

ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА
НА КОНТАКТЕ $RbCu_4Cl_3I_2$

© 2000 Г.И. Остапенко

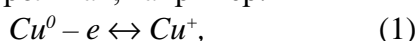
Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН

Исследована кинетика процесса электропереноса, происходящего на стеклоуглеродном электроде в контакте с твердым электролитом $RbCu_4Cl_3I_2$. В интервале потенциалов от нуля до потенциала разложения электролита на электроде происходит обратимая электрохимическая реакция $Cu^+ - e \leftrightarrow Cu^{2+}$. Скорость электродной реакции контролируется диффузией Cu^{2+} ионов в электролите. Коэффициент диффузии Cu^{2+} ионов равен $1,5 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Плотность тока обмена электродной реакции составляет около $20 \times 10^{-6} \text{ А/см}^2$.

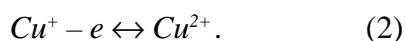
Введение

Электролит $RbCu_4Cl_3I_2$ обладает наиболее высокой проводимостью (по ионам Cu^+) среди низкотемпературных твердых электролитов. Поэтому актуальными являются мощные химические источники электрической энергии, работающие при комнатной температуре, а также электролитические суперконденсаторы с емкостью до 50 Ф/см^3 с этим электролитом. При функционировании этих устройств на контактах происходят электрохимические реакции, от скорости протекания которых зависят рабочие характеристики устройств.

Некоторые электрохимические реакции с участием Cu^+ ионов в медьпроводящих твердых электролитах, например:



исследованы достаточно подробно [1-3]. Однако такие твердые электролиты всегда содержат примесь Cu^{2+} ионов вследствие химической нестабильности соединений одновалентной меди. Поэтому в этих электролитах, в том числе в $RbCu_4Cl_3I_2$, имеет место электрохимическая реакция с участием Cu^{2+} ионов [4-8]:



Исследование этой реакции представляет значительный интерес, т.к. при некоторых допущениях [7] Cu^{2+} ионы можно связать с дырочной проводимостью медьпроводящих твердых электролитов, определяющей саморазряд электрохимических устройств с этими электролитами.

Реакцию (2) удобно исследовать при поляризации индифферентного (не медного) электрода. При потенциостатических исследованиях платинового [5] и стеклоуглеродного [7,8] электродов было выяснено, что вблизи равновесного потенциала скорость реакции (2) контролируется замедленной диффузией Cu^{2+} ионов в электролите.

В представляемой работе проведено подробное гальваностатическое исследование стеклоуглеродного электрода в контакте с твердым электролитом $RbCu_4Cl_3I_2$ при потенциалах от нуля до потенциала электрохимического разложения электролита ϕ_d (для $RbCu_4Cl_3I_2$: $\phi_d \approx 0,57 \text{ В}$ [9]).

Эксперимент

Твердый электролит $RbCu_4Cl_3I_2$ готовили по способу, описанному в [10]. Структуры: $Cu / RbCu_4Cl_3I_2 / C$ (стеклоуглерод) приготавливали в атмосфере сухого воздуха (осушитель P_2O_5) путем прессования при давлении $2,2 \times 10^8 \text{ Па}$ порошков $RbCu_4Cl_3I_2$ и меди к плоскому стеклоуглеродному диску диаметром 12 мм . Толщина слоя электролита равна около 1 мм . В электролит помещали электрод сравнения из медной проволоки диаметром $0,2 \text{ мм}$. Поджим ячеек составлял около $3 \times 10^6 \text{ Па}$. Перед измерениями ячейки прокаливали при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

Поляризацию ячеек осуществляли с помощью потенциостата П-5848 (Россия) при комнатной температуре.

Результаты и дискуссия

Стеклоуглеродный электрод в контакте с исследованным $RbCu_4Cl_3I_2$ имеет равновесный потенциал φ_0 около $0,5\text{ В}$.

На рис.1 показаны типичные анодные и катодные гальваностатические (при протекании через контакт постоянного по величине тока) переходные характеристики потенциал φ - время t .

Сразу необходимо заметить, что влиянием заряжения емкости двойного электрического слоя контакта углерод/твердый электролит ($10...20\text{ мкФ/см}^2$) на переходные характеристики при исследованных временах можно пренебречь.

