Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 2

УДК 541.10

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Я. ГУРЕВИЧ, Ю. И. ХАРКАЦ

К ТЕОРИИ ДИФФУЗНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 III 1976)

1. Распределение заряда в диффузной части двойного слоя в растворах электролитов принято описывать в рамках приближения самосогласованного поля теорией Гуи — Чэпмена ([1, 2]) (Дебая — Хюккеля ([3])). В частности, емкость области пространственного заряда C, рассчитанная при помощи этой теории, дается хорошо известным выражением ([1, 2]), которое в простейшем случае I—I электролита имеет вид

$$C=C_0 \operatorname{ch} \psi_0/2, \quad C_0 \equiv \varepsilon/4\pi\varkappa^{-1}. \qquad (1)$$

Здесь $\varkappa^{-1} \equiv (8\pi e^2 n_\infty/\varepsilon kT)^{-1/2}$ — длина Гуи (Дебая), где ε — статическая диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона, n_∞ — концентрация (в $см^{-3}$) ионов одного знака вдали от электрода в глубине раствора, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и ψ_0 — потенциал границы диффузной части двойного слоя (ψ'-потенциал), измеренный в единицах kT/e.

Целью настоящего сообщения является рассмотрение особенностей, присущих диффузной части двойного слоя в твердых электролитах. В частности, оказывается, что емкость диффузного слоя в этом случае отличается от даваемой соотношением (1). Физические причины указанного отличия в конечном счете обусловлены двумя обстоятельствами. Во-первых, концентрационной асимметрией носителей заряда: подвижными в твердых электролитах, как правило, являются заряды одного знака (обычно катионы), аналогично тому, как это имеет место в сильно легированных полупроводниках с униполярным характером проводимости ([4]). Во-вторых, в твердых электролитах должен проявляться эффект решеточного насыщения, заключающийся в том, что концентрация носителей ограничена фиксированным числом доступных мест (ячеек) в кристаллической решетке.

2. Будем исходить из выражения для свободной энергии единицы объема твердого электролита F, связанной с катионным разупорядочением, в условиях, когда имеется внешнее электрическое поле:

$$F=E_1 n_1+E_2(N-n_2)+e\varphi(n_1-n_2)-kT \ln\left\{\frac{N!N'!}{(N-n_2)!n_2!(N'-n_1)!n_1!}\right\}. \qquad (2)$$

Здесь $n_1(x)$ — число катионов, находящихся в междоузлиях, причем полное число междоузлий в единице объема равно N'; $n_2(x)$ — число свободных катионных узлов (вакансий), причем полное число таких узлов в единице объема равно N (обычно $N' \gg N$, случай $N'=N$ см. ([5])); $E_1(E_2)$ — энергия внедрения (извлечения) катиона в междоузлие (из узла), при этом $E_1-E_2 \equiv w>0$ есть энергия образования одного дефекта Френкеля ([6]); φ — потенциал электростатического поля внутри кристалла; величины n_1, n_2 и φ зависят от координаты x; ось x выбрана перпендикулярно плоской границе кристалла, которой соответствует координата $x=0$, и направлена внутрь кристалла (твердого электролита). Последнее слагаемое в (2) со-

ответствует конфигурационной энтропии ([6], [7]): выражение под логарифмом есть число способов, которым n_1 катионов и n_2 вакансий распределяются по N' междоузлиям и N узлам.

В области объемного заряда нет локальной электронейтральности и величины n_1 и n_2 независимые. Введем электрохимические (по терминологии ([3]) химические) потенциалы катионов в междоузлиях μ_1 и катионных вакансий μ_2:

$$\mu_1=\partial F/\partial n_1=E_1+e\varphi+kT\ln[n_1/(N'-n_1)],$$
$$\mu_2=\partial F/\partial n_2=-E_2-e\varphi+kT\ln[n_2/(N-n_2)]. \qquad (3)$$

Условие «химического» равновесия $\mu_1+\mu_2=0$, которое учитывает эффект рекомбинации катионов и вакансий, позволяет переписать (3) в виде:

$$n_1=n_\infty\frac{N'e^{-e\varphi/kT}}{n_\infty(e^{-e\varphi/kT}-1)+N'},\qquad n_2=n_\infty\frac{Ne^{e\varphi/kT}}{n_\infty(e^{e\varphi/kT}-1)+N}. \qquad (4)$$

