

В формуле (11) ΔJ_F и ψ удобно разбить на две составляющие:

$$\Delta J_F = \Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{F_0} + e\eta; \quad \psi = \psi^{(m)}(x, \psi) + \psi^v, \quad (13)$$

где $\Delta F^{(m)}$ — изменение электростатической свободной энергии среды; η — перенапряжение; $\psi^{(m)}$ относится к растворителю, а ψ^v — к внутримолекулярным колебаниям частицы. Величина $\psi^{(m)}(x, \psi)$ была вычислена в модели линейного отклика среды:

$$\psi^{(m)}(\Theta) = \frac{2}{\hbar} E_r^{(m)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} f(\omega) \frac{\text{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} (1 - \Theta) \text{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \Theta}{\text{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2}}, \quad (14)$$

где $E_r^{(m)}$ — энергия реорганизации среды; $f(\omega)$ определяется видом спектра флуктуации поляризации среды. Функция ψ^v точно вычисляется в гармоническом приближении.

Приближенные методы расчета описаны в работе [1]. После вычисления интеграла по Θ методом перевала можно записать окончательное выражение для катодного тока:

$$i_c = \int dx d\psi C_0(x, \psi) \sqrt{\frac{2\pi}{|\varphi^{(m)}(\Theta^*)|} \frac{e\pi\rho^* |L(x^*, \psi)|^2}{\hbar \sin \pi\Theta^*(e\eta)}} \exp\{-\beta\Theta^*(e\eta)[e\eta + \Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{F_0}] - \psi^{(m)}(x, \psi, \Theta^*(e\eta)) - \psi^v(\Theta^*(e\eta))\}, \quad (15)$$

где

$$\varphi(\Theta) = \ln \sin \pi\Theta + \psi^{(m)}(\Theta) + \psi^v(\Theta). \quad (16)$$

Перевальную точку $\Theta^*(e\eta)$ определяли из уравнения

$$\pi c \hbar \Delta \Theta + \beta [\Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{F_0} + e\eta] + \frac{d\psi^{(m)}(\Theta)}{d\Theta} + \frac{d\psi^v(\Theta)}{d\Theta} = 0. \quad (17)$$

Учитывая формулу (17), из (15) получаем выражение для катодной ветви поляризационной кривой при электронно-адиабатических реакциях произвольной внутримолекулярной реорганизацией. Дальнейшее уточнение этой формулы требует использования конкретной модели двойного электрического слоя.

1. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Кинетика и катализ.— М.: ВИНТИ, 1978.— Т. 5. 223 с.
2. Городыцкий А. В., Двали В. Г. Учет квантовых эффектов в реакциях переноса электрона между комплексными соединениями.— Изв. АН СССР. Сер. Химия, 1975, № 3, с. 259—263.
3. Двали В. Г., Марсагишвили Т. А., Евтушенко Н. Е. Роль эффектов структуры жидкости в реакциях электронного переноса.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 7, с. 667—668.
4. Кристаллик Л. И. Механизм элементарного акта.— М.: Наука, 1979.— 224 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
06.08.82

УДК 541.133.138.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Н. Д. Иванова

Намн высказано предположение, что разряд ионов переходных металлов до металла в нулевой валентности происходит из вещества, образующегося в приэлектродном слое пленки, наиболее точной моделью

которой являются продукты неполного восстановления соответствующих металлов — фаз переменного состава. Осаждение на катоде продуктов неполного восстановления происходит в условиях, когда скорость электрохимической реакции разряда до металла из вещества пленки меньше скорости реакции ее образования [1].

До настоящего времени не было возможности определить состав и структуру катодной пленки непосредственно в процессе электровосстановления ионов металла. Поэтому исследование продуктов неполного

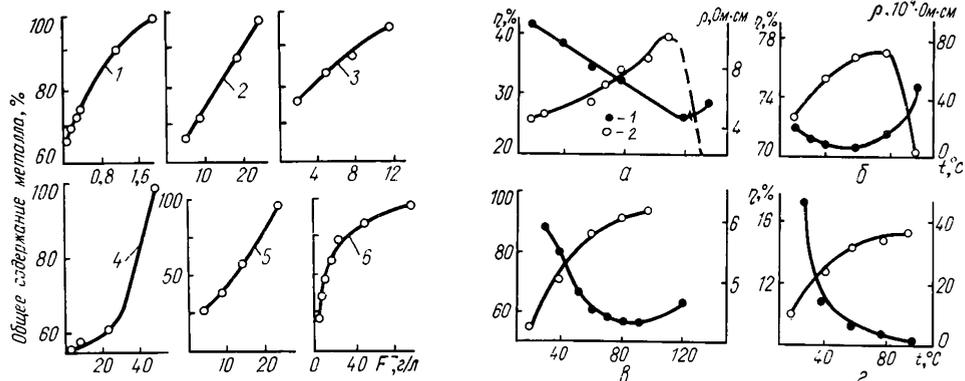


Рис. 1. Зависимость общего содержания металла в осадке от концентрации фтор-иона в электролите: 1 — Cr; 2 — Re; 3 — Mn; 4 — Mo; 5 — Zr; 6 — Cu.

