

УДК 541.135.4

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

С. В. Карпачев, И. Д. Ремез, В. В. Сальников, А. Т. Филяев

Дан обзор работ, посвященных исследованию свойств двойного электрического слоя и точек нулевого заряда некоторых металлов в твердом электролите из стабилизированной двуокиси циркония. Рассмотрено влияние электродного потенциала, температуры и состава газовой фазы на емкость двойного слоя и точку нулевого заряда. По экспериментальным данным установлено соответствие по потенциалу минимума кривых «емкость — потенциал» и точек нулевого заряда для олова и серебра.

Библиография — 16 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2001
II. Экспериментальные данные по строению двойного электрического слоя в твердых электролитах	2001
III. Потенциалы нулевого заряда металлов	2005

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время благодаря работам А. Н. Фрумкина и его школы выяснено значение изучения строения двойного электрического слоя и потенциалов нулевого заряда для электрохимической кинетики. А. Н. Фрумкин¹ с сотр. на примере катодного выделения водорода из кислотных водных растворов обнаружил зависимость перенапряжения от концентрации постороннего электролита при постоянстве плотности тока и концентрации кислоты. Было показано, что это обусловлено влиянием добавки нейтрального электролита на структуру двойного слоя (на величину ψ_1 -потенциала). Кроме того, А. Н. Фрумкин показал², что в случае катодного восстановления сложных анионов ток резко падает при достижении потенциала нулевого заряда за счет возрастания диффузности двойного слоя. Данный эффект был установлен для нескольких металлов, потенциалы нулевого заряда которых заметно изменяются.

В последнее время приобретают большое практическое значение электрохимические ячейки с электролитом из стабилизированной двуокиси циркония, поэтому встал вопрос о необходимости более глубокого изучения электрохимической кинетики в твердых электролитах; было начато изучение свойств двойного электрического слоя и потенциалов нулевого заряда металлов в твердом электролите из стабилизированной двуокиси циркония. Экспериментальный материал, полученный на новом типе электролита, очень интересен в свете теоретических идей, развиваемых А. Н. Фрумкиным и его школой.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРОЕНИЮ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Первые измерения емкости двойного слоя в электролите из стабилизированной двуокиси циркония были сделаны нами на электроде из платиновой проволоки³. Зависимость емкости двойного электрического слоя

от потенциала представлена на рис. 1. Кривые зависимости емкости от потенциала имеют ярко выраженный минимум при определенном потенциале. Измерения были выполнены при 1020°C в электролите состава 85 мол. % $\text{ZrO}_2 + 15$ мол. % CaO в атмосфере аргона, который очищали

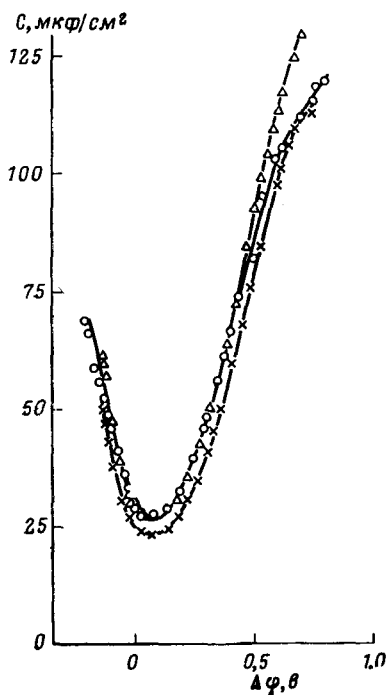


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости двойного электрического слоя от потенциала на платиновом электроде. Показана воспроизводимость на трех образцах
Рис. 2. Частотная зависимость емкости и сопротивления

