

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МАГНЕТИТ/ЭЛЕКТРОЛИТ

© 2019 г. И. Г. Горичев¹, А. Д. Изотов², А. В. Кузин¹, Е. Г. Гололобова^{1,*}

¹Московский педагогический государственный университет,
ул. Кибальчича, 6, Москва, 129164 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ggg777.79@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Проведен сравнительный анализ электрохимических и полупроводниковых свойств магнетита на границе полупроводник/электролит. Установлено, что в твердой фазе оксида образуется объемная зона, приводящая к распределению заряда и потенциала как в объемной фазе, так и в растворе электролита. Наличие объемной зоны на поверхности магнетита доказывается линеризацией экспериментальных данных в координатах $\frac{1}{C^2}-E$ (C – емкость, E – потенциал).

Ключевые слова: магнетит, полупроводниковые свойств, объемный заряд

DOI: 10.1134/S0002337X19090033

ВВЕДЕНИЕ

При контакте оксидов железа с раствором электролитов происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- , образующихся в том числе и в результате диссоциативной хемосорбции воды [1, 2]. Энергия взаимодействия оксидов железа с водой составляет 3.5×10^{-5} Дж/см², что соизмеримо с энергией диссоциации воды [2]. Адсорбция ионов H^+ и OH^- и сопровождающая их соадсорбция катионов и анионов фона происходят на активных центрах. Процесс растворения оксидов, коррозия металлов начинается с адсорбции потенциалопределяющих ионов H^+ или OH^- , а также анионов или катионов из раствора электролита в зависимости от pH среды. В результате возникают скачок потенциала (φ_0) и заряд (q_0), которые оказывают существенное влияние на кинетику растворения оксидов металлов. При соприкосновении оксидов с растворами электролитов скачок распределяется довольно сложным образом.

Как видно из рис. 1, на границе твердая фаза/раствор возникают три области распределения потенциала и заряда: область объемного заряда (в оксидной фазе), область скачка в слое Гельмгольца, диффузная область.

Общий скачок потенциала относительно раствора (потенциал раствора принимается за ноль) имеет следующий вид:

$$\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_s) + (\psi_s - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + \varphi_2, \quad (1)$$

где φ_0 – общий скачок потенциала между магнетитом и раствором электролита, ψ_s – скачок потенциала в объемной зоне, φ_1 – скачок потенциала в плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) Гельмгольца, φ_2 – скачок потенциала в диффузной части ДЭС Гуи.

Падение скачка потенциала в зоне объемного заряда описывается уравнением [3–5]

$$(\varphi_0 - \psi_s) = \frac{d_0 \varepsilon_1}{\varepsilon_0} \left(\frac{8\pi k T n_1}{\varepsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}} F(\lambda, Y), \quad (2)$$

$$F(\lambda, Y) = [\lambda (e^{-Y} - 1) + \lambda^{-1} (e^Y - 1) + (\lambda - \lambda^{-1}) Y]^{\frac{1}{2}},$$

где $\lambda = \frac{p_0}{n_1} = \frac{n_1}{n_0}$; $Y = \frac{e\varphi_{sc}}{kT}$, d_0 – толщина объемной зоны, ε_0 и ε_1 – диэлектрическая проницаемость вакуума и магнетита, k – постоянная Больцмана; T – температура, p_0 – исходная концентрация дырок в объеме магнетита, n_0 – исходная концентрация электронов, n_1 – концентрация электронов при

