

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра физики твердого тела

**ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ  
БРИГГСА-РАУШЕРА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ КОНДЕНСАТОРА  
ПЕРЕМЕННОЙ ЕМКОСТИ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 201 группы  
направления 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»  
факультета нано- и биомедицинских технологий  
Кутиковой Оксаны Юрьевны

Научный руководитель

доцент к.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

А.П. Рытик

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

И. о. зав. кафедрой

профессор д.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

А. В. Скрипаль

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2019

**Введение.** Представить будущее человечества без химических источников тока и электрохимических конденсаторов уже затруднительно. Требования к суперконденсаторам постоянно растут, на данный момент времени к недостаткам следует отнести: не достаточный уровень накопления электроэнергии, малое номинальное напряжение, высокая степень саморазряда, невозможность регулирования емкости заряда и работу только на низких частотах. Одним из главных направлений решения этих проблем является создание более совершенного электролита суперконденсатора и обеспечение качественного двойного слоя.

До настоящего времени в полной мере в радиоэлектронике не использованы свойства автоколебательных химических процессов. Реализация исследования таких химических процессов позволит создать новые приборы и расширить возможности и параметры существующих элементов электроники.

Расширение параметров суперконденсаторов является актуальной задачей, поскольку ускорит переход к экологически чистой энергетике, переходу на использование электротранспорта и внедрению интеллектуальных систем. Разработка нового прибора – переменной во времени электрохимической емкости может расширить возможности современной техники, в частности, при создании нового типа генераторов шума. Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике сможет повысить эффективность добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, поспособствует формированию новых источников, способов транспортировки и хранения энергии [1]. В настоящее время интерес к ЭК ещё более возрос в связи с возможностью их широчайшего использования для гибридного электротранспорта.

Установлено, что электрические свойства реакции Бриггса-Раушера проявляют не только свойства периодичности, но и свойства фотонного кристалла. Таким образом, изменение диэлектрической проницаемости отдельных элементов среды, будет изменять емкость всего электрохимического конденсатора. Одним из перспективных направлений в

этом может быть расширение параметров современных суперконденсаторов, в частности, увеличение емкости накопления электроэнергии и расширение рабочего частотного диапазона. В 2016 году нашей группой были обнаружены свойства так называемого фотонного кристалла у раствора автоколебательной реакции Бриггса-Раушера [2]. Использование автоколебательного химического процесса в качестве электролита конденсатора может позволить создать электрохимическую емкость, которая периодически меняет во времени свое значение, как под действием внешнего излучения, так и автоматически. Появляется принципиально новая возможность создания электрохимического конденсатора с управляемыми параметрами внешним электромагнитным излучением. Кроме того, возможно будет решить фундаментальную проблему расширения диапазона параметров современных электрохимических емкостей, в частности увеличить емкость накопления электроэнергии и расширить рабочий частотный диапазон.

**Целью работы** является исследование возможности разработки переменной во времени электрической емкости на основе автоколебательной химической реакции и возможности управления величиной емкости оптическим излучением.

В задачи исследования входят:

1. Поиск, физико-химическое обоснование и классификация существующих химических автоколебательных реакций. Критический анализ современных источников, использующих автоколебательные химические процессы, в частности использование автоколебательных реакций в качестве электролита с переменными электрическими свойствами;
2. Проведение исследований автоколебательной реакции с наиболее подходящими электрическими свойствами для создания электрохимической емкости;
3. Исследование диапазона изменения диэлектрической проницаемости фаз раствора автоколебательной реакции Бриггса-Раушера, в частности, в

процессе образования двойного электрического слоя на угольных электродах;

4. Подбор материала электродов для получения максимальной энергетической плотности заряда, не влияющего на ход реакции;

7. Разработка переменной электрохимической емкости на основе автоколебательной реакции Бриггса-Раушера;

8. Создание электрической схемы генератора на основе разработанной электрохимической емкости. Измерение параметров генератора: пределы перестройки частоты.

**Основное содержание работы.** Реакция Бриггса-Раушера является одной из наиболее часто используемых автоколебательных реакций, которую применяют для постановки различного рода экспериментов. Это связано с тем, что реакция Бриггса-Раушера свободно протекает при комнатных условиях, легко воспроизводима и достаточно чувствительно к внешним воздействиям. Первым шагом выполнения выпускной квалификационной работы было выявление влияния микропримесей, на характер осцилляций реакции Бриггса-Раушера. Качестве примесей было выбрано три вещества: ацетон, этанол и хлорид натрия.