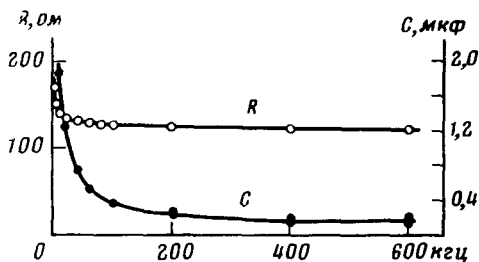


Рис. 2

от кислорода путем пропускания его при 650°C над металлическим кальцием. Все измерения были выполнены на частоте 10 кГц при последовательной схеме соединения сопротивления и емкости в плече моста переменного тока. Как было установлено позже, при 10 кГц еще имеется дисперсия емкости, поэтому измеренные величины емкости содержат некоторую ошибку; однако характер зависимости емкости от потенциала, вероятно, правилен.

Мы предположили, что дисперсия емкости при таких сравнительно больших частотах обусловлена малостью фарадеевского импеданса из-за высокой температуры. Отсюда возникла необходимость работы при более высоких частотах. Кроме того, целесообразно было использовать в качестве исследуемого электрода не твердый металл, а каплю расплавленного металла. Очевидно, что в этом случае поверхность контакта электрода и электролита, определенная по геометрическим размерам, будет ближе к истинной.

В этом же электролите при 970°C в атмосфере очищенного аргона проведены измерения емкости двойного слоя на жидких каплях серебра и олова при равновесном потенциале⁴. Потенциалы электродов определялись с помощью электрохимического газоанализатора. Газоанализатор⁵ представлял собой керамическую пробирку из стабилизированной двуокиси циркония, на внутренней и внешней поверхности которой наносились платиновые электроды. Пробирка помещалась так, что наружный электрод находился в газовом пространстве электрохимической ячейки, а внутреннее пространство пробирки сообщалось с атмосферой.

Возникающая в концентрационной электрохимической цепи разность потенциалов между платиновыми электродами позволяла определить давление кислорода в газовом пространстве ячейки; оно составляло 10^{-12} — 10^{-14} атм. Импедансом второго электрода из платины (который наносился на поверхность пластинки твердого электролита, противоположную той, где находилась капля) пренебрегали в связи с его большой поверхностью. Специальными экспериментами установлено, что вспомогательный электрод был в условиях опытов практически неполяризуемым.

На рис. 2 представлены кривые, характеризующие дисперсию активного сопротивления R и емкости C . Величины R и C пересчитывали на последовательную схему замещения. Видно, что при частоте около 500 кГц достигается постоянство емкости; на этой частоте и были проведены измерения. Оценив величину поверхности контакта капли металла и электролита, приблизительно определили удельную емкость двойного слоя. В случае серебра и олова она оказалась одной и той же — 20 мкф/см².

Несколько позже мы более подробно исследовали дисперсию емкости и активного сопротивления⁶. В качестве электролита использовали двуокись циркония, стабилизированную окисью иттрия; температура 970°С. Давление кислорода в исследуемой ячейке поддерживали, как и прежде, в пределах 10^{-12} — 10^{-14} атм. Дисперсию емкости исследовали в зависимости от содержания в твердом электролите окиси иттрия, а также потенциала электрода. Было установлено, что величина емкости в последовательном соединении становится постоянной при частоте 600 кГц. В интервале изменения частоты от 400 до 600 кГц емкость менялась незначительно — до 10%; поэтому все последующие эксперименты были проведены на частоте 400 кГц, так как с повышением частоты переменного тока возрастает ошибка в измерении составляющих импеданса. Это позволяет считать, что в случае последовательного соединения активного сопротивления и емкости, импеданс которых равен импедансу ячейки, активное сопротивление относится к сопротивлению электролита, а емкость является емкостью двойного электрического слоя.

Изложенную методику мы считали удовлетворительной и пользовались ею для изучения емкости двойного слоя на жидких каплях серебра и олова. Таблетка электролита имела диаметр 17 мм и толщину 1,8 мм; диаметр металлических капель 0,7—1,0 мм. Падением потенциала в электролите можно пренебречь из-за малости поляризующих токов и высокой проводимости электролита. В связи с большой поверхностью платинового электрода его вкладом в измеренную емкость пренебрегали. Потенциал исследуемого электрода отсчитывали относительно воздушного электрода сравнения.

