

9. *Dick B.G., Overhause A.W.* Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals // *Phys. Rev.* 1958. V.112. №1.
10. *Catlow C.R.A., Diller K.M., Norgett M.J.* Interionic Potentials for Alkali Halides // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1977. V.10. №9.
11. *Sangster M.J.L., Atwood R.M.* Interionic Potentials for Alkali Halides: II. Completely Crystals Independent Specification of Born-Mayer Potentials // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1978. V.11. №8.
12. *Sangster M.J.L., Schroder U., Atwood R.M.* Interionic Potentials for Alkali Halides: I. Crystal Independent Shell Parameters and fitted Born-Mayer Potentials // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1978. V.11. №8.
13. *Meek P.E.* Vibrational Spectra and Topological Structure of Tetrahedrally bonded Amorphous Semiconductors // *Phil. Mag.* 1976. V33. №6.
14. *Richardson D.D.* Shell Model calculations of Point Defect Formation Energies in Cubic Ionic Crystals // *Comp. Phys. Commun.* 1982. V.28. №1.
15. *Mazurenko V.G., Sobolev A.B., Kislov A.N., Korzov K.N., Kulyashov V.V., Kortov V.S.* Modeling of the Lattice Dynamics in MgO Crystals with Point Defects in different Charge States // *Physica B.* 2005. V.368. №1-4.
16. *Марадудин А.А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М., 1968.

А.Я.Тарасов

ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА КОНТАКТЕ ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОД/СЕРЕБРОПРОВОДЯЩИЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

В работе рассмотрены результаты исследований изменения свободной поверхностной энергии в зависимости от потенциала электрохимических систем, содержащие серебропроводящие твердые электролиты (ТЭЛ) и находящиеся в контакте с индифферентными электродами. Показано, что возникающие внутренние напряжения в приповерхностных слоях ТЭЛ зависят от специфических особенностей адсорбированного галогена на электроде (его природы – от прочности ковалентной связи с электродом, которая стоит в ряду $Cl < Br < I$) и от подвижности электронно-дырочных носителей заряда в ТЭЛ. Установлено, что чем выше прочность ковалентной связи, тем меньше удельные поверхностные напряжения в приповерхностных слоях ТЭЛ. Также показано, что

при предельном насыщении электрода адсорбированным галогеном возникающие напряжения в ТЭЛ стремятся к нулю. Во всех системах напряжения в приповерхностном слое ТЭЛ всегда меньше, чем в диффузном слое.

Периодические изменения свободной поверхностной энергии (поверхностное напряжение) γ на границе раздела фаз индифферентный твердый электрод/твердый электролит (ТЭЛ), вызванные периодическими колебаниями в поле переменного тока, генерируют механические колебания всей системы ($\gamma \sim k|A|$, где k – коэффициент пропорциональности; A – амплитуда колебаний). Этот эффект, названный эстансом [1], с помощью пьезопреобразователя можно зарегистрировать и с разверткой потенциала ϕ получить рельеф изменения γ в дифференциальном виде. В электрохимической системе, где все процессы, протекающие в двух поверхностных состояниях (слоях) ТЭЛ, γ можно представить суммарными поверхностными напряжениями в виде следующего разложения [1]:

$$\partial\gamma/\partial q = [C_s(\partial\gamma_s/\partial q_s) + C_v(\partial\gamma_v/\partial q_v)]/C, \quad (1)$$

где $q = q_s + q_v$ – приповерхностная плотность полного заряда со стороны ТЭЛ; q_s – заряд катионов серебра, подвижных электронов e или дырок p , подтянутых в приповерхностный слой (оттянутых отсюда) из диффузной части двойного электрического слоя (ДЧДЭС), определяемый энергией поверхностного разупорядочения [2], а также с индифферентного электрода за счет внешней поляризации его; q_v – пространственный заряд ДЧДЭС Гуи-Штерна; $C = C_s + C_v$ – аддитивная емкость двойного электрического слоя (ДЭС), определяемая приповерхностными зарядами q_s и q_v ; $\gamma = \gamma_s + \gamma_v$ – суммарное приповерхностное напряжение, возникающее в двух состояниях в результате поляризации индифферентного электрода.

Здесь следует напомнить, что классически поверхностное напряжение представляет собой обратимую работу, необходимую для образования единицы площади поверхности при неизменном числе находящихся на ней атомов путем увеличения расстояния между ними, а поверхностное натяжение – без изменения расстояния между атомами, находящихся на поверхности. Поверхностное напряжение – термодинамическое понятие, применимое к упруго деформируемому твердому телу (тензорная величина). Поверхностное натяжение тоже термодинамическое понятие, но оно применимо только к пластично деформируемой жидкости (скалярная величина). Когда на поверхности электрода формируется какой-либо твердый слой, вследствие каких-либо причин (например, из-за поляризации электрода), то необходимо учитывать напряжения в нем, вызываемые объемным зарядом. Более того, в этом слое происходит перемещение собственных и внедренных ионов, образующихся вакансий и других дефектов кристаллической решетки, связанные с изменением не только молярного объе-

ма, но и с ростом его толщины. Все это вызывает дополнительные внутренние напряжения в слое [1,3].

Когда ТЭЛ находятся в контакте с индифферентным электродом, то они становятся полупроводниками [4]. Из-за существования в них степени отклонения от стехиометрии δ они обладают, например, $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Br}$ и $\text{Ag}_{1+\delta}\text{Cl}$, как электронной проводимостью при избытке ионизированного в них серебра ($+\delta$, недостаток по галогену X), так и дырочной при недостатке серебра ($-\delta$, избыток по галогену). В этом случае ТЭЛ переходят в состояние примесных полупроводников (при $\delta > 0$ оба компонента являются примесями [5]). При потенциале $\phi = \phi_{sc}$, при котором $\delta = 0$ (стехиометрический состав ТЭЛ), они становятся собственными электролитами. Это соответствует тому, что в единице объема ТЭЛ концентрации катионов серебра и анионов галогена равны, равны также концентрации электронов и дырок. Последнее представляет особый интерес исследований, поскольку влияние этих носителей заряда на изменение поверхностных напряжений в ТЭЛ, в зависимости от ϕ , до сих пор неизвестно.