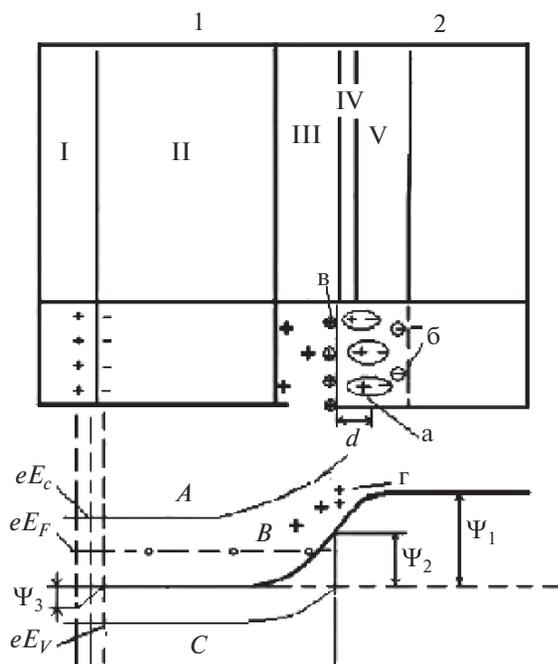


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз оксид (1)/электролит (2). 1 – твердые фазы: I – металл, II – оксид, III – область пространственного заряда в оксиде; 2 – электролит: IV – слой Гельмгольца, V – слой Гуи. Частицы, создающие ДЭС: а – ориентированные диполи воды; б – избыточные ионы растворов; в – адсорбированные ионы на оксиде, создающие поверхностные состояния; г – ионные состояния. Энергетические характеристики полупроводника (оксида): А – зона проводимости, В – некомпенсированные ионы доноров, С – валентная зона; Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 – Гальвани-потенциал раствора, поверхностных состояний оксидной фазы и металла соответственно.

заданном потенциале E , ϕ_{sc} – потенциал объемного заряда магнетита.

В области Гельмгольца и диффузном слое величины заряда и скачка потенциала можно считать, используя уравнения [1–5]

$$\begin{aligned} \phi_0 &= (\phi_0 - \psi_s) + (\psi_s - \phi_1) + (\phi_1 - \phi_2) + \\ &+ \phi_2 = \frac{q_s}{K_s} + \frac{q_0}{K_{01}} - \frac{q_1}{K_{12}} + \phi_2, \\ \phi_2 &= \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh}\left(\frac{q_2}{2A\sqrt{c_{эл}}}\right), \\ A &= 5.86 \times 10^{-7} \text{ Кл л}^{0.5}/(\text{см}^2 \text{ моль}^{0.5}). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь q_0 – суммарный заряд на границе магнетит/раствор, q_2 – заряд диффузной части ДЭС (Кл/см²), K_{01} , K_{12} – емкости плотной и диффузной частей ДЭС (в растворе) (Ф/см²), $c_{эл}$ – молярная концентрация электролита (моль/л).

На адсорбционные равновесия влияет в основном скачок потенциала со стороны раствора (ионная часть ДЭС).

Цель работы состояла в нахождении зависимости положения уровня Ферми магнетитового электрода в широком диапазоне значений рН и сопоставлении энергетических параметров магнетита с электрохимическими характеристиками процессов на границе оксид/электролит, а также изучения возможности расчета электрохимических и полупроводниковых свойств магнетита на границе электролит/полупроводник.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения потенциала плоских зон магнетита применяли метод импедансных измерений. Объектом экспериментального исследования служил электрод, приготовленный спеканием порошкообразного магнетита, подвергнутого прессованию (0.2 ГПа) и последующему прокаливанию в атмосфере обескислороженного аргона в течение 4 ч при температуре 1300°C.

Импедансные измерения выполняли при частоте 20 кГц с использованием моста переменного тока Р-5021. Электрохимическую поляризацию магнетитового электрода проводили при помощи потенциостата П5827 М в потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (потенциал по водородной шкале +0.201 В). Необходимые значения рН создавали буферными растворами. Измерения были выполнены в деаэрированных гелием растворах при температуре 25°C. Значения дифференциальной емкости рассчитывали по параллельной схеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения емкости при различных потенциалах электрода и разных рН приведены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что в области потенциалов плоских зон от +0.2 до –0.6 В наблюдается линейная зависимость величины $\frac{1}{C^2}$ магнетита от потенциала (E), что указывает на процессы, протекающие в объемной зоне полупроводника.

Представляет интерес сопоставить параметры, которые описывают свойства магнетита и электрохимические характеристики равновесий, возникающих на границе электролит/оксид. Раствор характеризуется следующими параметрами: eE_0 – величина, эквивалентная энергии Ферми, eE_{ox} и eE_{red} – средние энергии уровня окислителя и восстановителя соответственно.

