

воспроизводимое значение и в расплавах определенного состава остается длительное время постоянным, при малых катодных и анодных значениях поляризации (в наших экспериментах $\eta \leq 100$ мВ) быстро (5—10 мин) возвращается к устанавливающемуся значению. И, наконец, количество электронов, участвующих в равновесии и определенное кулонометрически, совпадает с Нернстовским. При катодной поляризации $\eta \leq 50$ мВ выход продукта (Мо или MoO_2) составляет 92—99 % в расчете на шести(двух)-электронную реакцию.

Проведенные нами исследования РЭП молибденового электрода позволили также установить температурные границы перехода от равновесий с металлом к равновесиям с его диоксидом (рис. 2) в зависимости от концентрации MoO_3 .

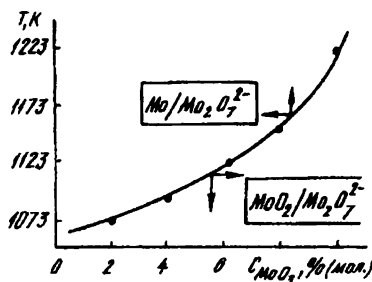


Рис. 2. Температурная граница перехода равновесий $\text{Mo}/\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ — $\text{MoO}_2/\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$.

Таким образом, измерены равновесные электродные потенциалы молибдена относительно кислородного электрода сравнения в расплавах системы Na_2WO_4 — MoO_3 . Установлено, что в области концентраций 0.01—0.30 м.д. MoO_3 ЭДС исследованной ячейки удовлетворительно описывается уравнением Нернста с использованием

активностей ионов $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$. Вычислены коэффициенты активности димолибдат (дивольфрамат)-ионов и энергии Гиббса реакций образования расплавленных димолибдата и дивольфрамата натрия.

РЕЗЮМЕ. Виміряно електродні потенціали молибдену в розплавах системи Na_2WO_4 — MoO_3 у діапазоні 0.005—0.4 мол. дол. MoO_3 при 1074—1273 К. Показано, що рівноважні електродні потенціали молибдену визначаються активністю димолібдат-іонів у розплаві та описуються рівняннями Нернста. Отримано температурну залежність стандартного електродного потенціалу молибдену, кореляційні рівняння залежності коефіцієнтів активності потенціалвизначаючих іонів від їх концентрації, термодинамічні характеристики реакцій утворення розплавленого димолібдату натрію.

SUMMARY. Electrode potentials of molybdenum have been measured in Na_2WO_4 — MoO_3 melts over a range of 0.005—0.4 mole fractions of MoO_3 at 1073—1273 K. It has been shown that the equilibrium electrode potentials of molybdenum are determined by the activity of dimolybdate ions in the melts and are defined by Nernst equations. The temperature dependence of the standard potential of molybdenum, correlation equations of the dependence of the activity coefficients of potential-determining ions on their concentration and thermodynamic characteristics of molten sodium dimolybdate formation reaction have been obtained.

1. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. -М.: Наука, 1978.
2. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. -М.: Наука, 1976.
3. Малышев В. В., Кушхов Х. В. Деп. 84.03.33, № 23/9-Б. 88.
4. Мохосов М. В., Алексеев Ф. П., Луцк В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. -Новосибирск: Наука, 1970.
5. Jwai S., Osaka D., Okado K. // Koluisugakh Zasshi. -1980. -14, № 1. -P. 60—65.
6. Малышев В. В., Новоселова И. А., Шаповал В. И. Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 8. -С. 1233—1247.
7. Абловиц В. Справочник по специальным функциям. -М.: Наука, 1979.
8. Афоничкин В. К., Леонтьев В. Н., Комаров В. В. Электрoхимия. -1993. -27, № 3. -С. 341—347.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Полтавский государственный технический университет
им. Ю. Кондратюка

Поступила 23.09.98

УДК 541.135.2

Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, Г. В. Сокольский

РЕАЛИЗАЦИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрена реализация концепции бифункциональной электрохимической системы на практике. С помощью этой концепции решаются такие проблемы гальванотехники, как получение функциональных покрытий, интенсификация процесса осаждения металлов и осаждения из водных растворов тонких слоев молибдена и вольфрама. Проведен элект-

© Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, Г. В. Сокольский, 2000

трохимический синтез каталитически и электрохимически активных оксидно-гидроксидных нестехиометрических соединений. Убедительной иллюстрацией являются результаты применения таких соединений в качестве катализаторов реакции $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ и катодных материалов ХИТ.

