

# СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ НА ОБНОВЛЯЕМОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

*Сафонов В.А., Чоба М.А., Долов М.С., Маликин Д.О.*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
machoba@mail.ru

Распределение потенциала на заряженных межфазных границах металл-электролит и адсорбция ионов существенно влияют на механизм и кинетику процессов, протекающих на этих границах, включая процессы, представляющие большой практический интерес. В последние десятилетия весьма активно стали развиваться исследования границ металлов с растворами на основе неводных (преимущественно апротонных) растворителей. Это связано с перспективами использования подобных систем в источниках тока, при разработке эффективных двойнослойных суперконденсаторов и т.д. Среди апротонных растворителей наиболее часто используют органические карбонаты, в частности, пропиленкарбонат (ПК), который считается перспективным для двойнослойных суперконденсаторов, поскольку характеризуется весьма протяженным интервалом устойчивости ( $\sim 3$  В) на границе с электродами из углеродных и некоторых других материалов. Следует отметить, что в литературе представлено ограниченное количество данных о строении двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах в контакте с ПК растворами. В основном такие исследования проводились на ртути и на электродах, относящихся к классическим ртутеподобным металлам, таких как жидкие бинарные сплавы на основе Ga, твердый Bi электрод и т.д..

При переходе к широко используемым на практике электродам из углеродных материалов, в частности, графитовому электроду, рассматриваемому в настоящей работе, количество данных о строении межфазных границ с апротонными растворителями, резко уменьшается. Результаты таких исследований и их интерпретация во многом зависят от методики приготовления (синтеза) и условий предварительной подготовки электродов к измерениям. В этой связи, принципиально важной задачей является создание условий, при которых удастся реализовать хорошо воспроизводимое от измерения к измерению начальное (стандартное) состояния поверхности электрода.

Перспективной в этом отношении является используемая в настоящей работе методика электрохимических измерений на электродах, поверхность которых обновляется срезом тонкого слоя ( $\sim 10$  мкм) непосредственно в растворе электролита без разрыва цепи поляризации. Механическое обновление поверхности – эффективный способ стандартизации процесса формирования исходной поверхности электрода, который позволил получить количественные данные о строении ДЭС на ряде электродов из отдельных металлов и сплавов в растворах различной природы, в том числе для границ некоторых металлов с неводными средами [см., например, 1].

С помощью методов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии в настоящей работе получены и проанализированы экспериментальные данные на механически обновляемом графитовом электроде в растворах  $KPF_6$  на основе ПК. В литературе такие данные отсутствуют. В то же время такие данные представляют очевидный интерес для лучшего понимания механизма процессов накопления заряда в двойнослойных суперконденсаторах. В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости дифференциальной емкости от потенциала на обновляемом графитовом

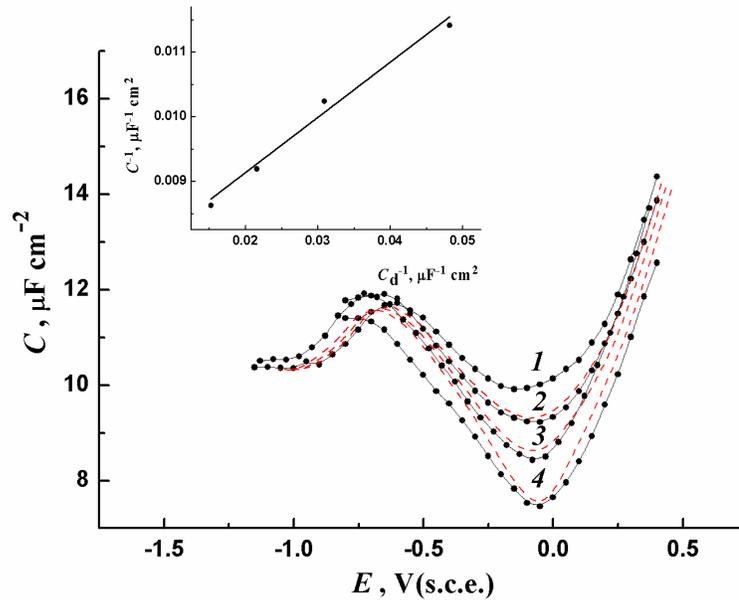


Рис. 1. Экспериментальные и теоретически рассчитанные (показаны пунктиром) в рамках модели Гуи-Чапмена-Штерна-Грэма зависимости емкости ДЭС на механически обновляемом графитовом электроде от потенциала, измеренные в растворах  $KPF_6$  различной концентрации, М: 1 – 0.1, 2 – 0.05, 3 – 0.025, 4 – 0.01 в ПК. На врезке показана зависимость Парсонса-Цобеля, построенная из данных при потенциале минимума емкости.

