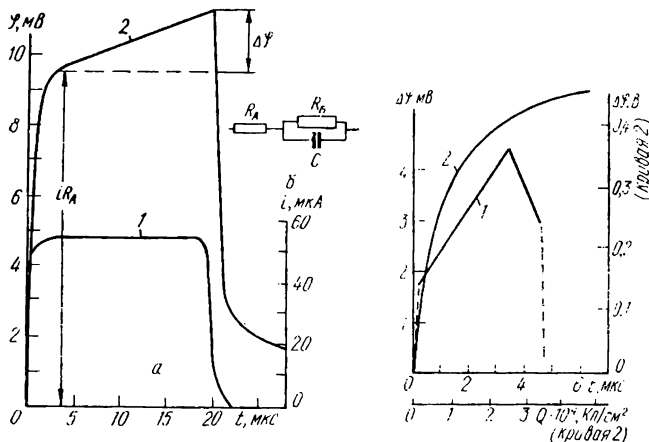


Рис. 2. Исходный импульс тока  $i$ ,  $t$  (1) и импульсная характеристика  $\varphi$ ,  $t$  (2) RC-цепочки (б) ( $i_u=5$  мА,  $\tau_u=20$  мкс,  $f=10$  кГц,  $R_A=200$  Ом,  $R_B=7,42$  кОм и  $C=0,4$  мкФ).

Рис. 3. Импульсная характеристика  $\Delta\varphi$ ,  $t$  (1) и кривая заряжения  $\Delta\varphi$ ,  $Q$  (2) электрода CdS/KCl—LiCl ( $400^\circ$ ,  $\tau_u=6$  мкс,  $f=300$  Гц, амплитуда тока  $i_u=50$  мкА/см<sup>2</sup> для (1) и 5 мА/см<sup>2</sup> для (2)).

пульсных характеристик. Чувствительность измерений по схеме рис. 1 составляет по времени  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  с, по потенциалу  $\sim 25$  мкВ.

Способ обработки получаемых графиков понятен из примера, приведенного на рис. 2, а, для стандартной эквивалентной схемы ячейки рис. 2, б. При  $\tau_u < \tau_{я}$ , где  $\tau_{я}$  — постоянная времени ячейки,  $\varphi$ ,  $t$ -график имеет резкий подъем, пропорциональный последовательному сопротивлению  $R_A$ , и пологий прямолинейный участок. Наклон последнего равен, согласно равенству  $C=idt/d\varphi$ ,  $d\varphi/dt$ , если внутри интервала изменения потенциала  $\Delta\varphi$  емкость  $C$  постоянна. Поскольку по условиям измерений  $\Delta\varphi$  составляет обычно несколько милливольт, то при малом вкладе фарадеевского импеданса и индуктивности цепи ячейки из полученных по схеме рис. 1  $\varphi$ ,  $t$ -откликов ячейки можно получить емкость двойного слоя  $C$  и сопротивление омических потерь  $R_A$ . Для примера, рассмотренного на рис. 2, погрешности определения  $C$  и  $R$  составляет  $\sim 3\%$ . На рис. 3 приведены импульсная характеристика и кривая заряжения электрода CdS/KCl—LiCl ( $400^\circ$ ). Полученные значения емкости и последовательного сопротивления согласуются с измеренными при помощи моста переменного тока Р-5021.

Кривые заряжения  $Q$ ,  $\varphi$  (рис. 3, кривая 2) получали при работе с импульсами тока, характеризующимися большой амплитудой и скважностью. Эти графики пересчитываются в  $C$ ,  $\varphi$ -кривые, которые, однако, могут отличаться от полученных из графика рис. 2, (кривая 1) или непосредственно измеренных на переменном токе. Различие обусловлено быстрой поляризацией электрода. Вследствие этого через электрод проходит меньшее количество электричества, что позволяет расширить область исследуемых потенциалов, например для CdS — охватить катодную область. Кроме того, изменение скорости поляризации несет информацию о вкладе поверхностных состояний.

1. Кута Я., Егер Э. Методы измерения в электрохимии.— М.: Мир, 1977.—Т. 1. 585 с.  
2. Панов Э. В., Шелихов Е. Г. Изучение переходного процесса в электрохимической ячейке.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 9, с. 987—989.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
20 января 1983 г.

УДК 541—14:535.012

## ИОННЫЕ МЕЗОФАЗЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ БУТИРАТОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

В. Д. Присяжный, В. Н. Мирный, Т. А. Мирная

Некоторые соли низших алкановых кислот (число атомов углерода меньше 7) образуют при плавлении ионные жидкие кристаллы [1]. Этому способствует вытянутая форма карбоксилат-аниона и сильные кулоновские катион-анионные ориентирующие взаимодействия. Литературные данные об исследовании мезоморфных свойств смешанных расплавов таких солей отсутствуют.

Мы изучили термическое поведение бинарных смесей  $C_3H_7COONa$ — $C_3H_7COOK$  (1) и  $C_3H_7COONa$ — $C_3H_7COOLi$  (2), причем в первой системе оба компонента являются мезоморфными, а во второй только один — бутират натрия [2, 3]. Пропускание поляризованного света исследовали на поляризационном микроскопе «Amplival» в отраженном свете с фотометрической приставкой и высокотемпературным нагревательным столиком. Электропроводность на частоте 1 кГц измеряли по методике, описанной в [4]. Кривые нагревания и охлаждения записывали на дериватографе ОД-102 (МОМ, Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, скорость нагрева — 6 град/мин, навески составляли 600—700 мг, эталон — оксид алюминия. Все измерения проводили в атмосфере очищенного аргона.

На основании исследований (рентгеноструктурных и оптической анизотропии, анизотропии диамагнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и электропроводности) мезофаз индивидуальных карбоксилатов щелочных металлов [2] можно высказать предположение об их структуре. Отрицательно заряженные карбоксильные группы анионов сгруппированы щелочными катионами в параллельные плоскости. Перпендикулярно этим плоскостям в смектических слоях расположены алкильные цепочки анионов. Такое упорядоченное расположение органических анионов приводит к оптической анизотропии, которая проявляется в двулучепреломляющих свойствах жидкокристаллических доменов. Это явление лежит в основе используемого нами метода для определения температуры переходов кристалл — мезофаза ( $T_{пл}$ ) и мезофаза — изотропный расплав ( $T_c$ ) по появлению пропускания поляризованного света в скрещенных поляризаторах при возникновении мезофазы.

Для получения дополнительных сведений об изменениях межионных взаимодействий и уточнения значений  $T_c$  в системах (1) и (2) была измерена удельная электропроводность в зависимости от температуры. Резкое понижение проводимости при переходе из изотропного расплава в мезофазу делает этот переход ярко выраженным, в отличие от менее выраженных тепловых эффектов на кривых ДТА (рис. 1, а, б). Учитывая сложную форму органических анионов, можно предположить, что в расплавах этих солей катионы значительно более подвижны, чем их противоионы. В жидкокристаллических доменах катионы почти свободно мигрируют вдоль электростатических плоскостей при чрезвычайно низкой энергии активации (3,8 кДж/моль), что обнаружено при измерении электропроводности в образцах, микродомены которых упорядочены предварительно наложенным постоянным магнитным полем [2]. Однако в отсутствие внешнего ориентирующего магнитного поля