Электрохимические процессы восстановления и окисления ионов металлов сопровождаются образованием пленки на границе электрод—электролит. Показано, что такая пленка образуется при разряде как катионных, так и анионных форм металла независимо от природы лиганда [1]. Электрохимические процессы протекают на обеих ее границах: электрод—пленка и пленка—электролит. Вследствие этого по отношению к электроду она ведет себя как электролит, а по отношению к электролиту — как электрод, выполняя две функции одновременно. По предложению А. В. Городыского такая система была названа бифункциональной [2]. На пленке со стороны электролита происходит неполное восстановление (окисление) ионов металлов, а со стороны электрода — дальнейшее восстановление (окисление) ее. Существование электродной пленки, представляющей собой гетерогенную систему, главным образом, соединения оксидно-гидроксидного характера, установлено различными прямыми экспериментальными методами [1, 3].

Нами показано, что пленка обладает смешанной проводимостью — ионной и электронной. Это обеспечивает электролиз на обеих ее границах: при ионной проводимости — на границе пленка—электрод, а при электронной — на границе пленка—электролит [1].

В качестве модели пленки были изучены катодные и анодные продукты промежуточного восстановления (окисления). Это позволило не только изучить их состав, свойства, но и понять, какова ее роль в процессе электролиза, определить состав и свойства самой пленки, условия ее образования, динамического равновесия, зависимость протекающих в пленке процессов от внешних факторов [4].

Исследование температурной зависимости проводимости показало наличие экстремума электропроводности. А. В. Городыским на основании классических температурных зависимостей величин электронного сопротивления и ионной проводимости были выведены уравнения, связывающие наблюдаемый экстремум с долей вклада ионной составляющей. Из них следует, что системы, у которых доля ионной проводимости велика (например, молибден, вольфрам), обнаруживают на кривых $\lg \sigma = f(T)$ минимум, а системы с меньшим вкладом ионной составляющей (марганец, хром, никель) — максимум. В результате установлена корреляция таких чисто технологи-

ческих параметров электролиза, как выход по току и проводимость продуктов промежуточного восстановления (окисления) [4].

Показано, что условием образования бифункциональной электрохимической системы является определенная величина соотношения скоростей электрохимических и химических процессов, протекающих на границах электрод—пленка и пленка—электролит. Формирование пленки (продуктов промежуточного восстановления/окисления) происходит в том случае, когда скорость электрохимической реакции превосходит скорость химического процесса — ее растворения со стороны электролита.

В этом случае велика роль природы лиганда, являющегося неотъемлемой составляющей любого электролита. Выбор последнего позволяет регулировать скорость электрохимического процесса в целом [5]. Стационарное состояние бифункциональной электрохимической системы достигается при равенстве потоков на обеих ее границах

$$Q_s = Q_o, \quad (1)$$

когда скорость роста пленки равна $V = Q_o - Q_s = 0$. Продукты промежуточного восстановления образуются в условиях, когда $Q_o > Q_s$. Такие факторы, как плотность тока и температура также играют существенную роль в соотношении скоростей реакции. Это позволяет создавать оптимальные условия для восстановления (окисления) ионов переходных металлов с образованием соединений соответствующего металла низшей (при восстановлении) или высшей (при окислении) валентности.

Этот новый подход к рассмотрению электрохимических процессов восстановления и окисления ионов металлов оказался чрезвычайно плодотворным. В настоящее время уже показано, что такая система, как электрод—пленка—электролит существует не только в водных электролитах с неорганическими лигандами, но и с лигандами органической природы [6]. Более того, наличие бифункциональной электрохимической системы присуще не только катодным и анодным процессам в водных электролитах, но и в расплавленных средах [7]. Это свидетельствует о том, что теория бифункциональной электрохимической системы и разработанные на ее основе принципы управления электродными процессами имеют общий характер.