Здесь $n_\infty\equiv n_1(\infty)\equiv n_2(\infty)$, где $n_1(\infty)$ и $n_2(\infty)$ — концентрации катионов и вакансий в глубине кристалла, т. е. при $\varphi=0$ равные между собой вследствие условия электронейтральности. Значение n_∞, согласно (3), связано с параметрами системы следующим соотношением:

$$n_\infty=N'/[1+e^{(E_1-\mu_1)/kT}]=N/[1+e^{-(E_2+\mu_1)/kT}],\qquad n_\infty^2/(N-n_\infty)(N'-n_\infty)=e^{-w/kT}. \qquad (5)$$

3. Учтем теперь в полной аналогии с теорией Гуи — Чэпмена, что потенциал $\varphi(x)$ и величины $n_1(x)$ и $n_2(x)$ «подстраиваются» друг под друга. Это приводит к самосогласованному уравнению вида

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}=-\frac{4\pi}{\varepsilon}e[n_1(\varphi)-n_2(\varphi)] \qquad (6)$$

(ε — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла) с граничными условиями $\varphi|_{x=0}=\varphi_0$, $\varphi|_{x=\infty}=0$.

Обратим внимание, что с учетом (4) самосогласованное уравнение (6) отличается от обычно получающегося уравнения Пуассона — Больцмана (см. ([1–3], [5], [7])). Получающиеся в рассматриваемой задаче зависимости концентраций n_1 и n_2 от φ (см. (4)) описываются не распределением Больцмана, а распределением фермиевского типа, что физически как раз и связано, как видно из (3), с эффектом решеточного насыщения. Заметим также, что параметры распределений (4) фермиевского типа для катионов в междоузлиях и вакансий различны, что является отражением упоминавшейся выше концентрационной асимметрии.

Интегрируя (6), и учитывая граничные условия, находим заряд диффузного слоя Q:

$$Q=e\int_0^\infty(n_1-n_2)\,dx=\int_{\varphi_0}^0\frac{(n_1-n_2)\,d\varphi}{(d\varphi/dx)}, \qquad (7)$$

где

$$\frac{d\varphi}{dx}=-(\operatorname{sgn}\varphi_0)\left[\frac{8\pi e}{\varepsilon}\int_0^\varphi d\varphi\,(n_2-n_1)\right]^{1/2}. \qquad (8)$$

Используя определение дифференциальной емкости диффузного слоя $C=-dQ/d\varphi_0$, получим из (7) и (8)

$$C=\frac{C_0}{2}\frac{\{e^{\psi_0}/[1+\gamma(e^{\psi_0}-1)]-e^{-\psi_0}/[1+\gamma'/(e^{-\psi_0}-1)]\}\operatorname{sgn}\psi_0}{\{\gamma^{-1}\ln[\gamma(e^{\psi_0}-1)+1]+\gamma'^{-1}\ln[\gamma'(e^{-\psi_0}-1)+1]\}^{1/2}}. \qquad (9)$$

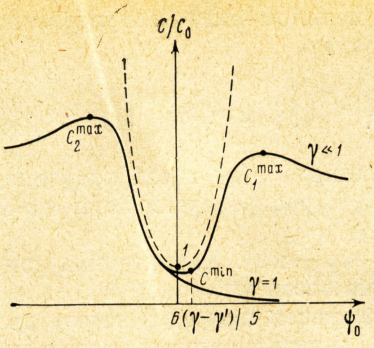


Рис. 1

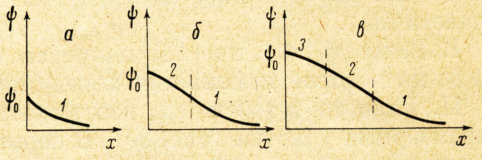


Рис. 2

Рис. 1. Схематический вид зависимости емкости диффузного слоя в твердом электролите от потенциала – сплошные кривые; пунктир – емкость диффузного слоя в жидком электролите (см. (1))

Рис. 2. Схематический вид координатного распределения потенциала в диффузном слое в твердом электролите

Здесь $C_0 \equiv \varepsilon/4\pi\varkappa^{-1}$ (см. (1)), $\psi_0 \equiv e\varphi_0/kT$ – безразмерный потенциал, $\gamma \equiv n_\infty/N$, $\gamma' \equiv n_\infty/N'$, $0 \leqslant \gamma' \leqslant \gamma \leqslant 1$. Выражение (9) является в рамках принятой модели точным.

