

УДК 546.123.2:548.55

ЛІСІН В.І.¹, МАКЄЄВА І.С.², КОВАЛЕНКО І.В.¹

¹Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

²Київський національний університет технологій та дизайну

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ ЯК МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СКЛАДОВОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗПЛАВІВ

Мета. полягала у визначенні з поляризаційних кривих розплавів з іонно-електронною електропровідністю величин її електронної складової (шляхом оцінки залишкових струмів), співставлення її зі значеннями іонної частки електропровідності і на основі одержаних даних – приходу до висновку про можливість ефективного електрохімічного розкладу розплаву, а також - про можливість застосування цього методу для інших розплавів зі змішаною іонно-електронною провідністю.

Методика. Халькогеніди талію одержували при безпосередній взаємодії простих речовин; хлорид талію осаджувався з розчину нітрату талію хлоридом амонію; як йодид талію використовувався продажний препарат кваліфікації „чда”; для зняття поляризаційних кривих використовувався потенціостат ПИ-50-1.1; іонна частка електропровідності розраховувалась за методикою, описаною в [4] в гальваностатичному режимі; залишкові струми визначались при потенціалах, що відповідали зламам на поляризаційних кривих.

Результати. На основі визначення з вольт-амперних кривих величин залишкових струмів були встановлені значення електронних складових електропровідності досліджених модельних розплавів з іонно-електронною провідністю. Одержані величини електронного внеску в електропровідність повністю узгоджуються із значеннями іонної частки провідності, визначеними за іншою методикою. Таким чином, вольтамперометрію можна успішно застосовувати для оцінки співвідношення іонної і електронної складових провідності розплавів.

Наукова новизна. Вперше, виходячи з аналізу вольт-амперних кривих, були встановлені величини електронних складових електропровідності розплавів зі змішаною іонно-електронною провідністю.

Практична значимість. даний метод може стати в нагоді при приведенні розплавів з іонно-електронною провідністю до „області електрохімічної ефективності”, тобто до області складів систем (зі змішаною провідністю), в якій можливий ефективний електрохімічний розклад, що, внаслідок електролізу, приведе до одержання кольорових металів з достатнім виходом за струмом.

Ключові слова: вольтамперометрія, залишкові струми, електронний внесок.

Вступ. Змішана іонно-електронна провідність виявлена у великого числа розплавлених сполук важких металів з киснем, сульфуром, селеном і телуrom [1]. За своєю природою оксиди і халькогеніди металів знаходяться в проміжку між інтерметалідами, в яких переважає електронна провідність, і галогенідами металів – типовими електролітами. Електронна провідність, поряд з переважаючою іонною, в незначному ступені проявляється і в галогенідних сполуках металів [2]. Більшість оксидів і халькогенідів металів мають проміжний іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку з певною домішкою металічної складової, що і є причиною виникнення змішаної іонно-електронної провідності.

А.А.Велікановим [1] був показаний взаємозв'язок різних механізмів переносу зарядів в халькогенідних розплавах, а також характер зміни їх провідності з температурою і складом.

Цей взаємозв'язок автор відобразив в запропонованому терміні рідкі „поліфункціональні провідники” (ПФП).

З точки зору можливості проведення електролізу розплави, що мають значну електронну провідність, електрохімічно малоефективні. Тому, наприклад, для кольорової металургії, основу сировини якої складають сульфідні руди, вивчення можливості управління природою провідності ПФП з метою підвищення їх „електрохімічної ефективності” представляє не тільки науковий, але і практичний інтерес. Трансформація електропровідності може здійснюватись шляхом введення в досліджуваній розплав, що має певну частку електронної провідності, спеціальних добавок, які називають гетерополярними (ГД), з метою посилення іонності розплаву. Як ГД застосовуються речовини, що мають переважно іонну природу, іонну провідність і які утворюють гомогенну фазу з вихідними іонно-електронними провідниками. А.А.Веліканов ввів поняття „області електрохімічної ефективності” [1], тобто області складів систем ПФП – ГД, де найбільш повно подавлена електронна складова електропровідності і можливе ефективне проведення електролізу. Поляризаційні криві в цьому випадку мають чіткі злами, що свідчить про хімічну поляризацію електродів, а електроліз виявляється ефективним і веде до виділення металу з достатнім виходом за струмом. Ступінь гетерополярності сполук, які входять до складу розплавів систем ПФП – ГД повинен впливати на перенос зарядів і вигляд вольтамперних характеристик досліджуваних систем.

