

07

Германиевый электрод электрохимически активной гетероструктуры с гидроксидным протонным проводником при комнатной температуре

© Ю.М. Байков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: baikov.solid@gmail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2014 г.

Макроскопическая гетероструктура, синтезированная в виде сборки „германий–гидроксидный протонный проводник–графит“, генерирует электрическое напряжение аналогично величине такового у полимерных микротопливных элементов (0.7 V). Германийсодержащая гетероструктура может быть источником электрического тока для устройств низкой мощности, работая при комнатной температуре и без использования благородных металлов. С фундаментальной точки зрения представляет интерес новая комбинация твердых гидроксидных протонных проводников с электродами из IV группы таблицы Менделеева.

В настоящее время уровень интереса к тем или иным электрохимически активным гетероструктурам определяется эффективностью их работы в источниках тока и/или напряжения различного технического назначения. Поиск и разработка компонентов электрохимических устройств как с новыми электролитами, так и с новыми электрод-электролитными сборками базируется на фундаментальных исследованиях электрохимической активности материалов. Более того, основное требование к ним состоит именно в совместимости как новых электролитов с известными электродами, так и новых электродов с известными электролитами. В этом сообщении обсуждается своеобразный вариант поисков, новизна которого определяется в основном неизвестной ранее комбинацией известных материалов в мембран-электродной сборке. Таковыми являются как твердый электролит на основе гидрата гидроксида калия, так и полупроводниковый электрод (Ge). Экспериментально изучались электрохимически активные ячейки формулы $(-)\text{Ge}|\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}|\text{C}(+)$. Электролит (далее моногидрат) как

протонный проводник начал впервые изучаться нами (с 2007 года). Он является одним из членов семейства хорошо и давно известной в физической химии системы „вода–гидроксид калия“. Наш интерес связан с $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.5, 1.0, 2.0$) [1,2]. Графит (C) хорошо известен как многофункциональный электродный материал и начал использоваться нами как противоэлектрод для Ni, Ti, интерметаллида TiFe и металлического олова (Sn). В недавней статье [3] было показано, что кремний (Si) в гетероструктурах с твердыми моно- и дигидратом гидроксида калия обладает электрохимической активностью, характер которой зависит от уровня легирования. Естественно, что было интересно добавить к уже изученным электродам из C, Si и Sn в контакте с твердыми гидроксильными протониками еще один элемент IV группы — Ge.

Здесь мы приводим основные результаты вольт-амперных и импедансных измерений ячейки формулы $(-)\text{Ge}|\text{KOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}|\text{C}(+)$, где $x = 1.05$. Выбор этого состава электролита с температурой кристаллизации между 130 и 147°C упрощает технологию формирования ячейки и позволяет избежать эффекта предплавления при измерениях в области комнатных температур. В качестве электродов использовали пластинки p -Ge ($\rho = 28 \Omega \cdot \text{cm}$) и графитовые стержни „для анализа“ (диаметр 6 mm). Межэлектродное расстояние составляло 1 см. Сопротивление электролита при комнатных температурах составляло 1.3–2 kΩ. Внутренний объем ячейки составлял $\sim 7 \text{ cm}^3$ для трубки или 10 cm^3 для специально подобранного тefлонового стакана. В электролит последнего вводили также дополнительно третий Pt-электрод для измерений относительно его потенциала электродов. Сборка ячейки происходила в закрытом боксе с азотной атмосферой. Предварительно на воздухе закрепляли германиевый электрод. Затем в боксе в ячейку, нагретую до $\sim 100^\circ\text{C}$, заливали электролит (150°C) и вводили угольный электрод. Как правило, через 5–10 min обнаруживали разность потенциалов на ячейке 0.5–0.8 V, которая сохранялась при медленном охлаждении (для правильного формирования электролитного объема) до комнатной температуры. При хранении в замкнутом объеме и без внешней нагрузки разность потенциалов сохранялась на уровне 0.7 V в течение не менее полугода. Более того, если ячейка использовалась для экспериментов как источник тока на внешнюю нагрузку или проходила режим, аналогичный зарядке аккумулятора, то при возврате на режим разомкнутой цепи разность потенциалов на ячейке возвращалась к той же величине 0.7–0.72 V. Естественно было считать эту величину

как ЭДС ячейки при 295 К. Температурная зависимость ЭДС требует специального изучения и здесь не обсуждается. Температура опытов составляла 23–25°С. Вольт-амперные и импедансные измерения выполнены на установке Solatron 1260 в интервале частот 1 мГц–2 МГц. Из-за отсутствия разнотипированных образцов Ge не была получена информация о соответствующих вариациях термодинамики электрохимической активности, которые наблюдались для электрохимически активных гетероструктур с Si [3].