На рис. 3 приведены кривые зависимости емкости жидкого электрода от поляризации для серебра и олова. Эти кривые имеют при определенных значениях потенциала глубокий минимум. Для серебра и олова потенциалы минимумов на емкостных кривых соответственно равны — 1,08 и — 1,29 в. Получены также кривые зависимости емкости от потенциала при различных давлениях кислорода в газовой фазе. Оказалось, что изменение давления кислорода не влияет на форму кривых и положение минимумов по потенциалу. Можно сделать вывод, что исследуемые электроды обратимы по кислороду. Поэтому регулирование потенциала путем изменения давления кислорода в газовой фазе ячейки или путем поляризации постоянным током приводит к одним и тем же результатам.

На рис. 3 нанесены также кривые зависимости активного сопротивления электролита от поляризации электрода, на которых имеется отчет-

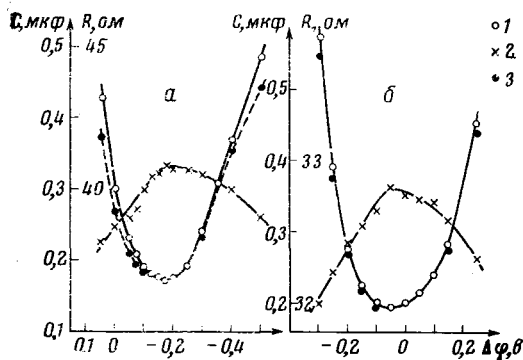


Рис. 3

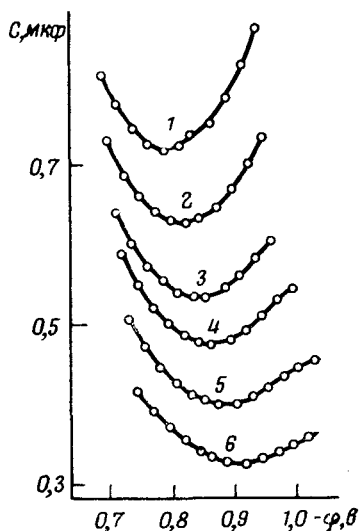


Рис. 4

Рис. 3. Кривые зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя (1) и сопротивления электролита (2) от поляризации на жидких каплях серебра и олова. а) — олово, б) — серебро. 3 — Емкость с учетом изменения площади контакта электрод/электролит за счет растекания капли

Рис. 4. Зависимость емкости двойного слоя от потенциала на жидком серебряном электроде при разных температурах. 1 — 1123, 2 — 1093, 3 — 1060, 4 — 1032, 5 — 1001, 6 — 969° С.

ливо выраженный максимум. Это можно объяснить тем, что с поляризацией меняется поверхностное натяжение на границе жидкой капли и твердого электролита, а в связи с этим меняется и величина площади контакта капли и твердого электролита. Есть основания полагать, что максимум активного сопротивления отвечает максимуму межфазного натяжения, т. е. потенциалу нулевого заряда металла. Так как минимум на кривой емкости и максимум на кривой сопротивления реализуются практически при одном и том же потенциале, то можно говорить о совпадении потенциалов минимума емкости с потенциалом нулевого заряда. Можно было бы предположить, что из-за упомянутого изменения площади контакта изменяется характер зависимости емкости от потенциала и положение потенциала минимума емкости. Но из значений сопротивлений электролита при разных потенциалах видно, что это влияние очень мало и не меняет ни потенциал минимального значения емкости, ни характер ее зависимости от потенциала (рис. 3, пунктирная кривая).