В случае диффузионной кинетики гальваностатические переходные характеристики описываются известным уравнением [11]:

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{kT}{e} \ln \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right), \quad (3)$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура, e - элементарный заряд и переходное время (через которое концентрация Cu^{2+} ионов на контакте станет равной нулю):

$$\tau = \frac{\pi}{4} D \left(\frac{e}{i_g} C_{o,Cu^{2+}} \right)^2, \quad (4)$$

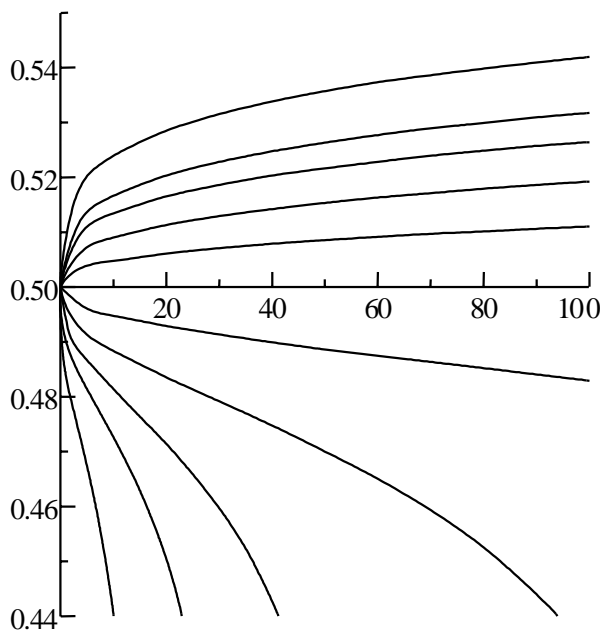


Рис.1. Гальваностатические переходные характеристики при плотностях тока, мкА/см^2 :
1 -6; 2 - 4; 3 - 3; 4 - 42; 5 - (-1); 6 - (-2);
7 - (-3); 8 - (-4)

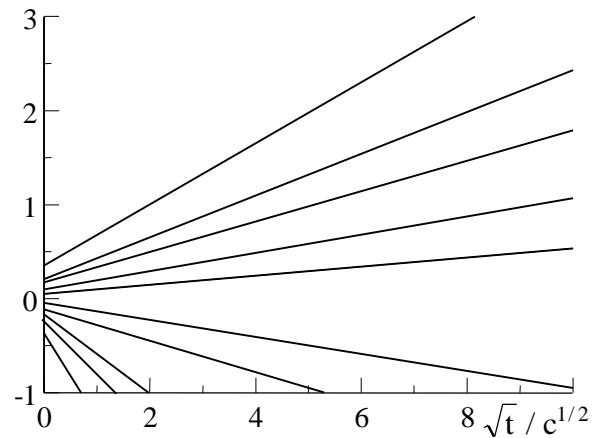


Рис. 2. Гальваностатические переходные характеристики из рис.1 в координатах ур.(5)

где $C_{o,Cu^{2+}}$ - равновесная концентрация Cu^{2+} ионов в электролите, D - коэффициент диффузии этих ионов, i_g - плотность тока.

Уравнение (3) можно представить в виде:

$$\left[\exp \frac{e}{kT} (\varphi - \varphi_0) \right] - 1 = \sqrt{\frac{t}{\tau}}. \quad (5)$$

На рис.2 показаны гальваностатические переходные характеристики из рис.1 в координатах (5). В этих координатах переходные характеристики близки к прямым. Следовательно, можно утверждать, что в интервале потенциалов $0 \dots \varphi_d$ (при потенциалах $0 \dots \varphi_0$ реакция (1) блокирована и при $\varphi_0 \dots \varphi_d$ реакция (2) обратима) скоростьюопределяющей стадией электродной реакции (2) является замедленная диффузия Cu^{2+} ионов в электролите.

Однако прямые на рис.2 не экстраполируются в нуль координат. Следовательно, при $t \rightarrow 0$, перенапряжение $(\varphi - \varphi_0) = \eta \neq 0$. Это перенапряжение может быть только перенапряжением переноса заряда η_r . На рис.2 η_r не превышает 8 мВ . Поэтому можно оценить величину сопротивления переноса заряда θ через контакт из отрезков ординат при $t = 0$: $\theta = \eta_r / i_g$. В нашем случае $\theta = (1,3 \pm 0,1) \times 10^3\text{ Ом/см}^2$. Отсюда величина тока обмена на контакте $i_0 = \frac{kT}{e} \frac{1}{\theta}$ составляет $(20 \pm 2) \times 10^{-6}\text{ А/см}^2$.