Рассмотрим результаты исследований q -эстанса ($\partial\gamma/\partial q$ измерения проведены в поле переменного тока, когда амплитуда плотности заряда q (тока) индифферентного электрода поддерживается в исследуемой области потенциалов развертки ϕ постоянной) для следующих границ раздела: Pt,Au,стеклоуглерод/AgCl,AgBr, α -AgI,Ag₄RbI₅,Ag₆I₄WO₄. Они получены при скорости развертки потенциала $v = 10^3$ В/с. Исследования проводились в атмосфере очищенного гелия на биполярных электродах [6,7] и представляли собой спрессованные плоскопараллельные пластины размером 0,5×3,0 см. Симметрично исследуемым электродам (в объеме ТЭЛ) находились вспомогательный Ag электрод в виде сетки размером 0,5×2,7 см и Ag электрод сравнения (СЭС) в виде проволоки.

Вначале рассмотрим результаты исследований q -эстанса границ раздела Pt/AgCl и Pt/AgBr. Для обеих систем $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривые изображены на рис.1. Для тщательного анализа они приведены в канонических координатах и в одинаковых масштабах. Как видим, их рельефы приподняты над нулевой линией (осью потенциалов) на некоторую высоту. На рис.1;3;5 эта приподнятость не приведена, поскольку она постоянна во всех исследуемых областях потенциалов (до спада эстанса до нуля при $\phi_{A0} = 0.72$ В и $\phi_{A0} = 0.63$ В, соответственно рассматриваемым границам раздела). Высота подъема и количественные величины рельефов $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривых были определены с помощью обратимой электрохимической реакции $\text{Ag}_s^+ + e_{Pt} \leftrightarrow \text{Ag}_s + W_{Ag}$ (W_{Ag} – тепловой эффект реакции) на той же резонансной частоте переменного тока f_r , при которой измерялись все эстансы. Это тепловая калибровка эстанса. Она проводилась на исследу-

двух образцах после длительной поляризации платиновых электродов при $\phi = -0.01 \text{ В (СЭС)}$, – чтобы избавиться от адсорбированного на электродах галогена. В результате чего электроды становились серебряными. Поэтому при отрицательной полуволне переменного тока, например, на одном из платиновых электродов будет происходить процесс восстановления серебра, сопровождающийся выделением тепла, так как $\Delta q_s < 0$. На другом платиновом электроде, очевидно, будет происходить окисление предварительно восстановленного на нем серебра, сопровождающееся поглощением тепла, поскольку $\Delta q_s > 0$. Нагрев поверхности первого электрода вызывает его расширяться (второй электрод, наоборот, будет сжиматься), действуя на него так, как уменьшение поверхностного напряжения, $\Delta \gamma_s < 0$ (на втором электроде, очевидно, $\Delta \gamma_s > 0$). Поэтому в рассматриваемой окислительно-восстановительной (ОВ) системе тепловой эстанс на обоих электродах будет положительным, $\Delta \gamma_s / \Delta q_s > 0$ (на рис.1. эта область потенциалов обозначена знаком (+)). Учитывая, что при $\phi_{C0} \approx 0.05 \text{ В}$ (катодный нуль эстанса) при анодной развертке потенциала (К \rightarrow А) происходит смена знака $\partial \gamma / \partial q$ – ϕ кривых с плюса на минус было установлено, что подъемы полученных эстансов над осью потенциалов во всей исследуемой области ϕ , например, при отрицательной полуволне переменного тока, связаны с тепловым эффектом быстрой ОВ реакции $X_s + e_{Pt} \leftrightarrow X_s^- - W_X$. Эта реакция протекает эндотермически, поскольку $\Delta \gamma_s / \Delta q_s < 0$ ($\Delta \gamma_s > 0$ при $\Delta q_s < 0$). Следует отметить, что процесс растворения любого газообразного галогена в ТЭЛ тоже протекает эндотермически ($1/2 X_2 \leftrightarrow X^- + V_{Ag} + p - W_X$, где V_{Ag}^- – вакансия катиона серебра; p – электронная дырка) [4]. В частности, теплота растворения брома в $AgBr$ в интервале температур $358 \leq T \leq 688 \text{ К}$ равна $W_X = 42.26 \text{ кДж/моль}$ [4] и, как будет показано ниже, равна тепловому эффекту рассматриваемой ОВ реакции. Это не случайность. Дело в том, что переход галогена в окисленную или восстановленную формы должен сопровождаться тепловым эффектом, равным по абсолютной величине, независимо от того каким образом получены эти формы.

Количественная оценка теплоты W_X проводилась в крайних анодных нулях эстанса ϕ_{A0} , – при потенциалах, когда Pt электроды однозначно были покрыты адсорбированным хлором или бромом, с помощью уравнения [1]: $W_X = W_{Ag} |\partial \gamma / \partial q|_{\min} / \sin \psi |\partial \gamma_{Ag} / \partial q|$, где ψ – фаза теплового эстанса, совпадающая с разностью фаз между γ в основном и калибровочном γ_{Ag} опытах. Оказалось, что в рассматриваемых нулях эстанса $|\partial \gamma / \partial q|_{\min} = |\partial \gamma_{Ag} / \partial q| \sin \psi$, где $\psi = \pi/2 = 90^\circ = \arg \partial \gamma_{Ag} / \partial q - \arg \partial \gamma / \partial q$ и $\partial \gamma / \partial q$ – эстанс приповерхностных напряжений γ ($\gamma = \gamma_c + \gamma_{Ag}$, здесь γ_{Ag} – тепловое напряжение на границе раздела Pt/ТЭЛ). Отсюда следует, что $|\partial \gamma_X / \partial q| = |\partial \gamma_{Ag} / \partial q|$ и $|W_{Ag}| = |W_X|$. Подтверждением тому является измеренный нами ранее эстанс на серебряном электроде [8]. Он положительнее