Однако главным критерием истинности тех или иных теоретических положений является практика. Лишь прямые экспериментальные ре-

зультаты могут служить свидетельством в пользу разработанной концепции.

Результаты практической реализации бифункциональной электрохимической системы представлены на схеме.



Рассмотрим каждый из разделов по отдельности.

Управление катодным процессом путем частичного или полного электровосстановления ионов металла является основой решения практических задач традиционной и функциональной гальванотехники. Процессы, сопровождающиеся полным восстановлением ионов металлов, применимы для нанесения покрытий общего назначения. Направленно меняя внешние факторы, можно изменить соотношение скоростей электрохимических и химических процессов, как указывалось ранее. В результате направленного выбора лиганда появляется возможность увеличить скорость массопереноса, повысив предельные плотности тока за счет миграционного вклада в этот процесс. На примерах электроосаждения меди, цинка, никеля — наиболее распространенных видах покрытий в гальванотехнике, показано, что процесс их нанесения может быть интенсифицирован в 3—6 раз (табл. 1). Скорость осаждения этих покрытий в реальных условиях промышленного производства может составлять 4—6 мкм/мин.

В настоящее время гальванотехника развивается в направлении нанесения покрытий с заранее заданными свойствами. Это так называемая функциональная гальванотехника [8]. Многие задачи, стоящие перед ней, могут быть решены с помощью управления катодным процессом на осно-

Т а б л и ц а 1

Зависимость величины предельного тока ($i_{\text{пред}}$, А/см²), коэффициента диффузии (D , см²·с⁻¹), подвижности анионов и катионов металлов (U° , см²·В⁻¹) от природы лиганда

| Осаждаемый металл | Состав электролита | | | $i_{\text{пред}}$ | $D \cdot 10^6$ | $U^\circ \cdot 10^4$ |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------|----------------------|
| | C_{Me} , моль/л | $C_{\text{к-ты}}$, г·экв/л | Лиганд | | | |
| Медь | 0.016 | 0.02 | F ⁻ | 12 | 7.4 | 10.0 |
| | | | SO ₄ ²⁻ | 3 | 8.1 | 7.0 |
| | | | PO ₄ ³⁻ | 2.0 | 6.8 | 6.4 |
| Цинк | 0.015 | 0.01 | F ⁻ | 11.0 | 7.3 | 1.9 |
| | | | SO ₄ ²⁻ | 4.0 | 8.9 | 1.4 |
| | | | PO ₄ ³⁻ | 6.0 | 5.9 | 1.3 |
| Никель | 0.02 | 0.001 | F ⁻ | 7.0 | 7.4 | 13.2 |
| | | | SO ₄ ²⁻ | 4.0 | 8.2 | 9.0 |
| | | | PO ₄ ³⁻ | | | 8.4 |
| Рений | 0.01 | 0.02 | F ⁻ | 2.18 | 0.78 | 1.48 |
| | | | SO ₄ ²⁻ | 0.89 | 0.35 | 0.95 |
| | | | PO ₄ ³⁻ | | | |
| Молибден | 0.01 | 0.02 | F ⁻ | 21.4 | 8.5 | 1.63 |
| | | | SO ₄ ²⁻ | 11.4 | 2.2 | 0.36 |
| | | | PO ₄ ³⁻ | | | |

ве принципов формирования бифункциональной электрохимической системы. Руководствуясь ими, можно регулировать состав, структуру и свойства осадков — общее содержание металла, цвет, микротвердость, коррозионную стойкость, электропроводность и пр.

Более того, образование такой системы позволяет избежать протекания реакции электрохимического разложения электролита, благодаря чему возможно выделение более электроотрицательных, чем водород, металлов — молибдена и вольфрама.

Именно на основе этой системы разработаны оптимальные условия нанесения черных хромо-вых покрытий, необычных черных и светлых рениевых, черных и светлых вольфрамовых, а также черных, светлых и цветных молибденовых покрытий.