Характерною особливістю багатьох вольт-амперних кривих розплавів є наявність припіднятості по осі струмів їх первинних ділянок, так званих „залишкових струмів”, особливо помітних для розплавів зі змішаною іонно-електронною провідністю. Ю.К.Делімарський [3] пов'язує виникнення залишкових струмів з розрядом домішок в розплаві, з взаємодією продуктів електролізу з речовиною електроду або з електролітом, розрядом іонів, які мають різну енергію, зовсім не беручи до уваги наявності електронної складової провідності.

Як показали попередні дані по вольтамперометрії розплавів систем ПФП – ГД, всі поляризаційні криві мають області залишкових струмів, пропорційні величині електронного внеску в електропровідність. Тому представляло значний інтерес, застосувавши метод вольтамперометрії, визначити за поляризаційними кривими модельних систем значення залишкових струмів, співставити їх з величинами іонних (електронних) часток провідності і спрогнозувати ефективність проведення електролізу розплаву з метою одержання кольорового металу. Обов'язковою умовою використання цих систем є наявність в них співвимірних електронного і іонного внесків в провідність. Як модельні були обрані системи на основі халькогенідів і галогенідів талію. Такий вибір обумовлений (крім вказаної вище вимоги) відносно невисокими температурами плавлення систем, і гомогенністю розплавів на всьому інтервалі складів систем ПФП – ГД. Аналогічний підхід для визначення можливості електрохімічного вилучення кольорових металів з іонно-електронних розплавів доцільно застосувати для систем з іншою хімічною природою компонентів.

Постановка завдання. Метою роботи є визначення з поляризаційних кривих розплавів з іонно-електронною електропровідністю величин її електронної складової (шляхом оцінки залишкових струмів), співставлення її зі значеннями іонної частки електропровідності і на основі одержаних даних приходу до висновку про можливість

ефективного електрохімічного розкладу розплаву, а також про можливість застосування цього методу для інших розплавів зі змішаною іонно-електронною провідністю.

Сульфід талію (Tl_2S) одержували сплавленням розрахованих кількостей Tl_2S_3 і металічного талію. Tl_2S_3 готувався з елементарного талію марки „ТУ – 000” і сірки кваліфікації „осч” безпосереднім сплавленням розрахованих кількостей компонентів при температурі, що не перевищувала 573 К. При цій температурі зразок витримувався протягом декількох годин при енергійному струшуванні.

Моноселенід талію (Tl_2Se) одержано безпосереднім сплавленням елементарних речовин, взятих в суворо стехіометричному співвідношенні (Se – кваліфікації „осч”).

Хлорид талію ($TlCl$) осаджувався з розчину нітрату талію кваліфікації „чда” хлоридом амонію тієї ж кваліфікації, висушувався над фосфорним ангідридом і переплавлявся в кварцовому реакторі в середовищі аргону.

Як йодид талію (TlI) використовувався препарат кваліфікації „хч”, попередньо переплавлений в інертному середовищі.

Для зняття поляризаційних кривих використовувався потенціостат ПИ – 50 – 1.1.

Швидкість розгортки потенціалу – 40 мВ/с. Вимірювання проводились в трьохелектродній комірці. Робочий електрод являв собою графіт, щільно запресований в алундову трубку діаметром 2 мм і ретельно зашліфований з торця. При знятті серії кривих для кожної температури поверхня робочого електроду поновлювалась механічно. Відстань між електродами фіксувалась стінками скловуглецевого тигля, що грав роль допоміжного електроду і містив розплав, і була постійною в усіх дослідах. Комірка вміщувалась в кварцовий реактор, де створювалась інертне середовище аргону. Температура визначалась за допомогою платина-платинородієвої термопари.

Іонна частка електропровідності розраховувалась за методикою, описаною в [4] в гальваностатичному режимі.

Залишкові струми визначались при потенціалах, що відповідали зламам на поляризаційних кривих.

Результати досліджень. В роботі досліджено зв’язок між характером катодних поляризаційних кривих і іонною часткою електропровідності в халькогенід-галогенідних розплавах на основі талію.