Рис. 2. Зависимость сопротивления (1) продуктов неполного восстановления и выхода металла по току (2) от температуры: а — Cr; б — Mn; в — Ni; г — Cu.

восстановления в качестве модели пленки позволяет получить более подробную информацию, необходимую для понимания механизма электровосстановления, особенно в таких сложных системах, как поливалентные электролиты.

В качестве критериев подобия пленка — модель выбраны следующие: наличие низковалентных соединений; наличие смешанной проводимости, обусловленной двойкой ролью пленки как электролита по отношению к электроду и электрода — к электролиту; возможность твердофазного восстановления образующихся продуктов как в фоновых электролитах, так и в их отсутствие.

Методами химического фазового, рентгеноструктурного, термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии было установлено, что продукты неполного восстановления состоят из металла в нулевой валентности и окисно-гидроокисных соединений его низших валентностей. Такие фазы переменного состава образуются при разряде как анионных форм — Cr (VI), Re (VII), Mo (VI), W (VI), Zr (VI), так и катионных — Cr (III), Mn (II), Cu (II), Ni (II).

Состав продуктов неполного восстановления определяется в основном концентрацией лиганда, в данном случае — фтор-иона. Содержание металла в осадках, а следовательно, и общее содержание металла в осадках, так же как и степень восстановления, возрастают по мере повышения концентрации лиганда в электролите (рис. 1). Это обусловлено изменением соотношения скоростей электрохимических реакций образования промежуточных продуктов на катоде и их восстановления до металла и химической реакции растворения катодной пленки со стороны электролита в случае высокой концентрации лиганда.

Для определения проводимости систем нами изучалась температурная зависимость электропроводности в диапазоне 20—160°. Дальнейшее повышение температуры не проводилось во избежание существенных структурных изменений исследуемых объектов, обусловленных не только удалением кристаллизационной воды и OH-группы, но и окислением низковалентных соединений. В случае хрома, марганца, никеля проводимость сначала возрастает, то есть наблюдается положительный температурный коэффициент, а затем, по мере повышения

температуры, начинает снижаться. Для медьсодержащей системы зависимость $\lg \sigma - 1/T$ во всем диапазоне исследованных температур остается прямолинейной, проводимость возрастает, однако и в этом случае есть тенденция к понижению проводимости при температуре выше 140° . Для молибден- и вольфрамсодержащих систем наблюдается обратная зависимость: сначала повышение температуры приводит к уменьшению электропроводности, а затем к ее росту.

Изменение характера проводимости обусловлено структурными изменениями, связанными с удалением кристаллизационной воды и ОН-группы, о чем свидетельствует корреляция с данными термогравиметрического анализа (табл. 1). При сопоставлении зависимостей выхода металла по току, осаждаемого в обычных условиях [2—5], и удельного сопротивления продуктов промежуточного восстановления от температуры также наблюдается корреляция (рис. 2). В случае 100 %-ного выхода металла по току, например меди, данные зависимости представлены в виде скорости осаждения, выраженной через плотность тока [5].

Таблица 1

Сравнительные данные температурных переходов зависимости $\lg \sigma - 1/T$ и термогравиметрического анализа

| Металлсодержащая система | Температурный переход | Температура эндозффекта, $^\circ\text{C}$ | Общая проводимость, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | | Доля ионной проводимости, % |
|--------------------------|-----------------------|---|---|---------------------|-----------------------------|
| | | | на переменном токе | на постоянном токе | |
| Медь | — | — | $2,9 \cdot 10^{-6}$ | $2,6 \cdot 10^{-6}$ | 4 |
| Хром | 120 | 120—130 | 0,25 | 0,80 | 11 |
| Никель | 80—90 | 80—90 | 0,17—0,2 | — | — |
| Марганец | 70—80 | 60—80 | $0,9 \cdot 10^{-5}$ | $0,2 \cdot 10^{-5}$ | 10 |
| Молибден | 90—100 | 100—120 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | 17 |
| Вольфрам | 110—120 | 110—130 | $0,28 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 22 |

Из приведенного следует, что чем ниже сопротивление системы, тем выше выход металла по току. Эти результаты дают основание утверждать, что технологические параметры электролиза обусловлены физико-химическими свойствами катодной пленки, близкой по своему составу и свойствам к продуктам промежуточного восстановления соответствующего металла.