Рассмотрим далее кинетический аспект электрохимической активности изучаемой гетероструктуры. В статье представлены результаты измерений ВАХ и импеданса ячейки в состоянии „как изготовлено“ без каких-либо попыток улучшить характеристики, например специальной подготовкой электродов и/или вариацией состава электролита. В литературе отсутствуют (по нашим данным) результаты исследований и тем более применений гетероструктур формулы „твердый щелочной электролит–полупроводник“. Поэтому необходимо отметить, что наши исследования являются своего рода альтернативными широко распространенным исследованиям ячеек с полупроводниковыми электродами, но с электролитами с кислотными свойствами или в жидком состоянии (см., например, [4]), где изучалось поведение Ge в водных растворах NaOH.

Изготовленные ячейки хранили при комнатной температуре. Благодаря замкнутой конструкции ячейки не имели контакта с внешней атмосферой и их характеристики (ЭДС, импеданс в режиме разомкнутой цепи и вес) не изменялись в течение нескольких недель. До начала основных измерений проводили „тренировку“ в режиме циклических вольт-амперных характеристик (ВАХ) в интервале от 0.4 до 4 V, т.е. по обе стороны от равновесного состояния (0.7 V, Ge(–)) (рис. 1, врезка *a*, цифры на этой кривой означают порядок прохождения соответствующего участка при циклической развертке). Через 5–6 циклов (20 мВ/с) вид ВАХ стабилизировался и в последующих измерениях воспроизводился даже через 2–3 суток. Обратим внимание для дальнейшего обсуждения, что при напряжениях на ячейке более 0.7 V на Ge-электроде увеличивается по абсолютной величине отрицательный потенциал, что приводит к выделению водорода и/или к гидрированию германия. В специально поставленных опытах с контролем газовой среды в электродном пространстве над Ge качественно это было отмечено. Однако выход по току составлял не более 15%. Вероятно, большая часть тока расходовалась на образование гидридных форм,

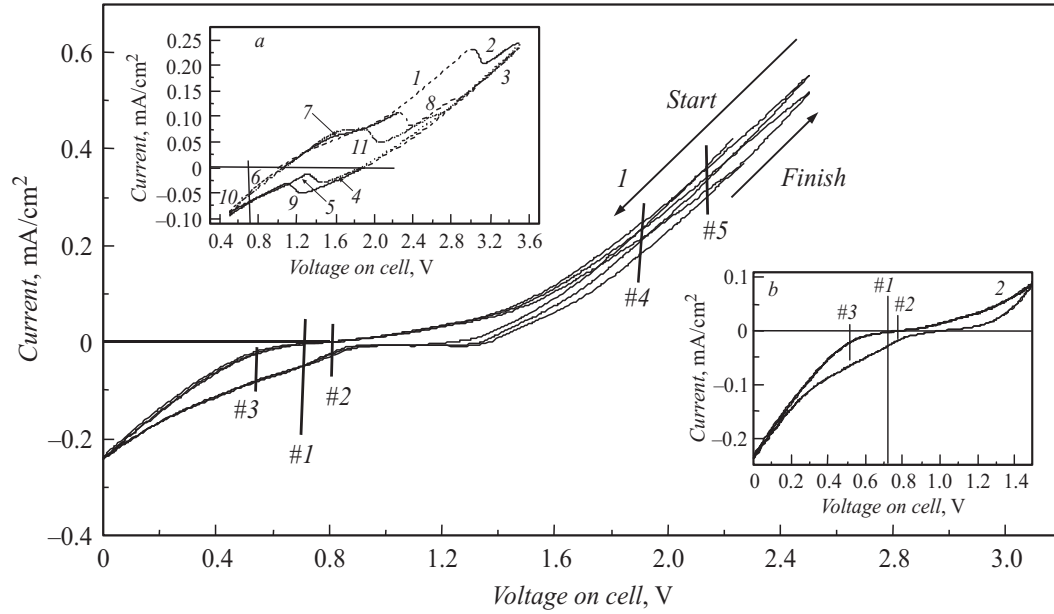


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики ячейки (+)C|KOH·H₂O|Ge(-) при 295 К для разных интервалов изменения напряжения: кривая 1 — от 0 до 2.4 В, кривая 2 (врезка b) — от 0 до 1.5 В, кривая на врезке a — от 0.4 до 3.4 В. На кривых 1 и 2 нанесены маркеры от #1 до #5, соответствующие номерам кривых импеданса на рис. 3. На врезке a цифры указывают порядок записи соответствующей части ВАХ.