0.05 В без каких-либо изменений идет по нулевой линии (тепловой эффект на Ag электроде не обнаруживается), указывая на то, что на серебряном электроде отсутствуют не только изменения поверхностных напряжений γ_c , но и одновременно протекают обе ОВ реакции с противоположными по знаку тепловыми эффектами. На основании сказанного, получены следующие экспериментальные данные. Для границы раздела Pt/AgBr тепловой эффект второй ОВ реакции $W_{Br} = 0.44 В$, для границы раздела Pt/AgCl $W_{Cl} = 0.48 В$, а для систем с йодсодержащими ТЭЛ $W_I = 0.27 В$ (здесь используется равенство $96.48 \text{ кДж/фарадей} = 1 В$). Полученные величины W_x хорошо согласуются с термодинамическими расчетами всех реакций. На рис.1;3;5 начальный отсчет по осям ординат ведется с указанных величин. Поскольку изменений фазы поверхностных напряжений (не тепловых) на π (180°) положительнее 0.05 В в рассматриваемых системах нигде не наблюдается, то рельефы полученных эстансов всюду отрицательны (на рис.1;3;5 они обозначены знаком (-)). Это соответствует отрицательному зарядению электродов (при $\phi < 0.05 В$ платиновые электроды с адсорбированным на них серебром заряжены положительно) [1]. Инвариантность знаков эстансов при $\phi > 0.05 В$ указывает на то, что на поверхностях любых электродов локализован один сорт частиц – прочно адсорбированный галоген (адсорбированные ионы галогена с локализованными около них дырками). С этим же, вероятно, связана и независимость эстанса $\partial\gamma/\partial q$ от частоты переменного тока f в интервале $10^2 < f < 1.5 \cdot 10^5 Гц$. Далее, для простоты дальнейших рассуждений, обнаруженные тепловые эстансы учитываться не будут. В этом случае условно считаем, что возникающие аддитивные напряжения γ в ТЭЛ равны приповерхностным напряжениям γ_c , т.е. $\gamma = \gamma_c = \gamma_s + \gamma_n$.

Участки $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривых в интервале $0 \leq \phi \leq 0.015 В$ (рис.1) можно объяснить следующим образом. Очевидно, что здесь протекают процессы адсорбции-десорбции катионов серебра на платиновом электроде. Не исключается также их элементарный разряд с некоторым “недонапряжением” ($Ag_s^+ + e_{Pt} \leftrightarrow Ag_s$), – из-за пересыщения межфазного слоя катионами Ag_s^+ (обнаруживается пик эстанса в интервале потенциалов $0.01 \leq \phi \leq 0.015 В$ ($K \leftrightarrow A$) при $\nu = 10^{-3} В/с$). В частности, в [9,10] утверждается, что при таких потенциалах на платиновом электроде, контактирующего с AgBr, возможно появление адсорбированного серебра. Способствует этому миграция катионов Ag_s^+ к электроду из ДЧДЭС за счет изгиба образцов. Например, при растяжении поверхности ТЭЛ происходит интенсивная адсорбция катионов Ag_s^+ на электроде [11], вплоть до выделения серебра в элементарном виде [12]. Тогда это атомарное серебро может находиться на поверхности платинового электрода в виде Ag_s^+ , что должно

вызвать перемещение уровня Ферми вверх. Это соответствует приближению его к дну зоны проводимости приповерхностного слоя ТЭЛ. Избыточные катионы серебра вблизи электрода, очевидно, тогда будут представлять собой донорно-акцепторную примесь в ТЭЛ.

Полное разложение рассматриваемых здесь эстансов $\partial\gamma/\partial q - \phi$ на их составляющие $\partial\gamma_s/\partial q_s - \phi$ и $\partial\gamma_v/\partial q_v - \phi$ проводилось согласно уравнению (1). Эти разложения облегчаются, если учитывать следующие равенства: а) при пересечении эстансов $\partial\gamma_s/\partial q_s$ и $\partial\gamma_v/\partial q_v$ тождественно равны: $\partial\gamma/\partial q \equiv \partial\gamma_s/\partial q_s \equiv \partial\gamma_v/\partial q_v$; б) там, где $C_s = C_v$ имеем $\partial\gamma/\partial q = (\partial\gamma_s/\partial q_s + \partial\gamma_v/\partial q_v)/2$ и в) там, где $C_s = 0$ имеем $\partial\gamma/\partial q = \partial\gamma_v/\partial q_v$ или, где $C_v = 0$, то $\partial\gamma/\partial q = \partial\gamma_s/\partial q_s$. Это реперные точки. Следует добавить, что при сближении и пересечении эстансов $\partial\gamma_s/\partial q_s - \phi$ и $\partial\gamma_v/\partial q_v - \phi$ на $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривых появляются уступы (рис. 1;5). Разложение $\partial\gamma/\partial q - \phi$, $\partial\gamma_s/\partial q_s - \phi$ и $\partial\gamma_v/\partial q_v - \phi$ зависимостей на составляющие напряжений $\gamma - \phi$, $\gamma_s - \phi$ и $\gamma_v - \phi$ проводилось путем численного интегрирования ϕ -эстансов $C(\partial\gamma/\partial q) - \phi$, $C_s(\partial\gamma_s/\partial q_s) - \phi$ и $C_v(\partial\gamma_v/\partial q_v) - \phi$ с точностью до постоянных интегрирования. Рельефы $\gamma - \phi$, $\gamma_s - \phi$ и $\gamma_v - \phi$ кривых изображены на рис.2;4;6.

Анодные нули на $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривых можно объяснить на основе представлений о влиянии процессов адсорбции галогенов при протекании элементарной электродной реакции $X_s^- \leftrightarrow X_s + e_{pt}$. В любом случае общее выражение для неравновесного эстанса имеет следующий вид [1]:

$$C_s(\partial\gamma_s/\partial q_s) = - (q_s + \partial q_s/\partial \eta_s) + (\Gamma_s + \partial\Gamma_s/\partial \eta_s) \cdot [(\partial\Gamma_s/\partial \phi)/(\partial\Gamma_s/\partial \mu_s)] \cdot \alpha(f). \quad (2)$$

Упрощенное равенство, при пренебрежении слагаемыми $\partial q_s/\partial \eta_s$ и $\partial\Gamma_s/\partial \eta_s$, отражающие влияние изменения состояния поверхности на эстанс при растяжении или сжатии ее, будет иметь следующее равенство:

$$C_s(\partial\gamma_s/\partial q_s) = - q_s + \Gamma_s \cdot [(\partial\Gamma_s/\partial \phi)/(\partial\Gamma_s/\partial \mu_s)] \cdot \alpha(f), \quad (3)$$