На рис.3 показаны гальваностатические переходные характеристики из рис.2 для “чистой” диффузии, т.е. за вычетом перенапряжения переноса заряда η_r . Вычислены величины τ из наклона прямых:

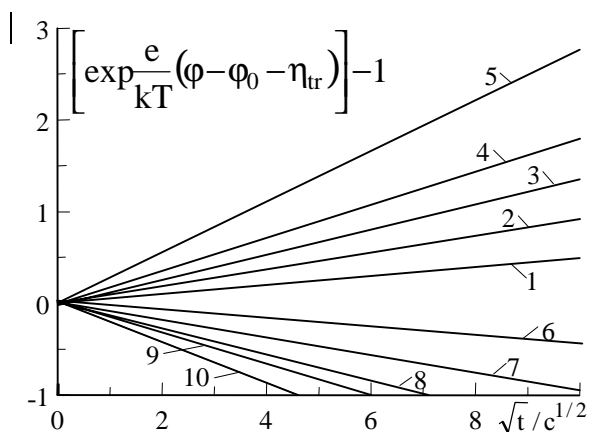


Рис. 3. Гальваностатические переходные характеристики из рис.2 за вычетом перенапряжения переноса заряда h_{tr} .

$$\frac{\Delta \left\{ \exp \frac{e}{kT} (\varphi - \eta_{tr} - \varphi_0) - 1 \right\}}{\Delta \sqrt{t}} = \frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

На рис.4 показана зависимость τ от плотности тока в координатах уравнения (4). Наклон прямой на этом рисунке зависит от коэффициента диффузии и равновесной концентрации Cu^{2+} ионов:

$$\frac{\Delta \sqrt{\tau}}{\Delta \left(\frac{1}{i_g} \right)} = \frac{\sqrt{\pi D}}{2} C_{o, Cu^{2+}} \quad (6)$$

Величина равновесной концентрации Cu^{2+} ионов взаимосвязана с равновесным потенциалом стеклоуглеродного электрода уравнением Нернста:

$$\varphi_0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + \frac{kT}{e} \ln \frac{C_{o, Cu^{2+}}}{C_{o, Cu^+}}$$

где φ_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 - стандартный электрохимический потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ и C_{o, Cu^+} - равновесная концентрация Cu^+ ионов в электролите.

Из этого уравнения при $\varphi_0 = 0,5 \text{ В}$,

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,624 \text{ В} [12] \text{ и}$$

$C_{o, Cu^+} = 1,59 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [13] имеем:

$$C_{o, Cu^{2+}} = 1,25 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

С использованием этой величины по уравнению (6) вычислено:

$$D = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Здесь необходимо заметить, что уравнение (3) выведено для случая избытка фонового электролита. В нашем случае таким “электролитом” являются Cu^+ ионы. Эти ионы элиминируют градиент электрического поля в глубине $RbCu_4Cl_3I_2$ и таким образом мы исследуем “чистую” диффузию Cu^{2+} ионов.

Выводы

Скоростьопределяющей стадией электрохимического процесса на контакте $C/RbCu_4Cl_3I_2$ в интервале потенциалов от нуля до потенциала электрохимического разложения электролита является диффузия Cu^{2+} ионов в электролите. Коэффициент диффузии Cu^{2+} ионов равен $1,5 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Плотность тока обмена электродной реакции $Cu^+ - e \leftrightarrow Cu^{2+}$ составляет около $20 \times 10^{-6} \text{ А}/\text{см}^2$.

Представленные в этой работе результаты гальваностатических экспериментов хорошо согласуются с результатами потенциостатических исследований [8].

Показано, что в случае контакта $C/RbCu_4Cl_3I_2$ можно использовать классические уравнения электрохимической кинетики и не требуется специальных теорий для твердых электролитов [14,15].

Твердые электролиты являются превосходным объектом для исследования диффузионных процессов, т.к. в них отсутствует конвекция. Поэтому гальваностатические пе-