Связь между этими параметрами выражается уравнением

$$eE_0 = 1/2(eE_{ox} - eE_{red}). \quad (4)$$

Магнетит как полупроводник характеризуется следующими параметрами: eE_v – максимальная энергия валентной зоны; eE_F – энергия Ферми; eE_c – энергия дна зоны проводимости. Особый интерес представляют величины потенциала (eE_{fb}) и толщины (d) плоских зон.

Величина потенциала плоских зон (eE_{fb}) магнетита была определена с использованием уравнения Мотта–Шоттки [1, 3, 4, 6]

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon N_a} \left(E - eE_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (5)$$

где C – емкость объемной зоны ($\Phi/\text{см}^2$), e – заряд электрона, N_a – число носителей заряда в полупроводнике, E – потенциал поляризации (В).

Из тангенса угла наклона зависимости $\frac{1}{C^2}-E$ (рис. 2) была определена величина N_a , которая составляет $2.8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При $C \rightarrow 0$ получили зависимости потенциалов плоских зон магнетита от рН, которые сопоставлялись с данными [2–6], приведенными на рис. 3. Из данных рис. 3 следует, что имеется линейная зависимость между потенциалом плоских зон магнетита и рН

$$eE_{fb} = -0.110 - 0.059\text{pH}. \quad (6)$$

Средняя величина электростатического потенциала внешней плоскости Гельмгольца с учетом $q_2 = -(q_0 + q_1)$ равна

$$\varphi_2 = \varphi_1 - \frac{q_2}{K_{12}}, \quad (7)$$

где $K_{12} = \epsilon_0\epsilon/(x_2 - x_1)$ – интегральная емкость ионной части двойного слоя между x_1 и x_2 . Соответственно, дифференциальные емкости C_{01} и C_{12} равны

$$C_{01} = \left[\frac{\partial q_0}{\partial(\varphi_0 - \varphi_1)} \right]_{c_{эл}} \approx K_{01}, \quad (8)$$

$$C_{12} = \left[\frac{\partial q_2}{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)} \right]_{c_{эл}} = \left[-\frac{\partial(q_0 + q_1)}{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)} \right]_{c_{эл}} = \left[\frac{\partial q_1}{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)} \right]_q \approx K_{12}. \quad (9)$$

Предполагается, что дифференциальная емкость не зависит от потенциала, т.е. $C_{01} = K_{01}$, $C_{12} = K_{12}$, где K_{01} , K_{12} – интегральные емкости плотной и диффузной частей ДЭС на границе раздела оксид/электролит. Для дальнейших расчетов имеем

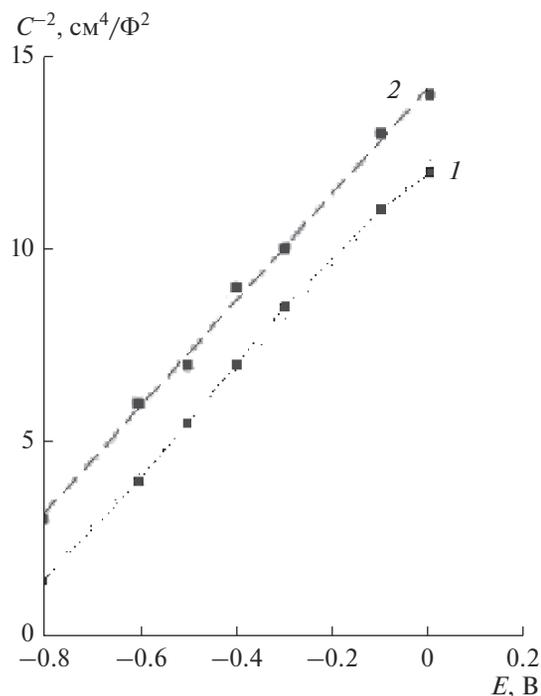


Рис. 2. Зависимости обратного квадрата емкости от потенциала магнетитового электрода при различных величинах рН раствора: 11.0 (1), 9.0 (2).