где Γ_s – поверхностная плотность адсорбированного галогена, μ_s – химический потенциал галогена, $\alpha(f)$ – частотный параметр, который изменяется в интервале частот переменного тока $0 \leq f \leq \infty$, как $0 \leq \alpha(f) \leq 1$. В равенстве (3) найдем величину множителя $(\partial\Gamma_s/\partial \phi)/(\partial\Gamma_s/\partial \mu_s)$. Для указанной выше реакции на основе термодинамики можно записать $\mu_{X^-} - F\phi_{AgX} = \mu_X + \mu_e - F\phi_{Pt}$, где F – число Фарадея. Отсюда имеем $\mu_X = \mu_{X^-} - \mu_e + F(\phi_{Pt} - \phi_{AgX}) = \mu_s + F\phi$. Для галогена, адсорбирующегося на электроде, его равновесная поверхностная плотность Γ_s определяется химическим потенциалом вблизи электрода, $\Gamma_s = \Gamma_s(\mu_X)$. С учетом последнего равенства имеем $\Gamma_s = \Gamma_s(\mu_s + F\phi)$. Дифференцируя это уравнение в частных производных, получим, что $(\partial\Gamma_s/\partial \phi)/(\partial\Gamma_s/\partial \mu_s) = F$. Подставляя последнее равенство в (3), имеем, $C_s(\partial\gamma_s/\partial q_s) = - q_s + \Gamma_s F \alpha(f)$. Второй адсорбционный член в правой части этого равенства зависит от частоты переменного тока f . Но, так как функция $\alpha(f) > 0$ и стремится к единице, то для достаточно больших

величин Γ , преимущественное влияние на эстанс может оказывать второе слабое, уменьшая его модуль. Поскольку в наших случаях эстанс является независимым от частоты f , то $\Gamma_s F = q_s$.

Разложение $\partial\gamma/\partial q - \phi$ измерений на составляющие $\gamma - \phi$, $\gamma_s - \phi$, $\gamma_v - \phi$ для систем Pt/AgCl и Pt/AgBr (рис.2) проводилось с использованием полученных ранее $C - \phi$ зависимостей из [13,14], соответственно.

При обратной развертке ϕ ($A \rightarrow K$) в системе Pt/AgCl (рис.1.1) обнаруживается большой гистерезис эстанса вблизи потенциала ϕ_{sc} ($n-p$ -переход проводимости ТЭЛ). Связано это с внутренним переходом катионов серебра из объема ТЭЛ в его поверхностные слои, что приводит к росту отталкивающего взаимодействия избыточных дырок и катионов Ag^+ (минимумы эстансов $\partial\gamma/\partial q$ и $\partial\gamma_v/\partial q_v$ вблизи $\phi = 0.36$ В приподнимаются), а также к снижению скорости роста поверхностных напряжений в ДЧДЭС с разверткой ϕ . Такое поведение межфазного слоя вызвано лимитированным переходом электронных дырок из поверхностных слоев в объем ТЭЛ (противоток дырок и катионов Ag^+ [4]). Этот гистерезис наблюдается во всех исследуемых здесь системах, кроме систем, содержащих в себе стеклоуглеродный электрод ($A \leftrightarrow K$). В последнем случае ковалентная связь с электродом настолько прочна, что эстанс положительнее 0,14 В ($K \leftrightarrow A$) идет по нулевой линии без теплового эффекта указанной выше ОВ реакции и тепловая деформация на электродах отсутствует (рис.5). Кстати, подобное наблюдается на электродах в виде графитового порошка и графитовой ткани, указывая на то, что любые углеродные электроды, без сомнения, блокируются галогеном. В этом случае в поле переменного тока релаксация электронов на границах раздела фаз углеродный электрод/ТЭЛ практически прекращается. Тогда становится очевидным, – почему не наблюдаются никакие изменения в рельефах на $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривых и регистрируются очень малые величины емкостей на $C - \phi$ зависимостях при потенциалах положительнее 0,14 В [15].

Теперь рассмотрим результаты исследований эстанса границы раздела Pt/ α -AgI при $K \rightarrow A$ развертке потенциала (рис.3). Используемый ТЭЛ при $\phi > 0.05$ В является полупроводником p -типа (α -Ag_{1-s}I) [16]. В интервале $0 < \phi < 0.41$ В (СЭС) наряду с изменениями поверхностных напряжений в зависимости от ϕ обнаруживается тепловой эстанс, которым, как было сказано выше, пренебрегаем. Но при $\phi \approx 0.41$ В, даже с учетом теплового эстанса, происходит спонтанный спад $\partial\gamma/\partial q$ до нулевой линии. Следовательно, при $\phi_{A0} \approx 0.41$ В релаксационный процесс $I_s + e_{Pt} \leftrightarrow I_s^- - W_1$ приостанавливается. Кстати, этому потенциалу соответствует начальный стационарный потенциал ϕ_{sp} электрода. Поэтому можно считать, что при $\phi_{A0} \approx 0.41$ В электрод блокируется адсорбирован-

ным галогеном и его концентрация на электроде выравнивается с объемной концентрацией в ТЭЛ. Подтверждается это появляющимся минимумом на токовой потенциодинамической $I - \phi$ кривой, полученной одновременно с эстанс кривой. Это соответствует потенциалу плоских зон на энергетической диаграмме [17] (для плоских зон концентрация всех носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника не отличается от концентрации всех носителей заряда в объеме полупроводника). То же самое, вероятно, может наблюдаться в системах Pt/AgCl(AgBr) вблизи нулей эстанс кривых при $\phi_{A0} \approx 0.72$ В и $\phi_{A0} \approx 0.63$ В (рис.1.1), соответственно, из-за достаточно высокой дырочной проводимости в ТЭЛ [18].

Расчет $\gamma - \phi$ кривой (рис.4) проводился с учетом полученной ранее $C - \phi$ зависимости [15]. При более положительной поляризации Pt электрода рельефы токовой и эстанс кривых изменяются немонотонно (имеются экстремумы), что говорит о различной скорости инжекции электронных дырок из приповерхностного слоя в объем ТЭЛ (заторможенность перехода дырок из слоя в слой в объеме ТЭЛ): $-e_{Pt} \leftrightarrow p_s \leftrightarrow p_v$ ($K \rightarrow A$). Эта область потенциалов не представляет особого интереса. Поэтому рассматривать ее не будем. Одно можно сказать, что при длительных циклических поляризациях ($K \leftrightarrow A$) всех индифферентных электродов в интервалах от $\phi = 0$ В до анодных нулей эстанса, но далеко не достигая потенциалов термодинамического разложения ϕ_{d1} ТЭЛ, все ТЭЛ чернеют во времени. Причем почернение начинается с середины ТЭЛ биполярного электрода. Это говорит о том, что в середине электрода происходит восстановление серебра. Такое поведение возможно только при пересыщении объема ТЭЛ катионами серебра и дырками. Очевидно, в этом случае равновесие всех зарядов между поверхностными слоями ТЭЛ и его объемом будет отсутствовать (возникает градиент концентраций зарядов). Следовательно, из системы должен выделяться элементарный галоген. Опытты подтверждают это. Во всех электрохимических системах со временем стационарный потенциал индифферентного электрода сдвигается в отрицательную сторону, вплоть до $\phi_{sp} \approx 0$ В. Таким образом, в объеме ТЭЛ активность серебра $a_{Ag} \rightarrow 1$, а активность галогена $a_X \rightarrow 0$.