Исследование температурной зависимости емкости двойного слоя проводилось в интервале температур 970—1120° С на серебряном электроде в электролите с добавкой 8 мол. % окиси иттрия в атмосфере очищенного гелия на частоте 400 кГц⁻¹. Полученные результаты (рис. 4) показывают, что с повышением температуры величина емкости в минимуме растет, а сам минимум на кривых становится несколько острее. Однако, если отнести емкость к ее минимальному значению при данной температуре, то для всех шести температур точки хорошо ложатся на одну и ту же кривую (рис. 5). Отсюда можно сделать вывод, что зависимость емкости от потенциала во всем исследуемом интервале температур имеет одну и ту же природу. Действительно, если бы форма кривых частично определялась фарадеевским процессом, такого совпадения

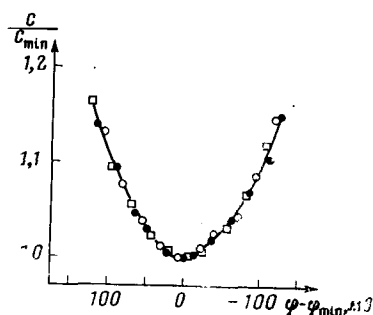


Рис. 5

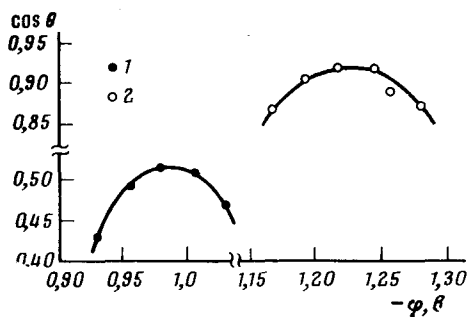


Рис. 6

Рис. 5. График зависимости C/C_{\min} от $(\varphi - \varphi_{\min})$ для трех температур (1123, 1060, 969°С). C — емкость двойного слоя при потенциале φ ; C_{\min} и φ_{\min} — значения емкости и потенциала в минимуме кривых (см. рис. 4).

Рис. 6. Изменение косинуса краевого угла смачивания с потенциалом: 1 — серебро, 2 — олово

трудно было бы ожидать. Поскольку на кривой зависимости $\lg C$ от $1/T$ точки хорошо укладываются на прямую, можно заключить, что во всем исследуемом интервале потенциалов емкость двойного слоя экспоненциально растет с температурой. Подобные кривые зависимости емкости от потенциала наблюдались и в расплавленных электролитах⁸.

III. ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА МЕТАЛЛОВ

В разбавленных водных растворах кривая зависимости емкости от потенциала тоже имеет минимум, совпадающий по потенциалу в случае симметричного электролита с точкой нулевого заряда. Для водных растворов теория этого явления, как известно, была дана А. Н. Фрумкиным. Однако, соответствующей теории для случая твердых и расплавленных электролитов еще нет. Поэтому необходимы дальнейшие исследования емкости двойного слоя на границе жидких металлов с твердым электролитом, в частности, провести подобные измерения в электролитах с разной дефектной структурой и на более широком круге металлов.

В электролите состава $0,88\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3 + 0,04\text{Al}_2\text{O}_3$ определены потенциалы нулевого заряда для жидких серебра, олова, золота и меди⁹. Твердый электролит имел форму таблетки диаметром 17 мм и толщиной 2—3 мм. Диаметр капли металла 2—3 мм. Таблетки электролита готовились по уже упоминавшемуся выше методу. Измерения на серебре и олове проведены при температуре 1085, на золоте при 1190, меди при 1174°С в атмосфере очищенного гелия. Давление кислорода в гелии составляло 10^{-12} — 10^{-14} атм. Очистка гелия от кислорода и определение остаточного давления кислорода осуществлялись так же, как и при измерении емкости двойного электрического слоя.