*Влияние ацетона.* В первой серии экспериментов исследовали особенности автоколебательного режима БР в присутствии ацетона. Установлено, что при добавлении в раствор ацетона происходит увеличение периода времени осцилляций реакции БР. Одной из возможных новых стадий реакции при добавлении ацетона могло быть взаимодействие ацетона с водой, содержащейся в растворе. При добавлении ацетона могло происходить также взаимодействие ацетона с йодом с образованием трийодметана (йодоформ).

Был установлен минимальный предел количества ацетона в среде реакции БР, при котором изменяется время между осцилляциями — в рамках данного исследования он составил 1,7% от общего объема смеси. В зависимости от концентрации ацетона, происходит существенное отличие по периоду протекания колебательных процессов.

*Влияние этанола.* Во второй серии экспериментов в раствор реакции Бриггса-Раушера в качестве примеси добавляли этанол (чистотой 89%), в объемах 0,80%, 1,70%, 2,40%, 3,20%, 4,80%. Отметим, что добавление этанола приводит к увеличению количества осцилляций и общего времени существования автоколебательного режима.

*Влияние соли NaCl.* В третьей серии экспериментов исследовали особенности автоколебательного режима БР в присутствии хлорида натрия. Был установлен минимальный предел количества NaCl в среде реакции БР, при котором наблюдаются изменения времени между осцилляциями — в рамках данного исследования он составил 0,006% от общего объема смеси. Так же, как и в случае с ацетоном, в начальный момент времени протекания реакции, колебания потенциала происходят у всех образцов одновременно, однако, с течением времени колебания в растворе образца с максимальной массовой долей растворенного вещества 0,0091% происходят с запаздыванием относительно остальных образцов. Стоит обратить внимание на то, что хлорид натрия влияет на так называемый пороговый эффект реакции. Отметим, что это единственная примесь, которая при таких малых концентрациях вызывает уже сильный эффект. То есть, насыщение происходит в разных стадиях реакции, в зависимости от добавленного количества микропримеси NaCl [3].

Следующим этапом было выявления влияния освещенности на характер протекания реакции. Проводились исследования устойчивости и динамики параметров осцилляций автоколебательной реакции БР при воздействии оптического видимого и ультрафиолетового излучения. При значениях освещенности, близких к нулю, осцилляции уменьшаются вплоть до полного прекращения. Пороговый характер изменения цвета химического раствора реакции – при отсутствии освещения раствор реакции остается прозрачным, однако достаточно кратковременного освещения и раствор реакции становился не прозрачным, тем самым заканчивая автоколебательную реакцию. Результаты попеременного воздействия ультрафиолетового излучения приводят к уменьшению колебаний

электрохимического потенциала иода и частоты колебаний реакции БР. воздействие. Использование ультрафиолетового излучения не подавляет реакцию, а изменяет параметры ее осцилляций. Эти исследования показали высокую чувствительность реакции к такого рода воздействиям.

В качестве источника света использовалась лампа накаливания со световым потоком около 250 Лм, которая устанавливалась под прозрачное дно емкости с реакцией БР. Были проведены эксперименты с периодическим воздействием света. Период (Т) был равен 35, 30, 25, 20, 15, 10, 7, 6 с., что соответствовало частотам от 0,03 до 0,14 Гц. При этом скважность импульсов света составляла 5 с. Анализ полученных данных показал, что если период воздействия сопоставим или больше периода автоколебательного режима или меньше ( $T = 35\text{с}, 30\text{с}, 8\text{с}, 7\text{с}$ ), то происходит явление затягивания частоты. При воздействии, близком к периоду собственных колебаний БР, например, 25 с (0,04 Гц), собственные колебания БР постепенно становятся равными по частоте вынужденным колебаниям. Для периода внешнего воздействия 10 и 30с (0, 1 и 0,03 Гц) при использовании лампы со световым потоком более 250 Лм частота колебаний БР становилась равной частоте внешнего воздействия, то есть наблюдается эффект синхронизации. Были проведены эксперименты, выявляющие зависимость области синхронизации от мощности излучения. Результаты измерений приведены на рисунке 1.