Рассмотрим результаты исследований эстанса индифферентных электродов, находящихся в контакте с ТЭЛ Ag_4RbI_5 и $Ag_6I_4WO_4$. Полученные $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривые представлены на рис.5. Рельефы эстанс кривых границ раздела Pt/ Ag_4RbI_5 и Pt/ $Ag_6I_4WO_4$ подобны, как и кривые границ раздела Au/ Ag_4RbI_5 и Au/ $Ag_6I_4WO_4$. Имеющаяся разница в рельефах кривых состоит в том, что идут они абсолютно противоположным образом. В последних системах обнаруживаются нули эстанса при $\phi \approx 0.05$ В и их рельефы аналогичны $\partial\gamma/\partial q - \phi$ кривым

границ раздела Pt/AgCl и Pt/AgBr (рис.1). Это подобие, возможно, связано с тем, что слабая ковалентная связь Au электрода с йодом соответствует повышенным *n-p*-проводимостям в AgCl и AgBr (в йодсодержащих ТЭЛ *n-p*-проводимости значительно меньше). Во всех системах при $\varphi_{C0} > 0.05$ В исследованные эстансы отрицательны. Следовательно, можно предположить, что при $\varphi \approx 0.32$ В (СЭС) происходят *n-p*-переходы проводимостей рассматриваемых ТЭЛ (стехиометрические составы ТЭЛ), связанные с введением добавок RbI и Ag₂WO₄ в иодид серебра – с целью стабилизации высокотемпературной α -модификации AgI (высокопроводящая фаза ТЭЛ по Ag⁺) при пониженных температурах: $4AgI + RbI (Ag_2WO_4) \rightarrow Ag_4RbI_5 (Ag_6I_4WO_4)$.

Независимо от природы электрода и ТЭЛ при $\varphi \approx 0.63$ В $\partial\gamma/\partial q - \varphi$ кривые, даже с учетом теплового эстанса, спонтанно стремятся к нулевой линии, не достигая начального стационарного потенциала $\varphi_{sp} = \varphi_{id}$ ($\varphi_{id} \approx 0.68$ В, который равен и α -Ag_{1- δ} I). Это говорит о том, что при $\varphi_{A0} \approx 0.63$ В имеет место предельное насыщение платинового и золотого электродов адсорбированным йодом. Это подобно тому, что наблюдается в системе Pt/ α -Ag_{1- δ} I, когда (если) $\varphi = \varphi_{sp} \approx 0.41$ В (рис.3). Имеющаяся разница в потенциалах спонтанного спада эстанса связана, вероятно, с тем, что отрицательнее 0.32 В в последних системах ТЭЛ обладают электронной проводимостью. По этой причине рельефы рассматриваемых кривых эстанса принципиально отличаются от рельефа подобных кривых в системе Pt/ α -Ag_{1- δ} I. В системах с углеродным электродом они подобны (рис.5), поскольку эстанс определяется специфическими особенностями любого углеродного электрода, – прочностью ковалентной связи с галогеном. Здесь природа *n-p*-проводимости ТЭЛ в изменении поверхностных напряжений, оказывается, не является определяющей.

Расчет $\gamma - \phi$ кривых (рис.6) проводился с учетом полученных ранее $C - \phi$ зависимостей, представленных в работах [15,19]. Следует обратить внимание на один факт: при $\phi \geq 0.32$ В рельеф $\gamma - \phi$ кривой Pt/Ag₄RbI₅ подобен рельефу в системе Pt/ α -Ag_{1- δ} I в интервале $0.05 \leq \phi \leq 0.41$ В. Поэтому есть основания полагать, что при $\phi < 0.32$ В в ТЭЛ Ag₄RbI₅ и Ag₆I₄WO₄ возможно существование электронной проводимости. Кстати, рельефы $\partial\gamma/\partial q - \varphi$ кривых в системах Pt(C)/Cu₄RbCl₃25I_{1.75}, полученные относительно Cu электрода сравнения при тех же условиях, аналогичны рельефам эстансов границ раздела Pt(C)/Ag₄RbI₅(Ag₆I₄WO₄). Следовательно, есть достаточные основания считать, что независимо от природы ТЭЛ, возникающие напряжения в межфазных слоях, везде одни и те же.

Теперь рассмотрим изменения рельефов $\gamma - \phi$, $\gamma_s - \phi$ и $\gamma_v - \phi$ кривых всех рассматриваемых здесь систем (К→А), которые изображены на рис.2;4;6. В