Определение потенциала нулевого заряда производилось путем измерения зависимости краевого угла θ от потенциала. Краевой угол смачивания определяли по фотографиям профиля капли; затем строили зависимость $\cos \theta$ от φ . В условиях постоянства состава газовой атмосферы при потенциале, отвечающем нулевому заряду, угол θ становится минимальным, а кривые зависимости $\cos \theta$ от φ имеют максимум. Платиновый электрод, нанесенный на нижнюю сторону таблетки, служил для поляризации капли постоянным током. Потенциал исследуемого электрода отсчитывали относительно воздушного электрода сравнения.

Кривые, полученные на серебре и олове, приведены на рис. 6. По отношению к воздушному электроду сравнения потенциалы нулевых зарядов серебра и олова соответственно равны $-0,97$ и $-1,23$ в⁹. Высокая температура экспериментов и исследуемые металлы были выбраны из тех соображений, чтобы равновесное давление кислорода над окислами металлов было больше остаточного давления кислорода в ячейке при данной температуре. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Разность потенциалов нулевого заряда серебра и олова равна $\varphi_0^{Ag} - \varphi_0^{Sn} = 0,26$ в. Разность же потенциалов, отвечающих минимальным значениям емкости двойного слоя на этих же металлах, $\varphi_C^{Ag} - \varphi_C^{Sn} = 0,21$ в. Приведенные цифры показывают, что разность потенциалов между минимальными значениями емкости для серебра и олова примерно совпадает с разностью потенциалов между точками нулевого заряда этих металлов. Совпадение следует считать удовлетворительным,

Значения потенциалов нулевого заряда φ_0^M (M — металл)

Металл	Твердый электролит		Водный электролит
	φ_0^M относительно воздушного электрода, в	φ_0^M по отношению к φ_0^{Sn} , в	φ_0^M по отношению к φ_0^{Sn} , в
Серебро	$-0,97$	$+0,26$	$-0,32$
Золото	$-0,99$	$+0,24$	$+0,56$
Медь	$-0,85$	$+0,38$	$+0,47$
Олово	$-1,23$	$0,00$	$0,00$

если учесть, что точность определения потенциалов нулевого заряда ± 25 мв.

По вопросу о соответствии потенциала минимума емкости двойного слоя потенциалу нулевого заряда в твердых электролитах имеется работа¹⁰, в которой показано, что при определенных предположениях о структуре поверхности твердого электролита подобное совпадение может наблюдаться. Вполне возможно, что в твердых и расплавленных электролитах такое соответствие имеет место не всегда.

Результаты измерений потенциалов нулевого заряда приведены к одной температуре (1085°C), согласно работе¹¹, и сведены в таблицу.

В качестве потенциалов нулевого заряда в водных растворах взяты значения, рекомендованные в работе¹². Наибольшее различие по сравнению с водными растворами наблюдается для серебра. Для золота потенциалы нулевого заряда совпадают по знаку, но отличаются на $0,32$ в. Для меди наблюдается наименьшая разница ($0,09$ в). Полученный экспериментальный материал недостаточно обширен, чтобы на его основе можно было сделать обобщающие выводы. Однако, целесообразно сказать несколько слов по поводу данных, приведенных в таблице.

А. Н. Фрумкин¹ была убедительно показана роль адсорбции не только ионов, но и нейтральных молекул, как обладающих собственным дипольным моментом, так и не обладающих им. Кроме того, А. Н. Фрумкин¹³ высказал идею, что в определенных условиях разность потенциалов нулевого заряда двух металлов может совпадать с разностью работ выхода электронов из этих металлов. Позднее А. Н. Фрумкин с сотр.¹⁴ дали подробную теорию этого эффекта, в которой учтена разная адсорбция молекул растворителя, в частности воды, на различных металлах.

Однако проводить это сравнение в условиях наших опытов едва ли будет целесообразным, так как работа выхода на исследованных металлах определена при комнатной температуре, а в наших опытах температура была выше 1000°C ; необходимо провести определение работ выхода для указанных металлов при высоких температурах. Не исключена также возможность, что в нашем случае в образовании скачка потенциала в точке нулевого заряда играет роль адсорбция, которая может быть различной на разных металлах. Можно предполагать, например, адсорбцию ионов кислорода или их вакансий.