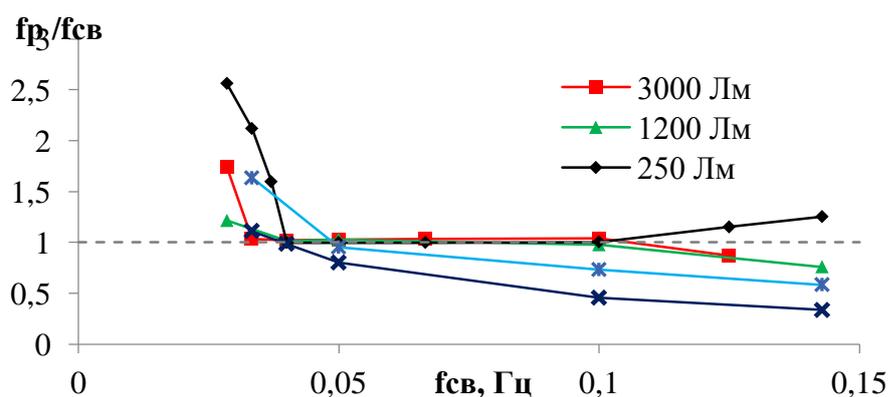


Рисунок 1 - Зависимость средней частоты осцилляций при различной частоте освещения для разных мощностей излучения. По горизонтали отложена частота внешнего освещения ( $f_{св}$ ), по вертикали – отношение частоты осцилляций среды реакции БР к частоте внешнего освещения ( $f_p/f_{св}$ )

Из рисунка 1 следует, что минимальный световой поток от лампы накаливания, при котором происходила синхронизация в относительно большом диапазоне частот, составлял 250 Лм. Эффект «затягивания» частоты наблюдался для частоты внешнего воздействия 0,029; 0,033; 0,039; 0,125 и 0,143 Гц при световом потоке 250 Лм. Для той же лампы на частотах из диапазона 0,04–0,10 Гц возникал эффект синхронизации, т.е. совпадение частоты следования импульсов света с частотой колебаний реакции БР. При этом для данных реактивов (и условий эксперимента) собственная частота осцилляций в контроле в среднем составляла 0,036 Гц. При увеличении мощности излучения внешнего источника диапазон синхронизации сдвигался в низкочастотную область концентрационных колебаний, ширина же диапазона изменялась незначительно. При световом потоке от источника менее 250 Лм синхронизация автоколебательного режима реакции не возникала, при световом потоке от источника освещения более 5000 Лм автоколебательный процесс реакции БР останавливался.

Так, при световом потоке 3000 Лм, синхронизация начиналась с 0,03 Гц и происходила примерно до 0,07 Гц. Следует отметить, что включение света всегда инициировало желтый цвет фазы реакции, а при выключении цвет раствора становился синим, при этом, чем мощность излучения была больше, тем с большей скоростью происходили изменения цвета. При некоторых частотах периодического воздействия света цвет раствора реакции БР до включения света становился желтым, либо при включении освещения резко переходил из синего в желтый цвет фазы. При световом потоке излучения более 1200 Лм реакция на последних осцилляциях начинала переходить в синий цвет раствора еще до момента выключения освещения. При меньшем световом потоке (250 Лм) такого не происходило: пока есть освещение, среда реакции – желтая.

Основной задачей выпускной квалификационной работы было измерение частоты генератора на основе разработанной электрохимической емкости. Для этого производилось измерение диэлектрической

проницаемости ( $\epsilon$ ) различных химических сред для выявления наиболее подходящей. Использовали векторный анализатор цепи AgilentTechnologies.

Из всех исследуемых химических сред, реакция БР является единственной средой, проницаемость которой меняется периодически во времени. Используя данные, полученные при измерении диэлектрической проницаемости, произвели расчёты емкости по формуле:

$$- \quad (1),$$

Где  $C$ - емкость,  $\epsilon$ -диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$ - диэлектрическая постоянная,  $S$ - площадь обкладки,  $d$ -расстояние между электродами. Площадь обкладки в нашем случае равна  $2.5 \text{ см}^2$ , а расстояние между электродами составляет  $1,5 \text{ см}$ . Диэлектрическая постоянная равна  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ .