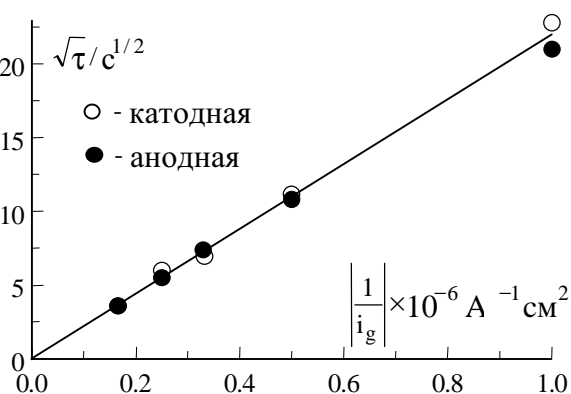


Рис. 4. Зависимость переходного времени от плотности тока

реходные характеристики хорошо соответствуют уравнениям диффузионной кинетики даже при сравнительно длительных временах.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки”, проект № А-0066.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong R.D., Dickinson T., Taylor K.* The kinetics of the Cu/Cu⁺ electrode in solid electrode systems // *J. Electroanal. Chem.* 1974. V.57.
2. *Кукоз Ф.И., Коломоец А.М., Кузьмин В.П.* Электрохимическое поведение меди в твердом электролите $RbCu_4Cl_3I_2$ // *Электрохимия.* 1980. Т.16.
3. *Кукоз Ф.И., Коломоец А.М., Кузьмин В.П.* Электрохимическое поведение границы Cu/Cu_3RbCl_4 вблизи равновесного состояния // *Электрохимия.* 1982. Т.18.
4. *Armstrong R.D., Dickinson T., Taylor K.* The anodic decomposition of copper (I) N-methylenetetramine bromide // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V.64.
5. *Нимон Е.С., Львов А.Л., Сенотов А.А., Демахин А.Г., Придатко И.А.* Перенос ионов меди (II) в твердом электролите $RbCu_4Cl_3.25I_{1.75}$ // *Известия АН СССР. Неорганические материалы.* 1984. Т.20.
6. *Швецов В.С., Коломоец А.М.* Исследование электрохимического разложения твердого электролита $RbCu_2Cl_3$ // *Электрохимия.* 1986. Т.22.
7. *Ostapenko G.I., Veselova L.G.* Minority carriers and electrochemical processes in the solid electrolyte $RbCu_4Cl_3I_2$ // *Proceedings of International Symposium Solid State Ionic Devices of the 195th Electrochemical Society Meeting, 1999, Seattle, Washington, E.Wachsman et. al. Editors, Pennington, NJ. P.V. 99-13, 1999.*
8. *Ostapenko G.I.* Potentiostatic investigation of the Vitreous Carbon/ $RbCu_4Cl_3I_2$ interface // *Ionics.* 1999. V. 5
9. *Остапенко Г.И., Остапенко Л.А.* Кинетика анодной электрокристаллизации на инертном электроде в твердом электролите $RbCu_4Cl_3I_2$ // *Электрохимия.* 1987. Т.23.
10. *Громов О.Г., Калинин В.Т., Кузьмин А.П., Кунишина Г.Б.* Способ получения твердого электролита для химического источника тока // *Авт. свид. СССР №1124832, МКИ Н01М 6/18.* 1983.
11. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика М.: Химия, 1967.
12. *Мухайлова А.М., Укше Е.А.* Потенциодинамическая вольтамперометрия инертного электрода в твердом электролите $RbCu_4Cl_{3.25}I_{1.75}$ // *Электрохимия.* 1986. Т.22.
13. *Geller S., Akridge J.R., Wilber S.A.* Crystal structure and conductivity of the solid electrolyte aa- $RbCu_4Cl_3I_2$ // *Phys. Rev. B.* 1979. V.19.
14. *Itskovich E.M., Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A.* Electric current across the metal – solid electrolyte interface // *Phys.Stat.Sol.* 1997. V.39.
15. *Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A.* Conductivity and space charge phenomena in solid electrolytes with one mobile charge carrier species, a review with original material // *Electrochim. Acta.* 1981. V.26.

GALVANOSTATIC INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES ON $RbCu_4Cl_3I_2$ INTERFACE

© 2000 G.I. Ostapenko

Ul'yanovsk Branch of Institute Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences

Kinetics of electrochemical processes on the vitreous carbon electrode in contact with the solid electrolyte $RbCu_4Cl_3I_2$ has been investigated. In the interval of potentials from zero up to the decomposition potential of the electrolyte (0.57 V) the rate of the reversible electrochemical reaction $Cu^+ - e \leftrightarrow Cu^{2+}$ is controlled by slowed diffusion of Cu^{2+} ions in the electrolyte. The diffusion coefficient of Cu^{2+} ions is equal to $1,5 \times 10^{-8}$ cm²/s. The exchange current density of the electrode reaction is equal to 20×10^{-6} A/cm².