Следует отметить, что, регулируя скорость электрохимического процесса, можно получать как пленки упомянутых соединений металлов, так и их порошки. Все эти соединения — продукты неполного электровосстановления-окисления ионов металлов, могут быть описаны формулой Me_xO_y(OH)_z. Показатели x , y , z могут направленно варьироваться условиями электролиза и природой лиганда (табл. 2). В наших исследованиях в качестве лиганда выбран фтор-ион. Выбор обусловлен его универсальностью —

Т а б л и ц а 2

Зависимость состава продуктов неполного восстановления от концентрации лиганда в электролите

| Разряжающийся металл | Концентрация металла, моль/л | Общее содержание металла, % | Фазовый состав, % | | | | | | |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|----------|
| | | | Me ⁰ | Me ⁺ | Me ²⁺ | Me ³⁺ | ОН ⁻ | Н ₂ O | Кислород |
| Медь | 0.25 | 92 | | | | | Следы | 7 | 1 |
| | 0.5 | 95 | 54 | 41 | | | | 4 | 1 |
| | 1.25 | 97 | 71 | 26 | | | | 2 | 1 |
| | 2.5 | 98 | 79 | 19 | | | | — | 2 |
| Никель | 0.05 | | 85 | | | | 1.5 | 15 | 12 |
| | 0.1 | | 90 | | | | 1.5 | 1.0 | 7.5 |
| | 0.15 | | 98 | | | | 1.0 | 1.0 | |
| Цинк | 0.1 | 79 | 29 | | | | 8.0 | 2 | 11 |
| | 0.2 | 84 | 40 | | | | 7.0 | 2 | 7 |
| | 0.3 | 87 | 47 | | | | 7.0 | 1 | 5 |
| | 0.4 | 88 | 53 | | | | 6.0 | 1 | 5 |
| Рений | 0.25 | 66 | | | | | 5.0 | 4.0 | 25 |
| | 0.5 | 72 | | | | | 4.0 | 3.5 | 22 |
| | 1 | 88 | | | | | 3.0 | 3.5 | 5.5 |
| | 1.25 | 98 | | | | | 1.0 | 1.0 | |
| Хром VI | 0.01 | 70 | 30 | | 18 | 22 | 6 | 5.0 | 19 |
| | 0.02 | 73 | 41 | | 13 | 19 | 5 | 4.5 | 17.5 |
| | 0.04 | 83 | 49 | | 11 | 15 | 5 | 4.5 | 7.5 |
| | 0.06 | 90 | | | | | | | |
| | 0.1 | 100 | | | | | | | |
| Хром III | 0.05 | 42 | 12 | | 4.0 | 27 | 5 | 4 | 49 |
| | 0.25 | 60 | 21 | | 8.0 | 31 | 3 | 3 | 34 |
| Молибден | 0.25 | 56 | | | | | 14 | 3 | 21 |
| | 1.25 | 61 | | | | | 12 | 6 | 21 |

металлами. Комплексные соединения отличаются достаточной прочностью (по сравнению с сульфат-, фосфат-, хлор- и др. ионами), небольшими размерами, большей подвижностью. В соответствии с данными подвижности комплексных соединений находятся и величины их коэффициентов диффузии в водных растворах и значения предельных токов (табл. 1) [9].

Изменение концентрации лиганда в электролите определяет соотношение скоростей электрохимических и химических реакций, благодаря чему регулируется содержание металла в продуктах неполного восстановления—окисления. Получаемые соединения являются нестехиометрическими, в основном, с дефицитом по кислороду. Им присуща смешанная проводимость — ионная и электронная, как было показано. Такие соединения перспективны при использовании их в качестве каталитически активных.