Количественная оценка долей ионной и электронной проводимости, то есть разделение общей смешанной проводимости на составляющие, проведена с помощью методики, изложенной в работах [6, 7]. Метод основан на изучении характера изменения потенциала поляризуемого образца во времени при включении и выключении тока, задаваемого в виде униполярного импульса.

Доля ионной проводимости ($t_{\text{и}}$) определяется по уравнению

$$t_{\text{и}} = \frac{V_0 - V_i}{V_0} = \frac{V'}{V_0},$$

где V_i , V_0 и V' — соответственно потенциалы в момент включения, установившийся и остаточный в момент выключения тока, В [7].

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что величины общей проводимости, полученные различными методами (на переменном и постоянном токах), находятся в удовлетворительном соответствии, а доля ионной проводимости в исследованных системах составляет 4—22 %, причем наибольшей ионной проводимостью (18—22 %) обладают молибден- и вольфрамсодержащие системы, восстановление которых до металла происходит лишь из фторсодержащих растворов [8].

На примере медь- и хромсодержащих систем показана возможность непосредственного электровосстановления до металла в нулевой валент-

ности в твердой фазе нестехиометрического состава. При поляризации постоянным током продуктов неполного восстановления образуются металлические медь и хром, что определяется визуально, а также химическим методом анализа (табл. 2).

Таблица 2

Изменение состава продуктов неполного восстановления Cu (1) и Cr (2) при катодной поляризации

| Система | Количество металла в образце, % | | Q, А·ч |
|---------|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| | исходном | после восстановления | |
| 1 | 32,0 | 37,1 | $4,68 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | 21,1 | 36,7 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ |

Приведенные результаты убедительно подтверждают правомерность отождествления катодной пленки — бифункциональной электрохимической системы — с катодными продуктами неполного восстановления ионов переходных металлов. Исследование состава и свойств модели катодной пленки позволило определить условия образования пленки непосредственно в электролите, что в свою очередь дает возможность целенаправленно управлять катодным процессом, а именно, осуществлять частичное или полное электровосстановление ионов металлов.

1. Иванова Н. Д. Восстановление переходных металлов из фторсодержащих электролитов.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 3, с. 252—256.
2. Казаков В. А., Лапин А. И., Мартынова Л. С. Электроосаждение хрома при высоких температурах.— Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 11, с. 2595—2597.
3. Агладзе Р. И., Унгиадзе З. М. Влияние температуры, концентрации электролита и других факторов на процесс получения электролитического марганца.— Электрохимия марганца, 1957, вып. 1, с. 439—460.
4. Прикладная электрохимия / А. Ф. Алабышев, П. М. Вячеславов, А. А. Гальбек и др. 3-е изд.— Л.: Химия, 1974.— 536 с.
5. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Кладницкая К. Б. Состав и структура осадков меди, электроосажденных из фторсодержащих электролитов.— В кн.: Электродные процессы в водных растворах. Киев: Наук. думка, 1979, с. 104—110.
6. Celustka B., Ogorelec L. Electrical conduction and self-diffusion in cuprous selenide.— Z. Phys. chem. Solids, 1966, 27, N 5, p. 957—960.
7. Katsumi Kuwabara, Takehiko Takahashi. Formation of β -alumina type potassium gallate and its ionic conductivity.— J. Solid State Chem., 1973, 19, N 1, p. 147—173.
8. А. с. 467144 (СССР). Способ электролитического осаждения тугоплавких металлов и их сплавов / Н. Д. Иванова, К. Б. Кладницкая, Н. И. Тараненко, А. В. Городынский.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 14.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 10.02.81
Вторично — 01.04.83

УДК 541.135.3:541.135.52:669.725

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БЕРИЛЛИЯ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

В. И. Шаповал, Н. Я. Чукреев, В. А. Полищук

Известные в литературе измерения фазового перенапряжения при зарождении кристаллов на чужеродном катоде в подавляющем большинстве относятся к кислородсодержащим расплавам с неоднозначным вкладом оксидных пленок [1—3]. Неопределенность усиливается противоречивостью выводов о пассивации катодной поверхности [3, 9].