При расчетах получаем:

- $C1 = 1,34 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,23 \text{ пФ}$
- $C2 = 1,8 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,31 \text{ пФ}$
- $C3 = 1,34 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,23 \text{ пФ}$
- $C4 = 1,8 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,31 \text{ пФ}$
- $C5 = 1,3 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,23 \text{ пФ}$
- $C6 = 1,8 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,31 \text{ пФ}$
- $C7 = 1,5 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,265 \text{ пФ}$
- $C8 = 1,7 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,3 \text{ пФ}$
- $C9 = 1,2 \text{ Ф/м} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 0,02 \text{ м} = 0,2124 \text{ пФ}$

По полученным расчетам построили график зависимости значений емкости от времени при разных фазах реакции Бриггса-Раушера:

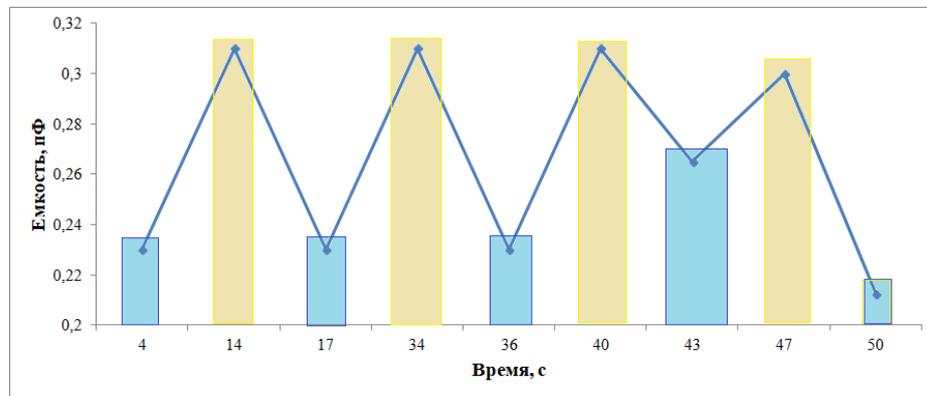


Рисунок 2 - Зависимость емкости реакции Бриггса-Раушера от времени протекания реакции

Из рисунка 2 видно, что емкость реакции, в ходе ее протекания, претерпевает изменения. Реакция БР проходит двухцветный колебательный цикл. Исходя из этого, вызвало интерес пронаблюдать, как в зависимости от той или иной фазы изменяется емкость. Из рисунка 2 видно, что емкость меняется при переходе от синей фазы к желтой. Причем минимальное значение емкости соответствует первому колебанию и последнему, когда реакция находилась в насыщении.

Для реализации эксперимента была собрана установка, в основу которой была взята схема генератора. Вместо конденсатора С1 в блоке Б (рис.3) использовали кювету с раствором реакции Бриггса-Раушера.

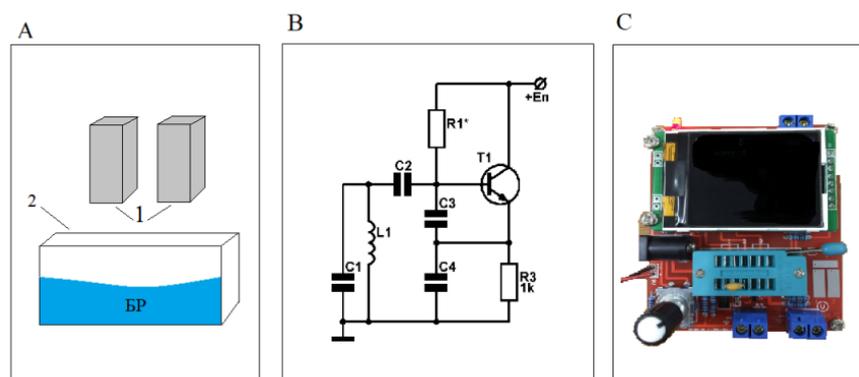


Рисунок 3 - Экспериментальная схема установки для измерения частоты генератора с использованием электрической переменной емкости. Здесь: Блок А: 1- угольные электроды, 2- кювета с раствором реакции БР; блок В: генератор; Блок С: измеритель частоты

Особенность схемы состоит в том, что в блоке Б, вместо емкости С1, используются составляющие из блока А, а именно угольные электроды, опущенные в кювету с раствором реакции Бриггса-Раушера.

В ходе эксперимента в кювету наливали по 5 мл каждого раствора реакции БР и опускали в раствор угольные электроды. Далее на дисплее схемы частотомер фиксировали изменения частоты раствора реакции в различных фазах. Из полученных данных построили график зависимости частоты реакции БР в различных фазах от времени (рис.4).