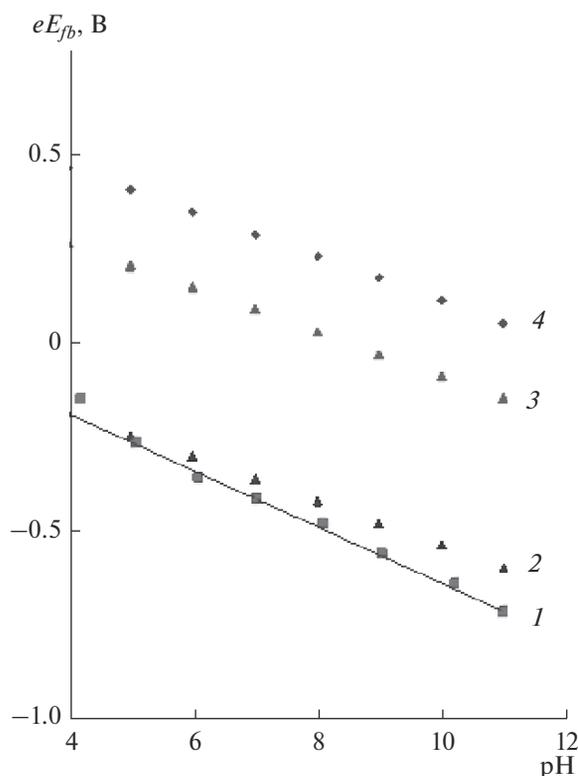


Рис. 3. Зависимости величины потенциала плоских зон различных оксидных полупроводников от рН: 1 – магнетит, 2 – TiO_2 , 3 – Fe_2O_3 , 4 – WO_3 .

Таблица 1. Кислотно-основные константы и параметры на границе магнетит/электролит [10]

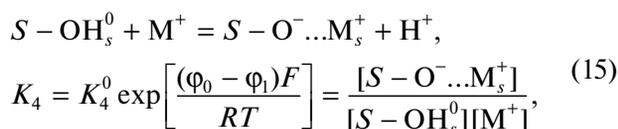
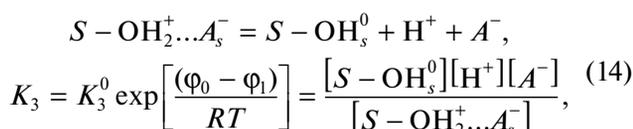
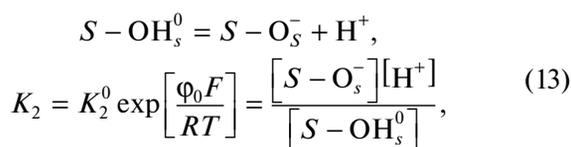
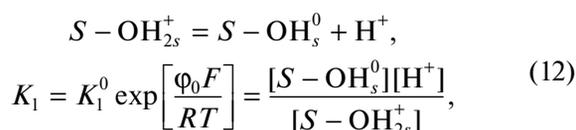
Оксид	N_s , мкКл/см ²	K_{01} , мкФ/см ²	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	$pH_{т.н.з.}$
Fe ₃ O ₄	96	140	4.4	9.0	6.2	7.2	6.7

Примечание. т.н.з. – точка нулевого заряда.

$$\begin{aligned} (\varphi_0 - \varphi_1) &= \frac{q_0}{K_{01}} \quad \text{и} \quad (\varphi_1 - \varphi_2) = \\ &= -\frac{q_2}{K_{12}} = \frac{q_0 + q_1}{K_{12}}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= (\varphi_0 - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + \varphi_2 = \\ &= \frac{q_0}{K_{01}} - \frac{q_2}{K_{12}} + \xi, \quad \varphi_2 = \xi. \end{aligned} \quad (11)$$

В результате устанавливаются адсорбционные равновесия, которые и определяют заряд поверхности оксида и ионной части ДЭС. Согласно модели кислотно-основных равновесий на границе раздела оксид/раствор возникают следующие равновесия [7–9]:



где S – поверхность твердой фазы, индексом s обозначают адсорбированные ионы, $[S - \text{OH}_s^0]$ – концентрация незанятых адсорбционных центров (моль/см²); $[S - \text{OH}_{2s}^+]$, $[S - \text{OH}_2^+ \dots A_s^-]$, $[S - \text{O}_s^-]$, $[S - \text{O}^- \text{M}_s^+]$ – поверхностные концентрации адсорбированных частиц и ионных пар; φ_0 и φ_1 – значения потенциалов в различных плоскостях ионной части ДЭС, F – число Фарадея. Константы равновесия и параметры на границе магнетит/электролит представлены в табл. 1.