4. Рассмотрим теперь приближенно характер зависимости $C(\psi_0)$ в различных областях изменения потенциала ψ_0, полагая, что $\gamma^{-1} \gg 1$ и $\gamma'^{-1} \gg 1$.

I. Пусть $|\psi_0| \ll 1$. Тогда из (9) следует

$$C_I = C_0\left[1 - \frac{\gamma+\gamma'}{4} - \frac{\gamma-\gamma'}{2}\psi_0 + \frac{5\psi_0^2}{4}\right]. \qquad (10)$$

Из (10) следует, что минимальное значение $C(\psi_0)$ достигается при $\psi_0^{min} = 6(\gamma-\gamma')/5$ и равно $C^{min} = C_0[1-(\gamma+\gamma')/4 - 3(\gamma-\gamma')^2/10]$, так что $C^{min} < C_0$ (рис. 1).

II. Пусть $1 \ll \psi_0 \ll \ln\gamma^{-1}$ и $\ln\gamma' \ll \psi_0 \ll -1$ (это возможно, если γ, $\gamma' \ll 1$). Тогда из (9) получаем

$$C_{II} = \begin{cases} C_0 \operatorname{ch}(\psi_0/2)\,[1 - {}^3/_4\gamma e^{\psi_0}] & \text{при } \ln\gamma^{-1} \gg \psi_0 \gg 1; \\ C_0 \operatorname{ch}(\psi_0/2)\,[1 - {}^3/_4\gamma' e^{-\psi_0}] & \text{при } \ln\gamma' \ll \psi_0 \ll -1. \end{cases} \qquad (11)$$

В этой области C_{II}, с точностью до малых поправок, содержащихся в квадратных скобках, является четной функцией (асимметрия мала) и совпадает с выражением (1).

III. Пусть $\psi_0 \gg \ln\gamma^{-1} > 0$ или $\psi_0 \ll \ln\gamma' < 0$. Тогда

$$C_{III} = \begin{cases} C_0 \dfrac{1}{\{\gamma(\ln\gamma + \psi_0)\}^{1/2}}, & \psi_0 \gg \ln\gamma^{-1}; \\ C_0 \dfrac{1}{\{\gamma'(\ln\gamma' + |\psi_0|)\}^{1/2}}, & \psi_0 \ll \ln\gamma'. \end{cases} \qquad (12)$$

Обратим внимание, что величина $C(\psi_0)$ быстро возрастает в области II и начинает медленно убывать в области III (рис. 1) *.

Из выражения (9) при $\gamma e^{\psi_0} \gtrsim 1$ нетрудно получить

$$C_1^{max} = 0{,}319\, C_0/\sqrt{\gamma}, \quad \psi_{01}^{max} = \ln 2{,}75/\gamma; \quad C_2^{max} = 0{,}319\, C_0/\sqrt{\gamma'}, \quad \psi_{02}^{max} = -\ln 2{,}75/\gamma'.$$

* Следует подчеркнуть, что «загибы» кривых $C(\psi_0)$ связаны здесь с эффектом решеточного насыщения, а не с влиянием емкости плотной части двойного слоя (см., например, ([8])); последний эффект не обеспечивает, в частности, зависимости C от ψ_0 при больших $|\psi_0|$.

5. Из уравнения (8) можно получить в неявном виде распределение потенциала в диффузном слое твердого электролита

$$\varkappa x=(\operatorname{sgn}\psi_0)\cdot\int_{\psi}^{\psi_0}d\psi\{\gamma^{-1}\ln[\gamma(e^{\psi}-1)+1]+\gamma'^{-1}\ln[\gamma'(e^{-\psi}-1)+1]\}^{-1/2}. \quad (13)$$

Рассмотрим характер распределения потенциала $\psi(x)$ вдоль координаты x (для определенности будем считать $\psi_0>0$, распределение при $\psi_0<0$ аналогично).

I. Если $|\psi_0|\ll 1$, из (13) получаем $\psi_{\mathrm{I}}=\psi_0\exp(-\varkappa x)$. Характерная длина l_1, на которой изменяется потенциал, равна здесь $\varkappa^{-1}$ (рис. 2*а*).