Як слідує з представлених на рис. 1 кривих, катодна поляризація для розплавів системи Tl_2S – TlI , які містять 20 – 50 мол.% TlI , проявляється незначно: злами на кривих виражені досить слабо, залишкові струми досягають величин порядку тисячі A/m^2 , що як і у випадку системи Tl_2Se – TlI , обумовлено суттєвим електронним внеском в провідність вказаних розплавів. При вмісті TlI в розплаві 60 мол.% і більше перегини на кривих стають більш чіткими, залишкові струми значно зменшуються – до сотень A/m^2 . Таким чином, по мірі посилення гетерополярності середовища і подавлення електронної провідності поляризаційні криві все більше приймають вигляд, характерний для розплавлених електролітів. Аналогічний хід зміни вигляду поляризаційних кривих простежується і для системи Tl_2S – $TlCl$. В усіх досліджуваних системах роль ПФП грав халькогенід талію, а ГД – його галогенід.

Вплив температури на характер катодної поляризації цілком однозначний: злами на катодних кривих стають все менше чіткими внаслідок зростання залишкових струмів.

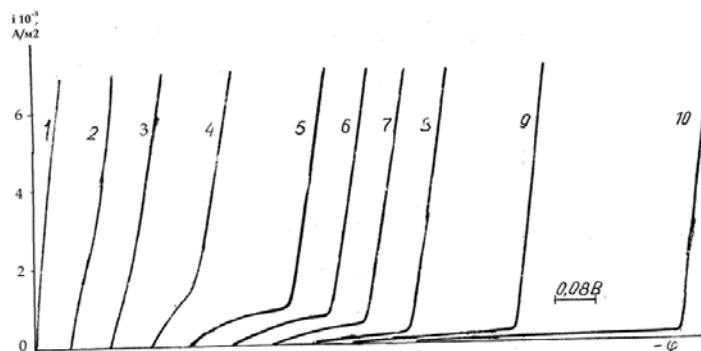


Рис.1. Катодні поляризаційні криві розплавів системи $Tl_2S - TlI$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 80; 8 – 90; 9 – 96; 10 – 100 мол.% TlI , $T = 765 K$

Ступінь гетерополярності сполук, що входять до складу халькогенід-галогенідних розплавів повинен впливати на перенос зарядів і вигляд поляризаційних характеристик досліджуваних систем. Очевидно, що розглянуті системи по збільшенню ступеню подавлення електронної складової (виходячи з величин іонних часток індивідуальних халькогенідів і гетерополярності іон-провідних добавок) можна розташувати в наступний ряд: $Tl_2Se - TlI$, $Tl_2S - TlI$, $Tl_2S - TlCl$. З таким розташуванням повністю узгоджується вигляд поляризаційних кривих і величини іонних часток провідності для області складів, де найбільш яскраво простежується процес трансформації природи провідності із збільшенням вмісту ГД, про що свідчать дані, наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Величини залишкових струмів ($i_{зал.}$) і іонні частки провідності (v_i) розплавів халькогенід – галогенід талію при 753 K

Система x, мол.% ГД	$Tl_2Se - TlI$		$Tl_2S - TlI$		$Tl_2S - TlCl$	
	$i_{зал.} \cdot 10^{-3}, A/m^2$	$v_i, \%$	$i_{зал.} \cdot 10^{-3}, A/m^2$	$v_i, \%$	$i_{зал.} \cdot 10^{-3}, A/m^2$	$v_i, \%$
50	5,0	60	1,2	86	1,1	88
60	3,0	80	0,9	90	0,7	92
70	2,0	89	0,7	95	0,6	96

Як свідчать дані таблиці, величини залишкових струмів закономірно зменшуються в даному ряді систем для всіх наведених складів (x) при одночасному збільшенні іонної частки провідності, що особливо помітно при аніонній заміні в халькогеніді (Se на S).

Таким чином, кривим катодної поляризації, одержаним в системах $Tl_2Se - TlI$, $Tl_2S - TlI$, $Tl_2S - TlCl$, властиві загальні риси, що визначаються особливостями транспорту струму в халькогенід-галогенідних розплавах, а саме, ступенем і характером впливу ГД – галогеніду талію. При відносно великих його вмістах властивості відповідних розплавів як іонпровідних об'єктів проявляються у вигляді чітко фіксованої електродної поляризації. В даних областях складів катодні поляризаційні криві за своїм загальним виглядом і характером функціональної залежності від густини струму і температури тотожні поляризаційним кривим, які спостерігаються в чисто іонних розплавах. Ці дані добре корелюють з даними по іонним часткам провідності розплавів досліджуваних систем і підтверджують висновки про подавлення електронного внеску в провідність. Характерною рисою даних розплавів є наявність на початкових ділянках поляризаційних кривих залишкових струмів у всій області досліджуваних розплавів. Їх значення зростають по мірі збагачення розплавів