С помощью кислотно-основной модели можно конкретизировать выражения для зарядов различных плоскостей ионной части ДЭС:

$$\begin{aligned} q &= F([S - \text{OH}_{2s}^+ \dots A_s^-] + [S - \text{OH}_{2s}^+] - \\ &\quad - [S - \text{O}^- \dots \text{M}_s^+] - [S - \text{O}_s^-]), \\ q_1 &= F([S - \text{O}^- \dots \text{M}_s^+] - [S - \text{OH}_2^+ \dots A_s^-]), \\ q_2 &= F([S - \text{O}_s^-] - [S - \text{OH}_{2s}^+]). \end{aligned} \quad (16)$$

Суммарная концентрация всех частиц на поверхности оксида равна

$$\begin{aligned} N_s &= F([S - \text{OH}_{2s}^+] + [S - \text{OH}_2^+ \dots A_s^-] + \\ &\quad + [S - \text{OH}_s^0] + [S - \text{O}_s^-] + [S - \text{O}^- \dots \text{M}_s^+]). \end{aligned} \quad (17)$$

Концентрация адсорбированных частиц c_i зависит от величины потенциала в этой точке (φ_i) и определяется уравнением Больцмана

$$c_i = c_{i0} \exp(-zF\varphi_i/RT), \quad (18)$$

где c_{i0} – объемная концентрация ионов.

Полупроводниковая модель строения ДЭС на границе раздела фаз оксид/электролит также позволяет объяснить другие полупроводниковые свойства [11].

Отметим некоторые актуальные задачи дальнейших исследований в области строения ДЭС и явлений адсорбции ионов на границе раздела фаз оксид/электролит:

1) разработка детальной модели ДЭС с двумя внутренними плоскостями Гельмгольца с учетом дискретности и специфической адсорбции ионов;

2) объединение кислотно-основной теории Грема–Парсона и полупроводниковой модели строения ДЭС на границе раздела оксид/электролит;

3) разработка и применение методов ЯМР, ПМР, ИК-спектроскопии, РФЭС, импедансных измерений для описания адсорбции ионов на поверхности оксидов железа.

4) квантово-механическое описание адсорбционных явлений на границе раздела оксид/электролит на основе кластерных фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдено, что физико-химические свойства магнетита определяются не только строением ДЭС, но и кислотно-основными, полупроводниковыми свойствами поверхности твердой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
2. Стрельцов Е.А. Электрохимия полупроводников. Минск: БГУ, 2012. 159 с.
3. Дамаскин Б.Б. и др. Электрохимия. М.: Химия, 2008. 672 с.
4. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
5. Плесков Ю.В. Фотохимическое преобразование солнечной энергии М.: Химия, 1990. 176 с.
6. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics / Ed. Eley D.D. Chapter 5. Semiconductor Surfaces the Electrical Double Layer / Spagnuolo M.J. Oxford: Pergamon Press, 1972. P. 273–373.
7. Горичев И.Г., Федченко М.А., Якушева Е.А., Изотов А.Д. Влияние строения двойного электрического слоя на адсорбцию ионов на оксидах и гидроксидах железа. М.: МПГУ, 2005. 101 с.
8. Горичев И.Г., Батраков В.В., Изотова О.В., Панкратов Д.В. Расчет термодинамических констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит из экспериментальных зависимостей электрокинетического потенциала от pH // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 843–849.
9. Гололобова Е.Г., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Скворцова И.В. Расчет констант кислотно-основных равновесий на границе оксид алюминия/электролит по зависимости адсорбции однозарядных ионов (Na, Cl) от pH // Металлы. 2011. № 3. С. 15–20.
10. Горичев И.Г., Батраков В.В. Зависимость заряда поверхности от потенциала на границе оксид/электролит // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 1. С. 14–20.
11. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1999. 284 с.