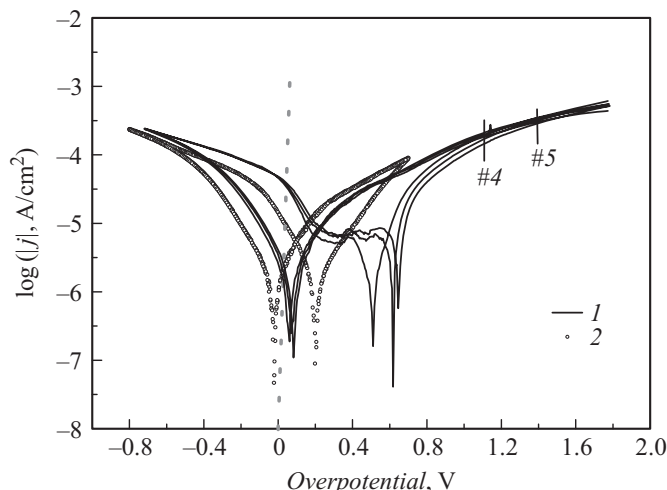


Рис. 2. Представление ВАХ рис. 1 в координатах „логарифм абсолютного значения тока–перенапряжение на ячейке“. 1 — интервал 0–24 V, 2 — интервал 0–1.5 V. Штрихпунктирная линия — бестоковое состояние. Указаны маркеры #4 и #5, соответствующие условиям измерений импеданса на рис. 3.

что отмечается в целом ряде работ [5,6]. Эти факты и представления учитывали при анализе циклических ВАХ изучаемой ячейки.

На рис. 2 представлены кривые 1 и 2 рис. 1 в координатах „ $\log(|j|) - \eta$ “, где $|j|$ — абсолютное значение тока, η — перенапряжение, т.е. отклонение напряжения на ячейке от равновесного (разомкнутая цепь!) состояния. Для удобства обозрения данные по кривой 2 рис. 1 показаны в тех же координатах „ $\log(|j|) - \eta$ “ кружочками. Отличие этих кривых явно обусловлено различием интервала перенапряжений. Для основной кривой 1 интервал напряжений несимметричен относительно равновесного $0 < U_{cell} < 2.4$ V, т.е. $-0.8 < \eta < 1.5$. Кривая 2 на врезке соответствует более узкому, но симметричному интервалу $0 < U_{cell} < 1.5$ V, т.е. $-0.7 < \eta < 0.7$. Положительные значения η означают увеличение отрицательного потенциала Ge-электрода и образование (распад) гидридной формы на границе Ge-моногоидрат. Это проявляется также при реверсии развертки ВАХ в виде резкого изгиба в области $U_{cell} \cong 1.4$ V на кривой 1 рис. 1 и виртуального равновесного состояния при $\eta = 0.6 \pm 0.1$ на кривых 1 рис. 2. На кривой 2 на рис. 1 эти особенности практически незаметны, так как количе-

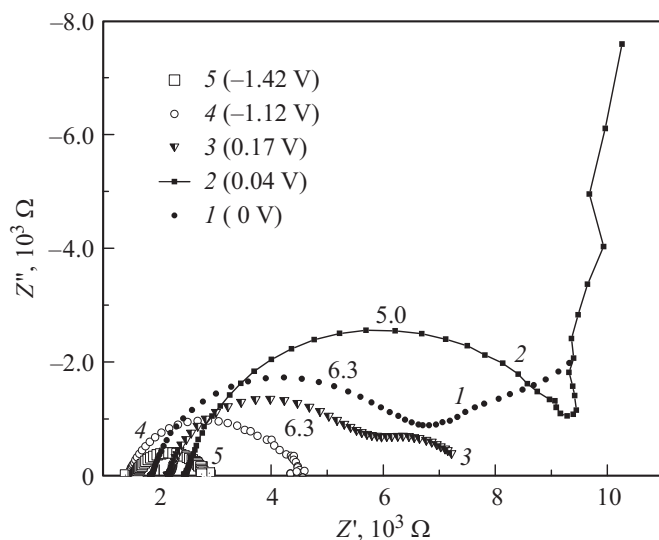


Рис. 3. Электрохимический импеданс при разных условиях работы ячейки (+)C|KOH · H₂O|Ge(-) при 295 К в интервале частот 1 мГц–1 МГц. Частоты максимума Z'' на кривых 4 и 5 — 2.5 и 5 Hz, а на кривых 1–3 указаны на рисунке. Величина перенапряжения, при которой измеряли импеданс, указана в таблице обозначений на рисунке.