первую очередь видим, что с ростом положительной поляризации всех электродов γ уменьшаются, что однозначно говорит о преобладающем факторе адсорбции галогенов на индифферентных электродах. Во-вторых, вполне очевидно влияние специфических особенностей галогенов к электродам, а также влияние природы проводимости ТЭЛ по электронно-дырочным носителям заряда. Это подтверждается количественными величинами поверхностных напряжений на золотом электроде в обоих состояниях Ag_4RbI_5 и $Ag_6I_4WO_4$. Все поверхностные напряжения в этих ТЭЛ значительно выше на Au электроде, чем на Pt (рис.6) и, тем более, на всех углеродных электродах. В-третьих, в определенных областях потенциалов возникающие перегибы на $\gamma - \phi$, $\gamma_s - \phi$ и $\gamma_e - \phi$ кривых (немонотонность) могут быть связаны только с внутренним переходом в ТЭЛ катионов Ag^+ и с лимитированным переходом электронных дырок (или электронов) из одного состояния в другое (их противоток в поверхностных состояниях и в объеме ТЭЛ). В-четвертых, видно, что напряжения в диффузном слое ТЭЛ (и в объеме ТЭЛ) во всех системах заметно доминируют над приповерхностными напряжениями. Возможно, по этой причине происходит разложение всех ТЭЛ ниже потенциала их термодинамического разложения при равновесных условиях. Связано это с тем, что для всех систем скорость развертки потенциала $v = 10^{-3}$ В/с является еще достаточно высокой. Поэтому все представленные здесь эстансы, очевидно, неравновесные. Тем не менее, полученные результаты исследований представляют собой определенный интерес, поскольку однозначно показывают, что потенциалы нулевого заряда (ПНЗ) на всех индифферентных электродах в исследованных областях потенциалов при $\phi > 0.05$ В не обнаруживаются. Наиболее вероятно, что только при $\phi_{CO} \approx 0.05$ В (СЭС) имеем ПНЗ серебряного электрода [8], если индифферентные электроды покрыты элементарным серебром. Доказательством тому является то, что отрицательнее этого потенциала происходит не только смена знака эстанса $d\gamma/dq$ с минуса на плюс ($A \rightarrow K$), указывая об адсорбции-десорбции катионов Ag_s^+ на электроде ($A \leftrightarrow K$), но и о восстановлении-окислении серебра на нем при $\phi < 0.015$ В ($Ag_s^+ + e_{Pt} \leftrightarrow Ag_s$). Это обсуждалось выше. Более конкретно можно сказать следующее. В этом случае приповерхностные напряжения в ТЭЛ, казалось бы, должны уменьшаться ($A \rightarrow K$) или увеличиваться ($K \rightarrow A$) из-за перехода адсорбированных катионов Ag_s^+ , находящихся в приповерхностном слое ТЭЛ, в элементарное или ионизированное состояния на индифферентном электроде. Но как показывает опыт этого не происходит. Все приповерхностные напряжения γ , γ_s и γ_e отрицательнее 0.015 В практически идут параллельно оси потенциалов, вероятно, по той причине, что работы выхода электронов из адсорбированного

серебра на электроде и из приповерхностного слоя ТЭЛ (при $a_{Ag} \rightarrow 1$) выравниваются.

Библиографический список

1. *Гохштейн А.Я.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.
2. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
3. *Seo M.* //Bull. Japan Inst. Metals. 1987. V. 26. P. 793.
4. *Гусейнов Р.М., Кукоз Ф.И.* Электронные процессы в твердых электролитах. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ. 1986. 128 с.
5. *Волькенштейн Ф.Ф.* Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука. 1973. 400 с.
6. *Прусов В.А., Филяев А.Т., Тарасов А.Я.* //Деп. № 1928-В-86. М. ВИНТИ, 1986. 21 с.
7. *Прусов В.А., Филяев А.Т., Тарасов А.Я.* //А.с. СССР. 1242766. БИ. № 25. 07.07.86.
8. *Тарасов А.Я., Карпачев С.В., Филяев А.Т., Коротков С.Г.* //Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 389.
9. *Friauf R.J.* //J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1329.
10. *Raleigh D.O.* //J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 79.
11. *Hull M.N.* //Energy Conversion. 1970. V. 10. P. 215.
12. *Гербштейн Ю.М., Никулин Е.И., Чудновский Ф.А.* //Физика твердого тела. 1983. Т. 25. С. 1148. С. 3559.
13. *Ремез И.Д.* //Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1975. 132 с.
14. *Raleigh D.O., Crowe H.R.* //Solid State Comm. 1970. V. 8. P. 955.
15. *Armstrong R.D., Mason R.* //J. Electroanal. Chem. 1973. V. 41. P. 231.
16. *Укше Е.А., Букун Н.Г.* //Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1373.
17. *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высш. шк., 1977. 448 с.
18. *Rosenkranz C., Janek J.* //Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 95.
19. *Armstrong R.D., Dickinson T., Race W.P., Whitfield R.* //J. Electroanal. Chem. 1970. V. 27. P. 158.

Приложение

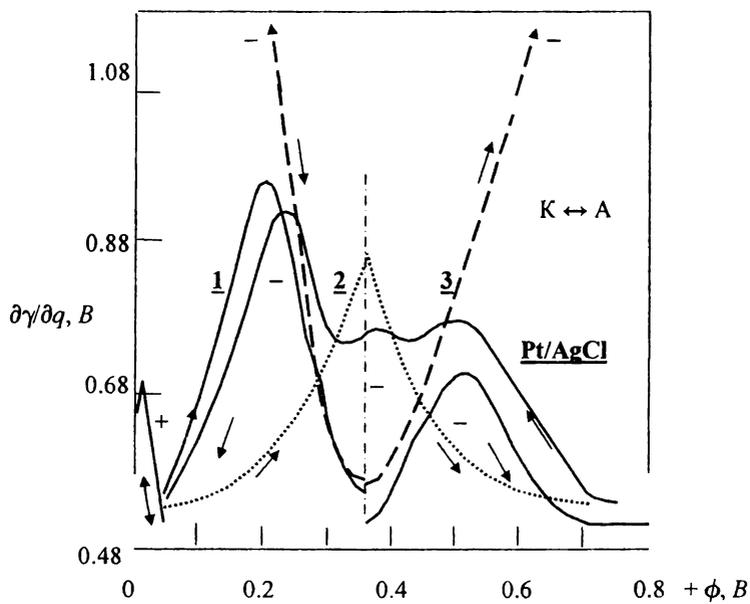
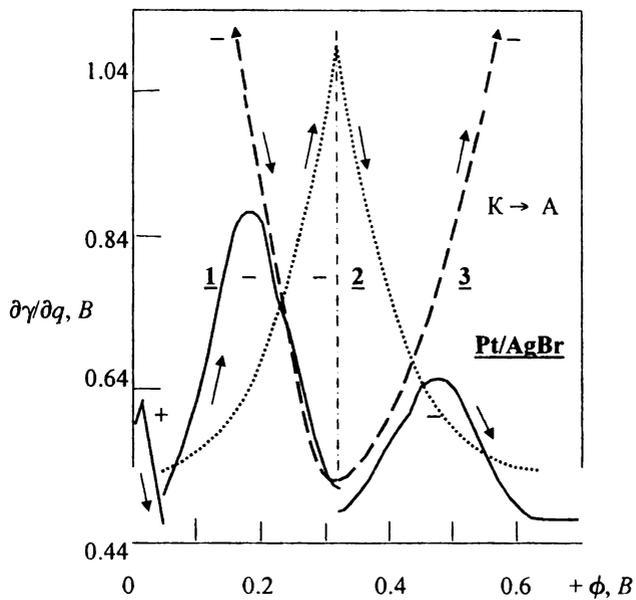


Рис.1. Калиброванные опытные модули эстанса $\partial\gamma/\partial q$ в зависимости от потенциала и скорости развертки его $v = 10^{-3} B/c$ (1) при $T = 573 K$ границ раздела Pt/AgBr ($\phi_{sp} \approx 0.45 B$, $f_r = 2.11 \kappa\Gamma u$) и Pt/AgCl ($\phi_{sp} \approx 0.5 B$, $f_r = 2.63 \kappa\Gamma u$); 2 – удельные вклады дифференциальных поверхностных напряжений в общий эстанс приповерхностного слоя ТЭЛ $\partial\gamma_s/\partial q_s$ и 3 – диффузного слоя ТЭЛ $\partial\gamma_d/\partial q_d$.