Следует остановиться на результатах изучения влияния окиси углерода на потенциалы нулевого заряда серебра и олова¹⁵. Методика эксперимента не отличалась от описанной. При содержании в газовой фазе 50 мол. % окиси углерода потенциал нулевого заряда серебра оказался равным $-1,16$ в по отношению к воздушному электроду сравнения. В атмосфере гелия, как указывалось выше, этот потенциал равен $-0,97$ в. Таким образом, из-за присутствия в газовой фазе окиси углерода потенциал нулевого заряда серебра сместился в отрицательную сторону на $0,19$ в. Потенциал нулевого заряда олова при 50 мол. % окиси углерода оказался равным $-1,21$ в, а в атмосфере гелия он равен $-1,23$ в. Отличие на $0,02$ в — в пределах точности измерений, и можно считать, что изменение газовой фазы не повлияло на положение точки нулевого заряда олова.

Указанное смещение потенциала нулевого заряда серебра можно предположительно объяснить адсорбцией на границе раздела молекул окиси углерода. Возможно, в данном случае имеет место хемосорбция. Молекула окиси углерода обладает сравнительно небольшим дипольным моментом ($0,12 \cdot 10^{-18}$ абс. электростатических единиц); однако не исключена возможность, что за счет адсорбции молекула приобретает больший дипольный момент. Уместно здесь упомянуть о выполненных нами измерениях дифференциальной емкости двойного слоя на серебре в атмосфере CO_2 и CO ¹⁶. Измерения проводились при 970°C . Исследовалась зависимость емкости от потенциала; так же, как и в атмосфере гелия, были получены кривые с глубоким минимумом. Минимальная емкость возрастает с ростом содержания в газовой фазе CO , а потенциал минимума на кривых тоже смещается в отрицательную сторону.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, В. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. А. Н. Frumkin, Svensk Kemisk Tidskrift, 77, 6 (1965).
3. А. Т. Филяев, С. В. Карпачев, С. Ф. Пальгуев, ДАН, 149, 909 (1963).
4. А. Т. Филяев, С. В. Карпачев, И. Д. Ремез, Электрохимия, 11, 293 (1975).
5. Н. Peters, Н.-Н. Möbius, Патент ГДР № 21673 (1961): РЖХим, 9И144 (1962).
6. И. Д. Ремез, А. Т. Филяев, С. В. Карпачев, Электрохимия, 10, 337 (1974).
7. И. Д. Ремез, С. В. Карпачев, Л. М. Соловьева, В. Н. Чеботин, А. Т. Филяев, Электрохимия, 11, 292 (1975).
8. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис, ЖФХ, 36, 2322 (1962).
9. С. В. Карпачев, В. В. Сальников, А. Т. Филяев, Электрохимия, 8, 1856 (1972).
10. В. Н. Чеботин, Л. М. Соловьева, Электрохимия, 4, 858 (1968).
11. И. Д. Ремез, В. Н. Чеботин, Л. М. Соловьева, С. В. Карпачев, Электрохимия, 11, 296 (1975).
12. D. I. Leikis, K. V. Rybalka, E. S. Sevastyanov, A. N. Frumkin, Electroan. Chem. Interfac. Electrochem., 46, 161 (1973).
13. А. Frumkin, Svensk Kemisk Tidskrift, 77, 300 (1965).
14. А. Frumkin, B. Damaskin, I. Bagotskaya, N. Grigor'ev, Electrochimica Acta, 19, 75 (1974).
15. В. В. Сальников, С. В. Карпачев, А. Т. Филяев, Электрохимия, 10, 1384 (1974).
16. И. Д. Ремез, В. Н. Чеботин, С. В. Карпачев, Электрохимия, 11, 642 (1975).

Институт электрохимии Уральского научного центра Академии наук СССР, Свердловск