халькогенідами талію, а також при підвищенні температури. Обговорюючи причини існування залишкових струмів, обумовлених наявністю певної електронної провідності, слід мати на увазі значну частку ковалентності в хімічному зв'язку метал – халькоген і відносно низьку термічну стійкість халькогенідних сполук [5]. Поява ж в розплаві навіть незначного надлишку до стехіометрії того чи іншого компонента веде до можливості здійснення електронних переходів, що фактично відповідає наявності в розплаві делокалізованих електронів. Не виключене також існування електронних струмів, обумовлених частковим розривом хімічних зв'язків метал – халькоген, а також дією зв'язків метал – метал. Збільшення концентрації сульфїду талію до 40 мол.%, а селенїду до 30 мол.% веде лише до незначного зростання ділянок залишкових струмів. В зв'язку з цим можна вважати, що при даних співвідношеннях концентрацій халькогенїду і галогенїду талію зберігається його близький до критичного вплив, який обумовлює подавлення неїонного внеску в провідність.

При подальшому збідненні розплавів гетерополярною добавкою має місце різке зростання залишкових струмів і згладжування перегинів на кривих аж до їх повного зникнення. Для таких складів на відповідних ізотермах іонної частки і електропровідності спостерігаються, відповідно, різке падіння і зростання їх чисельних значень і відхилення температурної залежності електропровідності від лінійної. При значних частках електронної провідності поляризаційні криві є відображенням не чисто електрохімічного акту, а деякого сумарного процесу переносу електричного заряду, тому пов'язувати незначну поляризацію, що спостерігається в таких розплавах, з тим чи іншим електрохімічним процесом неправомірно, а ефективний електрохімічний розклад даних композицій не може бути досягнутий. У випадку повного маскування зламів на поляризаційних кривих, коли іонна і електронна провідності мають співвимірні значення, тобто навіть в розплавах, де внесок іонних носіїв зберігається ще значним, участь їх в переносі струму не проявляється на поляризаційних кривих внаслідок „шунтування” границі електрод – розплав, обумовленого переносом електронів. Отже відсутність перегинів на поляризаційних кривих ще не може служити однозначним критерієм відсутності іонної провідності розплаву або її незначної частки.

Таким чином, зміна характеру катодної поляризації в системах $Tl_2Se - TlI$, $Tl_2S - TlI$, $Tl_2S - TlCl$, що проявляється у величинах залишкових струмів, відображає трансформацію електрохімічних властивостей халькогенід-галогенідних розплавів під дією ГД, чітко корелюючи з величинами іонних часток провідності, визначених для даних систем. В достатньо широкому інтервалі концентрацій галогенїду талію – від 50 мол.% і вище формування електрохімічної поведінки систем визначається вирішальним внеском носіїв іонної природи, що характеризує максимальну ефективність таких складів для електрохімічного розкладу.

Висновки. В результаті проведення досліджень встановлено, що вольтамперометрію можна успішно застосовувати як метод оцінки електронної складової електропровідності розплавів зі змішаною іонно-електронною електропровідністю шляхом визначення величин залишкових струмів на поляризаційних кривих модельних систем. Одержані значення величин залишкових струмів чітко узгоджуються з іонними (електронними) частками електропровідності досліджених розплавів.

Даний метод може стати в нагоді при приведенні розплавів з іонно-електронною провідністю до „області електрохімічної ефективності”, тобто до області складів систем ПФП – ГД, в якій можливий ефективний електрохімічний розклад, що приведе внаслідок електролізу до одержання кольорових металів з достатнім виходом за струмом.

Список використаної літератури

1. Великанов А.А. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов. – Дис. д-ра хим. наук. – Киев, 1971. – 230 с.
2. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. – М.: Иностранная литература, 1950. – 304 с.
3. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Metallurgy, 1978. – с. 200 – 201.
4. Лисін В.І. Теоретична електрохімія. К.: КНУТД, 2014. – с. 149 – 150.
5. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 536 с.