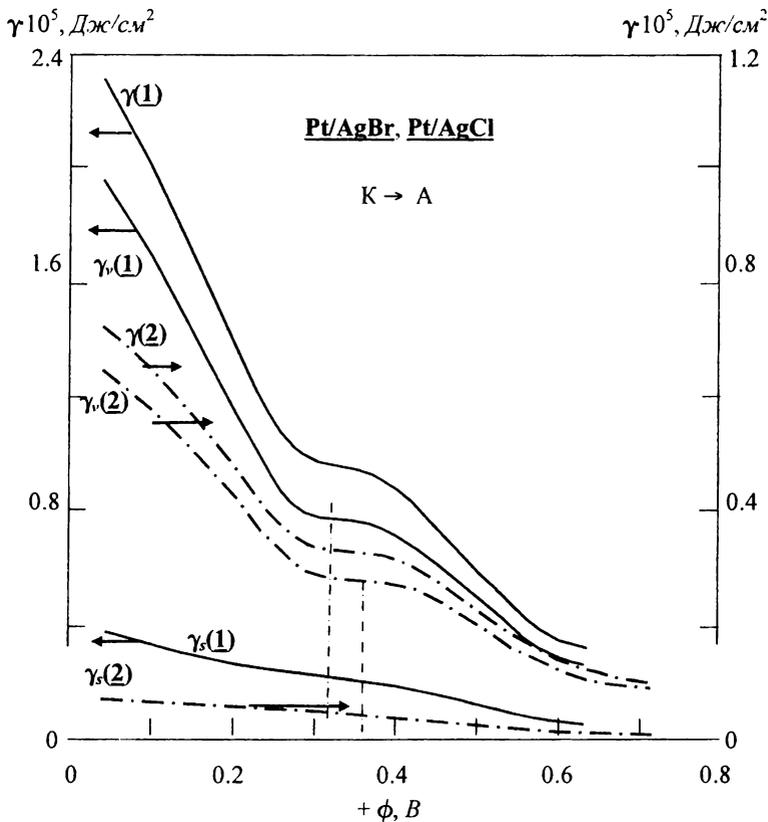


Рис.2. Зависимости поверхностных напряжений от потенциала при температуре 573 K границ раздела Pt/AgBr ($\phi_{sp} \approx 0.45 B$) – 1 и Pt/AgCl ($\phi_{sp} \approx 0.5 B$) – 2: γ – суммарные поверхностные напряжения в ТЭЛ, γ_s – напряжения в приповерхностном слое ТЭЛ и γ_e – напряжения в диффузном слое ТЭЛ.

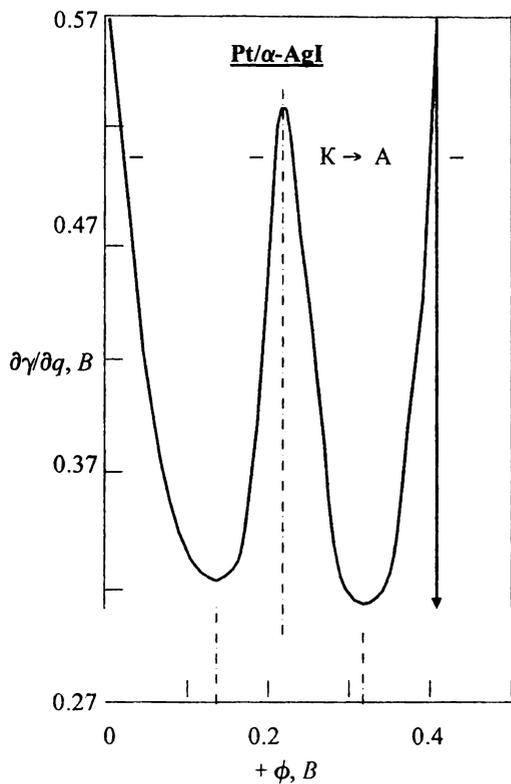


Рис.3. Калиброванный опытный модуль эстанса $\frac{d\gamma}{dq}$ в зависимости от потенциала при $T = 423$ K, стационарном потенциале $\phi_{sp} \approx 0.41$ B, резонансной частоте переменного тока $f_r = 4.21$ кГц и скорости развертки потенциала $v = 10^{-3}$ B/c границы раздела Pt/ α -AgI.

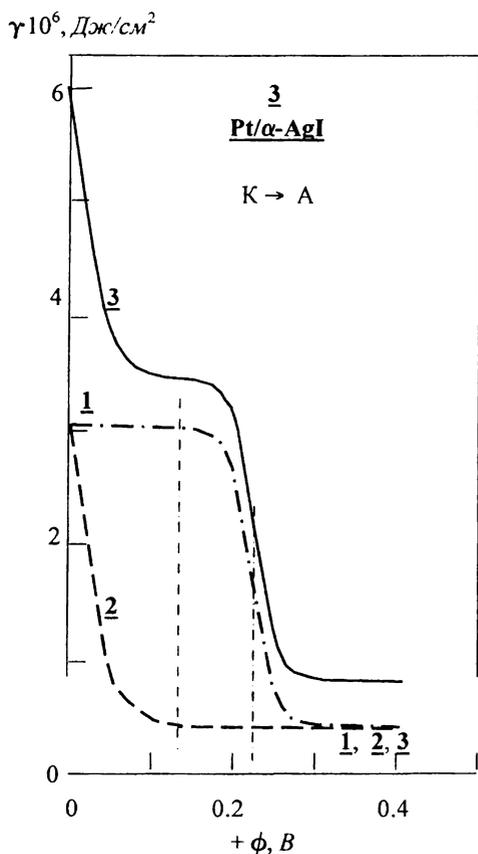


Рис.4. Зависимости поверхностных напряжений от потенциала при температуре 423 К границы раздела Pt/α-AgI ($\phi_{sp} \approx 0.41 \text{ В}$): 1 – напряжения в приповерхностном слое ТЭЛ γ_s , 2 – напряжения в диффузном слое ТЭЛ γ , и 3 – суммарные поверхностные напряжения в ТЭЛ γ .