ство электричества, пропущенное через ячейку, на полтора порядка меньше (~ 10 мС и ~ 0.6 мС соответственно), а потому и количество образовавшейся гидридной формы существенно меньше. (Эти данные получены интегрированием соответствующих ветвей ВАХ). По данным, представленным на рис. 2, токи электрохимического обмена на границах электрод–электролит при 295 К оцениваются минимум как 0.1 мА/см².

Результаты импедансных измерений исследуемой ячейки также могут быть объяснены на основе предположения о роли образования гидридного слоя на границе Ge-моногоидрат из-за медленной диффузии водородных частиц (протонов?) в глубь электрода. На рис. 3 показан общий вид импедансного спектра, полученного на одной и той же ячейке при разных ее состояниях: бестоковое (I , $\eta = 0 \pm 0.01$ В) или близкое к нему 0.75 В (2 , $\eta = 0.04 \pm 0.005$ В), в режиме „разрядки“ через внешнюю нагрузку 0.51 В (3 , $\eta = 0.17 \pm 0.02$ В), в режиме „зарядки“ 1.83 В (4 , $\eta = -1.12 \pm 0.02$ В), и 2.1 В (5 , $\eta = -1.42 \pm 0.02$ В). Непосредственно указано напряжение на ячейке (sign Ge minus!). В скобках

приведен номер импедансной кривой на рис. 3 и перенапряжение, знак которого зависит от режима. Перенапряжение для кривых 1–3 указано для Ge-электрода, для кривых 4 и 5 к Ge-электроду относится $\sim 70\%$ указанной величины $|\eta|$. Используемая терминология соответствует взгляду на изучаемую ячейку как на перезаряжаемую батарею.

При интерпретации спектров электрохимического импеданса особое внимание привлекает кривая 2, которая указывает на наличие емкости, последовательно соединенной с электролитом. Этот „конденсатор“, отсутствующий в режиме разорванной цепи (кривая 1), возникает при подаче относительно небольшого напряжения на ячейку, при котором возрастает (по модулю) отрицательный потенциал германия. Высокое дифференциальное сопротивление ячейки в этом режиме заметно по ВАХ. Возможно, здесь происходит образование двойного электрического слоя с участием пленки гидрида на границе электрод–электролит. Увеличение (по модулю) перенапряжения приводит к своего рода „пробою“ и Ge начинает работать как металлический электрод. Об этом свидетельствуют также кривые 3, 4 и 5 с четкой тенденцией исчезновения низкочастотного „хвоста“: деградация 3, разброс точек на хвостах 4 и 5. Последние можно объяснить длительностью низкочастотных измерений для 0.1 Hz и меньше, что приводит к образованию и распаду кластеров гидрида Ge. Соответствие данных ВАХ и импеданса на рис. 2 отражено маркерами. Исследованная гетероструктура „германий(–)–моногидрат гидроксида калия–графит(+“ электрохимически активна как в термодинамическом аспекте ($E_{ДС} \cong 0.7\text{ V}$), так и в кинетическом (токи обмена составляют 0.1 mA/cm^2 при 295 K) (рис. 3).

Автор благодарен М.Е. Компану и В.А. Климову за помощь и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Байков Ю.М., Мелех Б.Т., Коркин И.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 10. С. 17–23.
- [2] Baikov Yu.M. // J. Power Sources. 2009. V. 193. P. 371–375.
- [3] Байков Ю.М. // Электрохимия. 2012. Т. 48. В. 4. С. 401–412.
- [4] Cattarin S., Musiani M. // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 572. P. 257–265.
- [5] Коноров П.П., Родионов Н.В., Яфясов А.М., Божевольнов В.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 3. С. 39–46.
- [6] Scavetta E., Mignan A., Tonelli D. et al. // Electrochem. Comm. 2013. V. 30. P. 83–86.