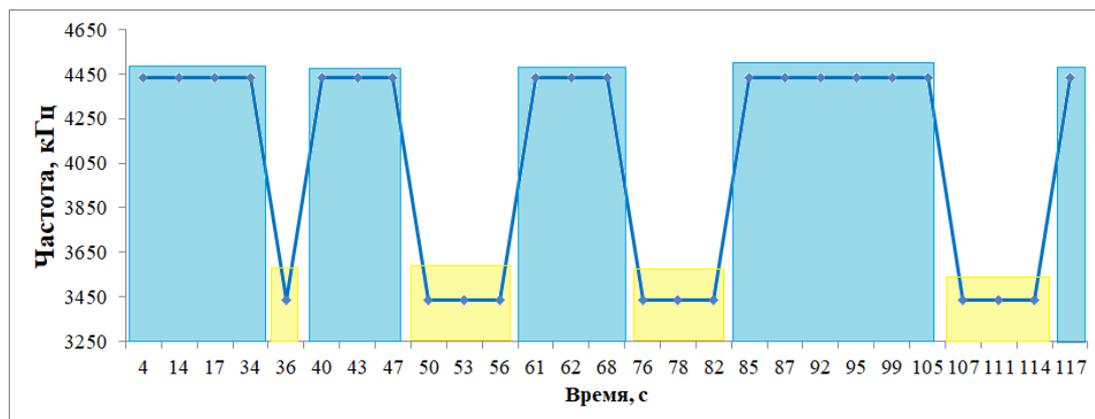


Рисунок 4 - Зависимость частоты от времени протекания реакции Бриггса-Раушера. Синие участки- синий цвет раствора реакции, Желтые участки- желтый цвет раствора реакции

Из рисунка 4 видно, что частота реакции, в ходе ее протекания, претерпевает изменения. Реакция БР проходит двухцветный колебательный цикл. Исходя из этого, вызвало интерес пронаблюдать, как в зависимости от той или иной фазы изменяется частота. В момент времени, когда реакция находилась в фазе синего цвета, частота на всем промежутке времени этой фазы оставалась постоянной. Но при смене фазы реакции частота резко уменьшалась. Следующим шагом был произведен расчет частоты по ранее полученным результатам емкости для подтверждения экспериментальных результатов частоты. Формула для расчеты частоты:  $\omega = \frac{1}{C}$ , где

$$\omega_c = \frac{1}{C_c}$$

$$\omega_b = \frac{1}{C_b}$$

$$\omega_{б2} = \underline{\hspace{2cm}} \underline{\hspace{2cm}} \quad 4000 \text{ к}$$

$$\omega_{с2} = \underline{\hspace{2cm}} \underline{\hspace{2cm}} \quad 4458 \text{ Гц}$$

Исходя из расчётов частоты можно сделать вывод, что данные, полученные теоретическим и экспериментальным расчетами практически совпадают. Предположительно небольшие различия связаны с ошибкой построения эксперимента.

Для визуализации полученных результатов приведем две кривых на графике зависимости частоты от времени для эксперимента и для теоретического расчета частоты (рис. 5).

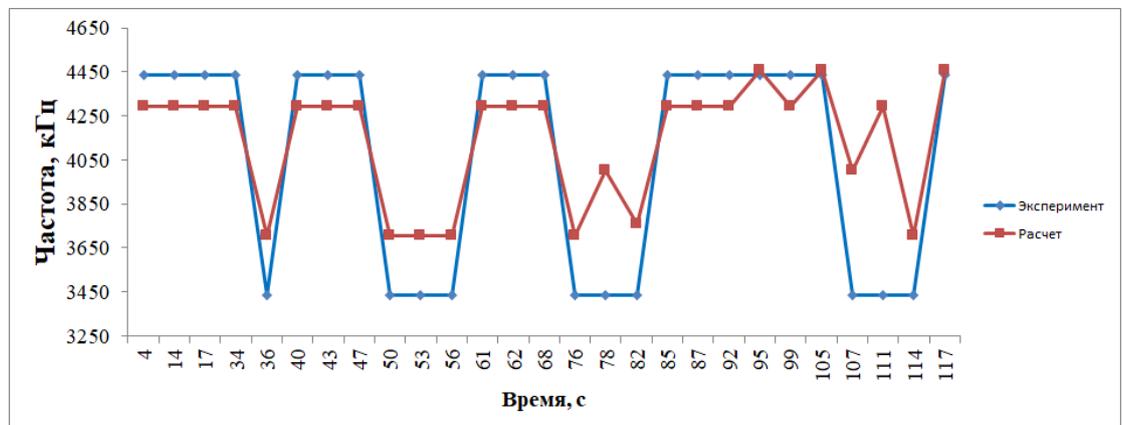


Рисунок 5 - Зависимость частоты от времени для эксперимента и расчета

Из рисунка 5 видно, что экспериментальные данные условно совпадают с расчетом частоты. Значения частоты имеют незначительные отклонения, однако форма кривых повторяется.