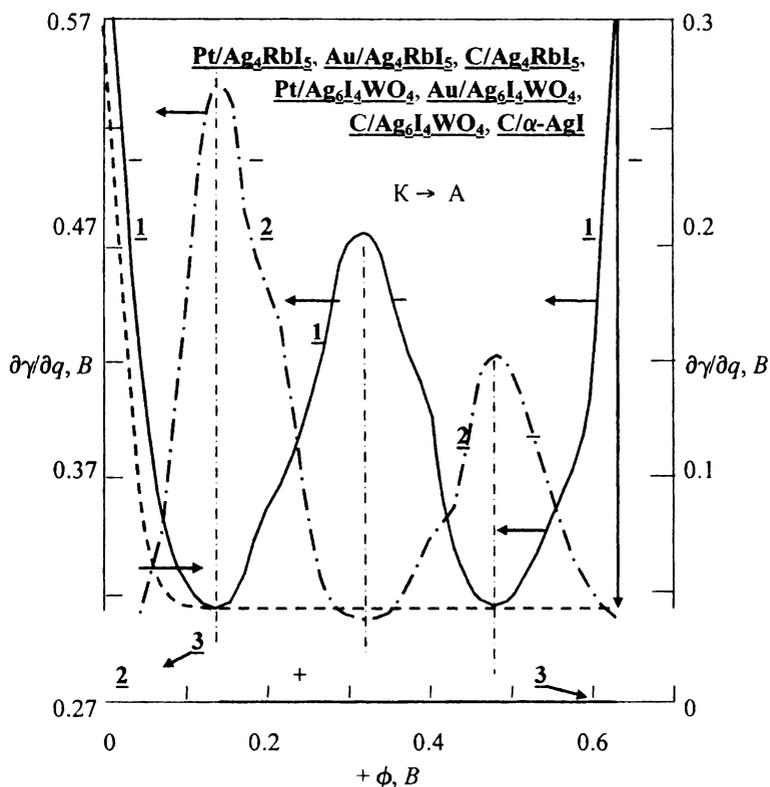


Рис.5. Калиброванные опытные модули эстанса $\frac{\partial \gamma}{\partial q}$ в зависимости от потенциала при температуре 295 K, $\phi_{sp} \approx 0.68$ B и скорости развертки потенциала $v = 10^{-3}$ B/c границ раздела: **1** – Pt/Ag₄RbI₅ ($f_r = 2.85$ κΓγ) и Pt/Ag₆I₄WO₄ ($f_r = 3.43$ κΓγ); **2** – Au/Ag₄RbI₅ ($f_r = 2.03$ κΓγ) и Au/Ag₆I₄WO₄ ($f_r = 3.09$ κΓγ); **3** – стеклоуглерод/Ag₄RbI₅ ($f_r = 3.12$ κΓγ) и стеклоуглерод/Ag₆I₄WO₄ ($f_r = 2.12$ κΓγ), а также **1**, **3** – стеклоуглерод/α-AgI при $\phi_{sp} \approx 0.41$ B и температурах, соответственно, $T = 573$ K ($f_r = 3.73$ κΓγ) и $T = 423$ K ($f_r = 3.61$ κΓγ).

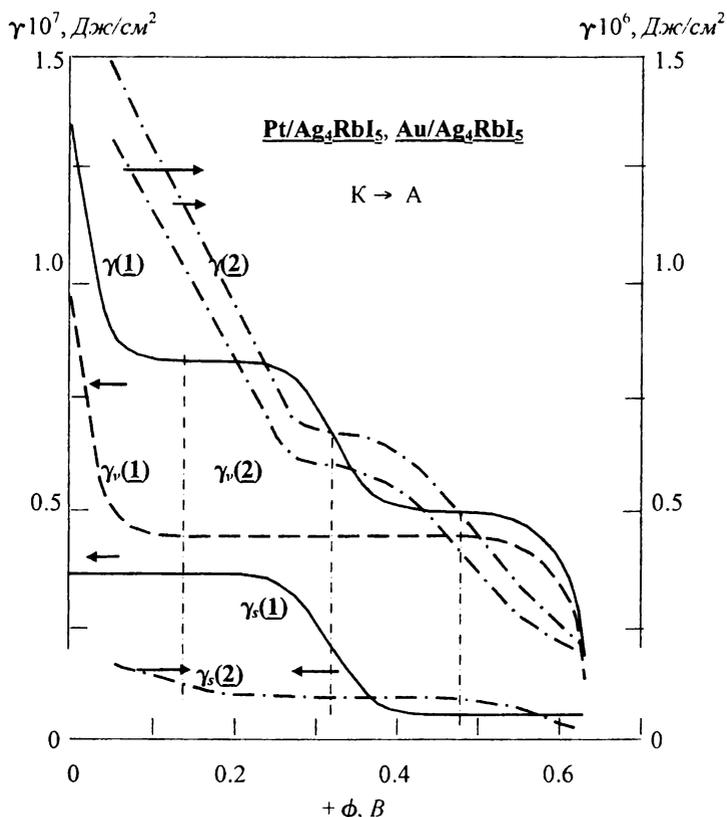


Рис.6. Зависимости поверхностных напряжений от потенциала при температуре 295 K и стационарном потенциале $\phi_{sp} \approx 0.68$ В границ раздела Pt/Ag₄RbI₅ (1) и Au/Ag₄RbI₅ (2): γ – суммарные поверхностные напряжения в ТЭЛ, γ_s – напряжения в приповерхностном слое ТЭЛ и γ_v – напряжения в диффузном слое ТЭЛ.

А.А. Меленцов

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ЗАМЕНОЙ ЯДРА НА ВЫРОЖДЕННОЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-01-00409.

Задача приближения функции двух переменных билинейными функциями рассматривалась многими авторами [1-6, 8-12]. В работе [5] предложен конструктивный метод построения аппроксимирующих билинейных функций,