Оксиды металлов широко применяются в качестве катализаторов в газовых и жидких фазах, при электросинтезе и др. Но особый интерес представляют соединения нестехиометрического состава. Скорость электрохимических и химических процессов возрастает по мере увеличения степени отклонения их состава от стехиометрического. Это объясняется образованием в кристаллической решетке соединений редокс-систем типа Me^n/Me^{n+1} . Разновалентные ионы металлов занимают одинаковые позиции в кристаллической решетке, чему способствует наличие в соединении ОН-групп. Поскольку ОН-группа может перемещаться в кристаллической решетке под действием электрического поля, высказано предположение, что количественным параметром, определяющим каталитическую активность нестехиометрических оксидных соединений, может служить ионная составляющая, ее доля в общей проводимости соединения.

Закономерность выбора катализаторов разложения нестойких кислородсодержащих соединений сходны с закономерностями их подбора для реакций окисления [10]. В связи с этим такие реакции используют для моделирования окислительно-восстановительных процессов. Реакция разложения пероксида водорода, протекающая в водных растворах при комнатной температуре [11], является наиболее удобной для этих целей.

Объектами исследований явились нестехиометрические соединения меди, хрома, марганца, молибдена, полученные в результате реализации бифункциональной электрохимической системы. Эти соединения воспроизводимы по составу, что является чрезвычайно важным фактором, поскольку при использовании иных методов синтеза (химических, термических, криогенных и пр., длительных и трудоемких) воспроизводимость состава соединения достигнуть очень трудно.

Каталитическая активность соединений определялась графически по величине константы скорости реакции

$$W = kC^n, \quad (2)$$

где W — скорость реакции, k — константа реак-

ции, n — ее порядок. Общая проводимость соединений определялась переменными и постоянными методами [12], основанными на релаксации ионной составляющей проводимости (табл. 3). Полученные результаты обнаруживают удовлетворительную корреляцию содержания гидроксидных групп в соединении, ионной составляющей проводимости и константы скорости реакции разложения пероксида водорода.

Т а б л и ц а 3

Зависимость проводимости и доли ионной составляющей проводимости от природы электрохимической системы и содержания OH^- групп

| Система | Общая проводимость | | Доля ионной проводимости, % | Содержание OH^- групп, % |
|---------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| | Переменно-токовый метод | Постоянно-токовый метод | | |
| Cu | $2.0 \cdot 10^{-6}$ | $2.6 \cdot 10^{-6}$ | 4 | Следы |
| Ni | 0.22 | 0.18 | 8 | 1.5—2 |
| Cr | 0.25 | 0.80 | 11 | 5—7 |
| Mo | $1.3 \cdot 10^{-6}$ | $2.4 \cdot 10^{-6}$ | 17 | 12—14 |

Известно, что ионная составляющая проводимости определяется концентрацией атомных дефектов (носителей заряда) и их подвижностью (частота перескоков):

$$\sigma_{\text{ион}} = q n \mu = q N x \mu \quad (3)$$

где n — произведение мольной доли дефектов x на число молекул N в единице объема, μ — подвижность, пропорциональная частоте перескоков:

$$\omega = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4)$$

где ω — частота колебаний частицы, E — энергия активации. Принимая, что в соединениях такого рода основным носителем заряда является OH^- группа, величина энергии активации одного металла будет постоянной величиной и проводимость зависит лишь от концентрации дефектов в структуре соединения. В соответствии с этим ионная проводимость возрастает при увеличении концентрации OH^- групп. Зависимость является прямолинейной, как и зависимость константы скорости реакции разложения H_2O_2 от доли ионной составляющей. Этот вывод является чрезвычайно важным, поскольку может быть практически количественным критерием, характеризующим дефектность структуры соединения и его каталитическую активность.

Для оксидных соединений нестехиометриче-

ского состава величина константы скорости реакции во всех случаях выше, чем для стехиометрических оксидных соединений этого же металла.

Мы воспользовались этим принципом при выборе катализатора для реакции окисления монооксида углерода. Обычно для этой цели применяют металлы — платину, палладий, серебро и др. металлы, но чаще оксиды — MnO_2 , Co_3O_4 , CuO [13]. Применение оксидов позволяет снизить температуру процесса от 920 до 393—423 К. В отличие от других реакций окисление монооксида углерода на металлах происходит с меньшей скоростью, чем на оксидных соединениях. Одним из наиболее распространенных и дешевых катализаторов является диоксид марганца. Однако его состав и свойства определяются методом получения [14]. Во все случаях появляется проблема выбора наиболее активного образца.