References

1. Velikanov A. (1971) *Electrochimicheskoe issledovanie xalkogenidnykh rasplavov* [Electrochemical investigation of chalcogenide melts]. - Dis. Dr. Chem. Sciences. - Kiev, 230 p [in Russian].
2. Mott N., Gerny R. *Electronie procesu v ionux kristalax* [Electronic processes in ionic crystals]. Moskva: Foreign Literature, 1950, 304 p [in Russian].
3. Delimarsky U. *Electrochimia ionux rasplavov* [Electrochemistry of ionic melts]. Moskva: Metallurgy, 1978, p. 200-201 [in Russian].
4. Lysin V. *Teoretichna electrochimia* [Theoretical Electrochemistry]. Kiev: KNUTD, 2014, p. 149-150 [in Ukrainian].
5. Karapetyanc M. *Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskux I organicheskux vechestv* [Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances]. Moskva: Chemistry, 1968, 536 p [in Russian].

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВОВ

ЛЫСИН В.И.¹, МАКЕЕВА И.С.², КОВАЛЕНКО И.В.¹

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

²Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель работы состояла в определении из поляризационных кривых расплавов с ионно-электронной электропроводностью величины ее электронной составляющей (путем оценки остаточных токов), сопоставление ее со значениями ионной составляющей электропроводности и на основе полученных данных – приход к выводу про возможность эффективного электрохимического разложения расплава, а также – про возможность применения этого метода для других расплавов со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Методика. Халькогениды талия получали при непосредственном взаимодействии простых веществ; хлорид талия осаждался с раствора нитрата талия хлоридом аммония; как иодид талия использовался продаваемый препарат квалификации „чда”; для снятия поляризационных кривых использовали потенциостат ПИ-50-1.1; ионная составляющая электропроводности рассчитывалась по методике, описанной в [4] в гальваностатическом

режиме; остаточные токи определялись при потенциалах, которые соответствовали изломам на поляризационных кривых.

Результаты. На основе определения из вольтамперных кривых величин остаточных токов были определены значения электронных составляющих электропроводности исследованных модельных расплавов с ионно – электронной проводимостью. Полученные величины электронной составляющей в электропроводность полностью согласовываются со значениями ионной составляющей проводимости, которые определялись по другой методике. Таким образом, вольтамперометрию можно успешно применять для оценки соотношения ионной и электронной составляющих проводимости расплавов.

Научная новизна. Впервые, проанализировав вольтамперные зависимости были установлены величины электронных составляющих электропроводности расплавов со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Практическая значимость. Данный метод может стать пригодным при приведении расплавов с ионно – электронной проводимостью к «области электрохимической эффективности», то есть к области составов систем (со смешанной проводимостью), в которой возможно эффективное электрохимическое разложение. Это явление, вследствие электролиза, приведет к получению цветных металлов с достаточным выходом по току.

Ключевые слова: вольтамперометрия, остаточные токи, электронная составляющая.

VOLTAMMETRY AS A METHOD OF DETERMINATION THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY ELECTRONIC COMPONENT OF THE MELTS

LYSIN V. I.¹, MAKYEYEVA I. S.², KOVALENKO I. V.¹

¹ National Technical University of Ukraine «Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (NTUU «KPI»)

² Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. The aim of work lies in determination of electroconductivity electronic component from voltammetry curves for the melts with ion-electron conductivity (by estimation of residual currents), in it correlation with electroconductivity ion part values and basing on data obtained – in making the conclusion about the possibility of effective electrochemical melt decomposition and implementation of this method to another melts with ion-electron conductivity.

Methodology. Thallium chalcogenides were obtained by immediate interaction of simple substances; thallium chloride was precipitated from thallium nitrate solution by ammonium chloride; the commercial chemical with “pure for analysis” qualification was used as thallium iodide; for I-V-curves obtaining the potentiostate PI-50-1.1 was utilized; ionic part of electroconductivity was calculated by methodic, described in [4] in galvanostate regime; the residual currents were determined at potentials of I-V-curves breaks.

Findings. Basing on values of residual currents determination from I-V-curves, the electronic components of electroconductivity for investigated model melts were determined. The values of electron contribution in electroconductivity are in correlation with values of conductivity ionic part, determined by another method. Thus, voltammetry can be successfully utilized for estimation the correlation of ion and electron parts in conductivity of melts.

Originality. For the first time proceeding from I-V-curves analysis the values of electroconductivity electron parts for the melts with mixed ion-electron conductivity were determined.

Practical value. This method will help to lead the melts with ion-electron conductivity to “the area of electrochemical efficiency” that is - to the area of compositions for systems with mixed conductivity where the effective electrochemical decomposition can takes place.

Key words: voltammetry, residual currents, electron contribution.