II. Если $\ln(1/\gamma)\gg\psi_0\gg 1$, координатное распределение $\psi(x)$ имеет два характерных участка (рис. 2*б*). В первом $\psi\ll 1$ и экспоненциально убывает с характерной длиной l_1. Во втором $\psi_0\gg\psi\gg 1$ получаем из (13) $\varkappa x=\ln[(e^{\psi_0}-1)(e^{\psi_{\mathrm{II}}}+1)/(e^{\psi_0}+1)(e^{\psi_{\mathrm{II}}}-1)]$. Характерная длина l_2 убывания ψ дается на этом участке выражением $l_2=\varkappa^{-1}/2\operatorname{sh}(\psi_0/2)$.

III. Если $\psi_0\gg\ln\gamma^{-1}$, распределение потенциала имеет три характерных участка (рис. 2*в*): 1) $\psi\ll 1$; 2) $1\ll\psi\ll\ln\gamma^{-1}$; 3) $\ln\gamma^{-1}\ll\psi\ll\psi_0$. На участке *3* из (13) получаем $\psi_{\mathrm{III}}=\psi_0-\sqrt{\psi_0}\varkappa x/\sqrt{\gamma}+x^2\varkappa^2/4\gamma$, $l_3=\sqrt{\psi_0\gamma}\cdot\varkappa^{-1}$. Два других участка аналогичны рассмотренным выше.

Обратим внимание, что l_2 убывает с ростом ψ_0, причем $l_2<l_1$, в то время как l_3 возрастает вместе с ψ_0, причем $l_3>l_2$. Это естественным образом соответствует найденной выше зависимости C от ψ_0 с учетом того, что всегда $C\sim C_0\varkappa^{-1}l^{-1}$, где l — размеры области объемного заряда.

6. Остановимся специально на случае $n_\infty/N\equiv\gamma=1$, который может соответствовать твердым электролитам с весьма высокой объемной концентрацией подвижных носителей. Поскольку обычно $N'\gg N$, то при этом $\gamma'\ll 1$. Отмечавшаяся выше асимметрия проявляется здесь наиболее сильно. Именно, при $\psi_0>0$ область II, которой соответствует $1\ll\psi_0<\ln\gamma^{-1}$, «сжимается», так что область I фактически смыкается с областью III. В то же время при $\psi_0<0$ по-прежнему существуют три характерные области. По мере приближения γ к единице величина $C_1^{\max}$ уменьшается и кривая $C(\psi_0)$ в области $\psi_0>0$ уплощается. В пределе $\gamma=1$ максимум отсутствует (см. рис. 1). Если, кроме того, формально $N'/N\to\infty$ (или $\gamma'\to 0$), то $C(\psi_0)$ монотонно убывает при всех ψ_0 и дается соотношением

$$C(\psi_0)=\frac{C_0}{2}\frac{(1-e^{-\psi_0})}{[\psi_0+e^{-\psi_0}-1]^{1/2}}, \quad (14)$$

совпадающим с выражением для емкости легированных полупроводников с униполярным характером проводимости ([9]). Соответственно предел $\gamma=1$, $\gamma'=0$ отвечает униполярной модели твердых электролитов. Симметричный случай $\gamma=\gamma'$ рассмотрен в ([10]).

В заключение подчеркнем, что хотя детали рассмотренного поведения емкости связаны с выбором модели, основные полученные результаты — эффект решеточного насыщения и асимметрия зависимости емкости от потенциала — имеют, очевидно, достаточно общий характер. Указанные эффекты должны также проявляться в кинетике переноса заряда через границу твердого электролита.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др.*, Кинетика электродных процессов, М., Изд-во МГУ, 1952. [2] *П. Делахей*, Двойной слой и кинетика электродных процессов, М., «Мир», 1967. [3] *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Статистическая физика, М., «Наука», 1968. [4] *Е. А. Укше, Н. Г. Букун*, Электрохимия, т. 8, 163 (1972). [5] *T. B. Grimley*, Proc. Roy. Soc. A, v. 201, 40 (1950). [6] *А. Лидъярд*, Ионная проводимость кристаллов, М., ИЛ, 1962. [7] *Р. Кубо*, Статистическая механика, М., «Мир», 1967. [8] *В. Н. Чеботин, Л. М. Соловьева*, Электрохимия, т. 4, 858 (1968). [9] *В. А. Мямлин, Ю. В. Плесков*, Электрохимия полупроводников, М., «Наука», 1965. [10] *D. O. Releigh*, Phys. Stat. Solids a, v. 4, 215 (1971).