Нами изучены различные по своей природе образцы диоксида марганца (табл. 4). Судя по величинам константы скорости реакции разложения пероксида водорода и доле ионной составляющей проводимости, следует ожидать, что образцы, полученные из фторсодержащих электролитов, окажутся наиболее активными. Действительно, именно на таких образцах реакция окисления монооксида углерода происходит при более низкой температуре с большим выходом продукта (полная конверсия до 100 °С). Образцы, полученные из фторсодержащих электролитов, характеризуются наиболее разупорядоченной структурой. Благодаря этому они обладают высокой каталитической и электрохимической активностью.

Оксидные соединения широко используются в качестве катодных материалов, в том числе нестехиометрического состава [15]. И в данном случае скорость протекающих в системе электрохимических реакций возрастает при увеличении степени отклонения состава соединения от стехиометрического. Поскольку электродный процесс в ХИТ протекает в твердой фазе, скорость его невелика и сильно зависит от проводимости твердой фазы. Необходимо, чтобы эта фаза обладала достаточной ионной проводимостью для электровосстановления ее в объеме и электронной проводимостью для электровосстановления на границе электрод—электролит. Нестехиометрические оксидные соединения обладают смешанной проводимостью, дефектной структурой, в связи с чем электрохимические процессы с их участием протекают при более высоких скоростях.

Лимитирующая стадия в ХИТ — процесс массопереноса. О повышении скорости реакции можно судить по увеличению плотности тока, реализуемой на катодном материале того или

Таблица 4

Физико-химические свойства электролитических (ЭДМ) и химических (ХДМ) образцов диоксида марганца: каталитическая активность (k), доля ионной составляющей проводимости ($\sigma_{\text{ион}}$), емкость ХИТ системы MnO_2 , воздух—Zn в типоразмере П142 с соответствующими образцами диоксида марганца в качестве активного слоя (C)

| Образец * | Фазовый анализ | Mn^{4+} | Mn^{3+} | Mn^{2+} | $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$ | OH^- | x в MnO_x | $k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ | $\sigma_{\text{ион}}, \%$ | $C, \text{мА} \cdot \text{ч}$ |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| | | % | | | | | | | | |
| 1 | γ, α | 50.8 | 5.36 | 0.28 | 9.9 | 2.2 | 1.95 | 21.7 | 26.6 | 114 |
| 2 | γ, α | 48.9 | 7.38 | 0.67 | 11.4 | 3.0 | 1.93 | 19.7 | 23.8 | 104 |
| 3 | γ, α | 49.7 | 5.36 | 0.77 | 13.0 | 3.7 | 1.94 | 18.1 | 21.6 | 99 |
| 4 | γ | 58.0 | 1.77 | 0.05 | 4.9 | 2.1 | 1.97 | 10.0 | 7.7 | 70 |
| 5 | β | 62.1 | 1.74 | 0 | 0.4 | 0.2 | 1.99 | 3.0 | 3.3 | — |
| 6 | γ | 61.0 | 1.74 | 0.75 | — | — | 1.98 | 18.1 | 14.4 | 98 |

* Образцы ЭДМ № 1—4: № 1—3, полученные из фторсодержащих электролитов ($C_{\text{HF}}=0.1-0.3$ м/л соответственно), № 4 — сульфатный электролит, ЭДМ-2; образцы ХДМ, № 5—6: № 5 — реактив "ос. ч.", № 6 — ПХЗ, Днепродзержинск, Украина.