электроде в ПК растворах  $KPF_6$  различной концентрации. Как видно из рисунка, экспериментальные кривые имеют характерную для емкостных кривых форму, ранее наблюдавшуюся на электродах из *sp*-металлов. На  $C, E$ - кривых при потенциале  $-0.05 \pm 0.02$  В по нас. к. э. формируются выраженные минимумы емкости, глубина которых увеличивается с уменьшением концентрации  $KPF_6$ . Поскольку потенциалы минимумов практически не зависят от концентрации  $KPF_6$ , есть основания считать, что  $KPF_6$  не адсорбируется специфически на поверхности графитового электрода, а экспериментально наблюдаемые минимумы емкости обусловлены максимальной диффузностью ДЭС при потенциале нулевого заряда ( $E_{\sigma=0}$ ). Следует отметить, что величины измеряемой на графитовом электроде емкости, отнесенные к единице геометрической поверхности, во много раз превышают величины емкости на Hg или ртутеподобных металлических электродах. Для оценки величины истинной поверхности исследуемого электрода был использован графический метод Парсонса-Цобеля (врезка к рис. 1). Видно, что полученная зависимость в соответствии с классической теорией ДЭС в хорошем приближении является линейной. Тангенс угла наклона прямой является величиной, обратной коэффициенту шероховатости поверхности электрода (оценочная величина 11.7).

Зная потенциал нулевого заряда и характер  $C, E$  – кривых графитового электрода, можно рассчитать зависимость заряда поверхности от потенциала и сопоставить полученные зависимости с аналогичными зависимостями для ряда металлических электродов. Такое сопоставление для оценки особенностей адсорбционного поведения растворителей на разных по своей природе электродах впервые было предложено в работах А.Н. Фрумкина и И.А. Багоцкой (см., например, [2]). На рис. 2 представлена  $\sigma, E$

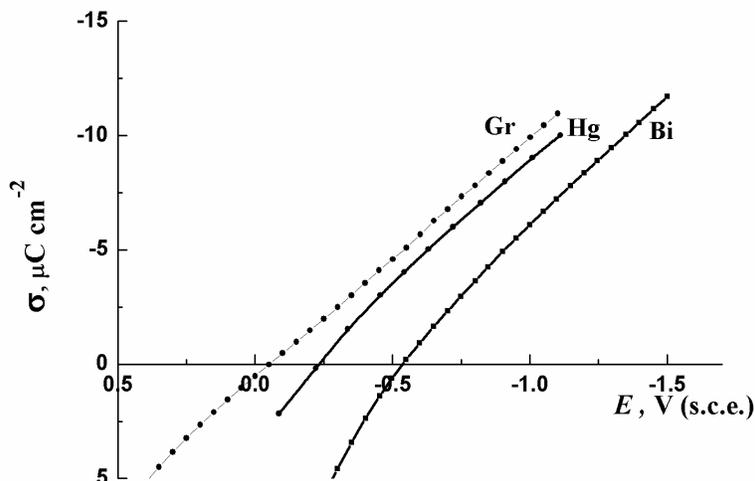


Рис. 2. Зависимость плотности заряда  $\sigma$  от потенциала  $E$  в ПК растворе 0.1 М  $\text{KPF}_6$  на обновляемом графитовом и (по данным [2]) капаящем Hg- и (по данным [3]) Bi- электродах.

– кривая для графитового электрода, рассчитанная интегрированием экспериментальной  $C, E$  – зависимости, измеренной в 0.1 М растворе  $\text{KPF}_6$ . Для сравнения на этом рисунке показаны  $\sigma, E$  – кривые, полученные на Hg-электроде, который, как известно из литературы, обладает максимально лиофобными свойствами, т.е., минимальным хемосорбционным взаимодействием с молекулами растворителя, а также на Bi – электроде, который, как и ртуть, в контакте с растворами электролитов разной природы проявляет лиофобные свойства. Как видно, рассчитанная  $\sigma, E$  – кривая графитового электрода практически линейна при  $\sigma < 0$  и ее наклон идентичен наклону  $\sigma, E$  – кривой на Hg- и Bi- электродах. Важно отметить также, что эта зависимость при значительных  $\sigma < 0$  смещена в сторону более положительных потенциалов относительно ртутного (примерно на 0.15 В) и висмутового (примерно на 0.35 В) электродов. Указанные величины смещения вполне удовлетворительно коррелируют с табличными значениями разностей работ выхода электрона между графитом и указанными металлами. Поскольку, как отмечено выше, ртуть и висмут характеризуются высокой лиофобностью по отношению к ПК, данный результат указывает на то, что на поверхности графитового электрода в области потенциалов идеальной поляризуемости молекулы этого растворителя также хемосорбируются весьма слабо.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. V.A. Safonov, M.A. Choba, O. A.Petii, The difference between interfaces formed by mechanically renewed gold and silver electrodes with acetonitrile and aqueous solutions, J. Electroanal. Chem., 808 (2018) 278 – 285.
- [2]. A.N. Frumkin, Potentsialy nulevogo zaryada (in Russian) [Potentials of Zero Charge], Moscow, Nauka, Chapters 7 and 8, 1979.
- [3]. M. Vaartnou, E. Lust, Electrical double layer and adsorption of iodide ions at the Bi|propylene carbonate interface, J. Electroanal. Chem. 686 (2012) 63–68.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00616).*