**Заключение.** В ходе работы был проведен критический анализ литературы по существующим автоколебательным реакциям. В процессе анализа было решено остановить свой выбор именно на автоколебательной реакции Бриггса-Раушера, поскольку она имеет высокую чувствительность к изменениям внешних физических условий, ход реакции зависит от оптического излучения и количества исходных реагентов. Кроме того, реакция Бриггса-Раушера в настоящее время является общепризнанной системой для оценки влияния внешних факторов и микропримесей. В ходе выполнения выпускной квалификационной работы был выполнен ряд экспериментов с устойчивостью автоколебательного режима реакции, а именно выявление влияния примесей на характер протекания реакции БР. Характеристики реакции Бриггса-Раушера продемонстрировали высокую чувствительность к присутствию примесей ацетона, этанола и NaCl. При этом NaCl, является единственной примесью, которая вызывает сильный эффект при малых концентрациях. Также благодаря результатам этого эксперимента можно говорить об управлении химическим процессом осцилляции и его остановки в определенной фазе, путем добавления примесей в реакции.

Следующим результатом исследования было выявление влияния освещенности на характер протекания реакции. Показана возможность существования в растворе с автоколебательной реакцией Бриггса-Раушера режимов затягивания частоты, синхронизации и «выключения» автоколебаний в результате периодического светового воздействия белым светом. Выполнена серия экспериментов, где в качестве электролита жидкостного конденсатора использовался раствор реакции БР и показана возможность разработки управляемой светом электрической емкости. Наблюдавшиеся закономерности могут представлять интерес при исследовании параметров суперконденсаторов, поскольку это может помочь ускорить переход к экологически чистой энергетике, осуществить переход на использование электротранспорта и внедрению интеллектуальных систем.

Важным аспектом является получение результатов эксперимента в ходе подбора материала электродов не влияющего на ход реакции. Исследованы параметры автоколебательной реакции Бриггса- Раушера при использовании различных электродов: ионоселективного электрода (йодид) и электрода сравнения (хлоридсеребряного электрода, угольного электрода, платинового электрода). Показано, что использование хлоридсеребряного электрода может вносить изменения в параметры автоколебательного процесса реакции Бриггса-Раушера, в связи с высокой чувствительностью реакции к примеси, связанной с диффузией электролита из хлоридсеребряного электрода. Угольный и платиновый электроды в силу своей химической инертности не вносят никаких изменений в химический состав исследуемого раствора, в то время как хлоридсеребряный электрод привносит изменения в среду используемой реакции путем добавления микроколичеств примеси KCl. Предположительно, раствор электролита, который присутствует в электроде, постепенно стекает в среду реакции через асбестовое волокно и солевой мостик. Перетекание электролита происходит в достаточном количестве, при котором наблюдаются изменения в характере осцилляций, а именно это сказывается на количестве колебаний, времени жизни реакции, амплитуде. Таким образом, можно заключить, что угольный электрод как нельзя лучше подходит для использования, в различного рода, экспериментальных исследованиях.

Основным звеном работы стало проведение разработки электрохимической емкости на основе автоколебательной реакции. И создание схемы установки для измерения параметров частоты. В ходе исследования было выявлено, что диэлектрическая проницаемость реакции БР изменяется и имеет определенную систематичность, связанную с изменением фазы реакции. Таким образом использование автоколебательного химического процесса в качестве электролита позволяет создать электрохимическую емкость, которая периодически меняет во времени свое значение, как под действием внешнего воздействия, так и автоматически. Исходя из результатов, полученных в ходе работы появляется

принципиально новая возможность создания электрохимического конденсатора с управляемыми параметрами внешним воздействием.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриц В. И., Дуовой Т. В. Ионистры / Электронная техника и технологии/ Том 12015 г. С. 34.
2. Усанов Д.А., Рытик А.П. Свойства фотонного кристалла, образованного раствором с автоколебательной реакцией Бриггса–Раушера // Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 12, С. 45-50
3. Усанов Д. А., Рытик А. П., Кутикова О. Ю., Иванова А. А. Влияние микропримесей на характер осцилляций реакции бриггса–раушера // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2017 Т. 25, вып. 2. С. 63-73. DOI: 10.18500/0869-6632-2017-25-2-63-73