Таблица 5

Сравнительные данные стехиометрических и нестехиометрических соединений: проводимости ($\sigma_{\text{общ}}$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $\sigma_{\text{ион}}$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), максимально реализуемой плотности тока (i , $\text{мА}/\text{см}^2$), количества внедренного лития при разряде ХИТ (m_{Li} , мг)

| Система Me—O | Нестехиометрия | | | | Стехиометрия | | | |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|----------------------|
| | $\sigma_{\text{общ}}$ | $\sigma_{\text{ион}}$ | i | m_{Li} | $\sigma_{\text{общ}}$ | $\sigma_{\text{ион}}$ | i | m_{Li} |
| Медь | $0.7-2.7 \cdot 10^{-6}$ | $2-4 \cdot 10^{-8}$ | 4—5 | $1.3 \cdot 10^{-3}*$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | $6 \cdot 10^{-10}$ | 2—2.5 | $0.7 \cdot 10^{-3}*$ |
| Хром (пленка) | $6.6 \cdot 10^{-1}$ | $8.7 \cdot 10^{-2}$ | 70 | $1.1 \cdot 10^{-3}**$ | — | — | — | — |
| Хром (порошок) | 0.25—0.72 | 0.024—0.067 | 60—70 | $6 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-7}$ | $2.2 \cdot 10^{-9}$ | 2 | — |
| Марганец | $2.9 \cdot 10^{-5}$ | — | 10 | 2.3*** | $2.5 \cdot 10^{-6}$ | $2.3 \cdot 10^{-7}$ | 0.2 | 1.5*** |

* $\tau=30$ мин; ** 20 мс; *** 1 ч.

иного вида ХИТ, количеству внедренного лития, если речь идет о литиевом ХИТ.

В табл. 5 представлены полученные данные. Они наглядно демонстрируют преимущества использования оксидных соединений нестехиометрического состава в качестве катодных материалов ХИТ. Особый интерес представляет диоксид марганца — наиболее распространенный катодный материал для ХИТ как с апротонными, так и водными электролитами. Сопоставление данных

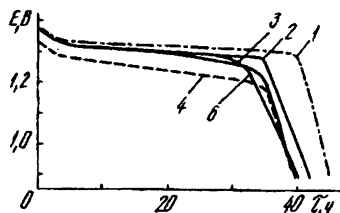


Рис. 1. Разрядные кривые макетов ХИТ системы MnO_2 , воздух—Zn на внешнюю нагрузку $R=0.5$ кОм (номер кривой соответствует номеру образца табл. 4).

о каталитической активности различных образцов диоксида марганца (табл. 4), и их электрических характеристик, полученных при разряде реальных ХИТ, позволяет и в данном случае обнаружить четкую корреляцию. Электрические параметры значительно выше у образцов, имеющих более высокую каталитическую активность и более высокую степень отклонения состава образца от стехиометрического.

На рис. 1 представлены разрядные характеристики системы $\text{Li}-\text{MnO}_2$ с различными образцами диоксида марганца. Выбор же диоксида марганца осуществлен по величине ионной составляющей проводимости и его каталитической активности. Сопоставление данных показывает, что наилучшие характеристики, как и следовало ожидать, у образцов 1—3, полученных из фторсодержащих электролитов.

В Украине производство электролитического диоксида марганца не налажено, в связи с чем встал вопрос о модифицировании химического

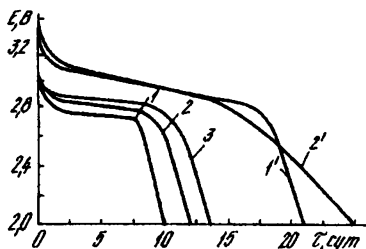


Рис. 2. Разрядные кривые ХИТ (2325) системы Li—MnO₂, R=5.6 кОм: 1 — немодифицированный диоксид марганца I-ХДМ (Днепрозержинск, Украина); 2 — ЭДМ (Республика Грузия); 3 — нестехиометрический (ИОНХ), 1', 2' — модифицированные образцы диоксида марганца.

диоксида марганца (ХДМ), производимого на Приднепровском химическом заводе. Целью операции модифицирования было разупорядочение структуры ХДМ так, чтобы такие свойства этого соединения, как каталитическая активность и ионная составляющая, были сравнимы с таковыми ЭДМ, полученного из фторсодержащих электролитов. Данные представлены в табл. 6, а разрядные характеристики — на рис. 1, 2. В результате модифицирования ионная составляющая проводимости возрастает примерно на 20—30 %, разупорядочивается структура соединения, увеличивается степень отклонения его состава от стехиометрического. Благодаря этим факторам достигнуто увеличение скорости массопереноса при работе катодного материала в ХИТ. Реализуются высокие плотности тока (4—6 мА/см²), что дает возможность разряжать ХИТ на малые внешние нагрузки порядка 0.3—1 кОм.

Таблица 6
Разрядные характеристики Li элементов в типоразмере 2016, R = 30 кОм

| Элемент | Номинальное напряжение, В | Номинальная емкость, мАч |
|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Наш (MnO ₂ , образец 4) | 3 | 105 |
| Panasonic | 3 | 90 |
| Sony | 3 | 72 |

Таким образом, на многочисленных примерах в области гальванотехники, производства каталитически-активных соединений, катодных материалов ХИТ показана действенность основных по-

ложений бифункциональной электрохимической системы. Проверка практикой подтверждает ее универсальность. Представления об этой системе, разработка которой была начата при участии А. В. Городыского, получили дальнейшее развитие и продолжают совершенствоваться, не теряя своей актуальности.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто реалізацію концепції бифункціональної електрохімічної системи на практиці. За допомогою цієї системи можна вирішити такі проблеми гальванотехніки, як одержання функціональних покриттів, інтенсифікація процесу висадження металів, у тому числі тонких шарів молібдену та вольфраму з водних розчинів. Реалізовано синтез каталітично та електрохімічно активних оксидно-гідроксидних нестехіометричних сполук. Переконаючою ілюстрацією є результати їх застосування як каталізаторів у реакції CO—CO₂ та катодних матеріалів у хімічних джерелах струму.

SUMMARY. The conception of bifunctional electrochemical system in practice is examined. One can decide such galvanotechnic's problem as functional plating, intensification of metal covering and deposition of thin layers of molybdenum and tungsten from water solutions. Some catalytic and electrocatalytic oxide-hydroxide nonstoichiometric compounds are obtained. Applications results as a catalyst of CO conversion and as cathode materials for power sources are convincing illustration of bifunctional system model.

- Городыский А. В., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Иванов С. В. // Электрохимия. -1983. -XIX, № 9. -С. 1155—1159.
- Иванова Н. Д., Иванов С. В. // Успехи химии. -1993. -62, № 10. -С. 907—918.
- Goroduskii A. V., Ivanova N. D., Ivanov S. V., Boldyrev E. I. // Surf. and Coating Technol. -1986. -29. -P. 59—71.
- Городыский А. В., Иванова Н. Д. // Электрохимия. -1982. -XVII, № 2. -С. 275—277.
- Иванова Н. Д., Карнаухова И. Н., Карасевский А. И., Болдырев Е. И. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 9. -С. 928—932.
- Иванов С. В., Иванова Н. Д. // Журн. прикл. химии. -1998. -71, № 5. -С. 778—784.
- Андрійко А. А. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -Киев: Наук. думка, 1987. -Вып. 2. -С. 12—27.
- Jelinek Thomas W. // Galvanotechnik. -1990. -81, № 1. -С. 54—76.
- Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Псарева Т. С., Алексеевко А. Е. // Электрохимия. -1986. -XXII, № 5. -С. 585—588.
- Matsuki Kenzo, Mori Kazuya, Kamada Hitoshi // Denki Kagaku. -1984. -52, № 4. -P. 174—179.
- Жаброва Г. М., Рогинский С. Э., Оранина Е. А. // Журн. общей химии. -1954. -24, № 1. -С. 10—18.
- Иванова Н. Д., Филатов К. В., Болдырев Е. И. и др. // Докл. АН Украины. -1992, № 11. -С. 136—139.
- Крылов О. А. Каталитические свойства переходных металлов и их оксидов. -М.: Наука, 1983.
- Kusuhiko Takahashi // Electrochim. Acta. -1981. -26, № 10. -P. 1467—1476.
- Besenhart I. O., Heydecke G. P., Fritz H. P. // Solide State Ionics. -1982. -6, № 3. -P. 215—224.