

Мусяца О.Н., канд. хім. наук, Лисін В.І., канд. хім. наук,

Коваленко І.В., канд. хім. наук

КОНДУКТОМЕТРІЯ ТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ РОЗПЛАВІВ З ІОННО-ЕЛЕКТРОННОЮ ПРОВІДНІСТЮ

Анотація. Встановлено, що зміна характеру електродної поляризації в розплавах системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ відображає трансформацію електрохімічних властивостей в даних системах під дією гетерополярної добавки, чітко корелюючи з величинами іонних часток електропровідності. В достатньо широкому інтервалі концентрацій галогеніду металу – від 50 мол.% і вище, формування електрохімічної поведінки системи визначається переважанням іонної складової провідності, що характеризує розплави даних складів як електрохімічно ефективні.

Ключові слова: розплави, іонна частка, електропровідність, вольтамперометрія.

Аннотация. Установлено, что изменение характера электродной поляризации в расплавах системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ отражает трансформацию электрохимических свойств в данных системах под действием гетерополярной добавки, четко коррелируя с величинами ионных частиц электропроводности. В достаточно широком интервале концентраций галогенида металла - от 50 мол. % и выше, формирование электрохимического поведения системы определяется преобладанием ионной составляющей проводимости, характеризующей расплавы данных составов как электрохимически эффективные.

Ключевые слова: расплавы, ионная доля, электропроводность, вольтамперометрия.

Annotation. It was determined, that the changing of electrode polarization in $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ melts represents the transformation of electrochemical properties in these systems at heteropolar additive influence and correlates with values of

electroconductivity ionic parts. In wide concentrational interval of metal halide – from 50 mol.% and higher the formation of electrochemical behavior the system is defined by ionic component of conductivity, what characterize the melts with these compositions as electrochemically effective.

Key words: melts, ionic part, electroconductivity, voltammetry.

Вступ

Кондуктометрия та вольтамперометрія широко застосовуються у електрохімічних дослідженнях властивостей різних систем, бо дають корисну інформацію про процес іонного переносу та поляризаційні явища в розчинах і розплавах. Застосування цих методів в розплавах зі змішаною іонно-електронною провідністю представляє значний науковий інтерес у зв'язку з тим, що електрохімічні властивості подібних систем суттєво відрізняються від класичних іонних розчинів.

Практична цінність даних досліджень полягає в тому, що розплави зі значним внеском електронної провідності дуже важко піддаються електрохімічному розкладу, тобто електрохімічна ефективність, що полягає у значних виходах за струмом металу, низька. Тому в піроелектрометалургії одною з основних проблем є зменшення електронного внеску в електропровідність розплаву.

Системи зі змішаною іонно-електронною провідністю прийнято називати поліфункціональними провідниками (ПФП). З метою подавлення електронної складової, як свідчать літературні дані [1], застосовуються так звані гетерополярні добавки (ГД), що являють собою речовини з дуже значним внеском іонної провідності і утворюють гомогенну систему з ПФП.

Відомі результати експериментальних досліджень розплавлених систем на основі халькогенідів кольорових металів як ПФП з ГД, що являють собою сполуки кольорових металів [2]. Більшість досліджених халькогенідів кольорових металів в розплавленому стані мають експоненційну температурну залежність електропровідності, що характеризує їх як розплавлені напівпровідники.

Існують літературні дані про електрохімічні властивості розплавлених халькогенідів Sb, Pb, Sn, Tl [3] та деяких інших перехідних металів з

гетерополярними добавками, що являють собою сульфіді, карбонати, гідроксиди та інші сполуки лужних металів, тобто в основному проводились дослідження різнокатіонних розплавлених систем. Причому, в літературі відсутній поглиблений теоретичний аналіз трансформації природи переносу зарядів в подібних розплавах: в основному фіксувались значення електропровідності і наявність чи відсутність електродної поляризації. А також визначались виходи за струмом при електролізі досліджуваних розплавів.

Постановка завдання. З метою розширення уявлень про механізм процесів, що відбуваються в іонно-електронних рідких системах актуальним є вибір модельної системи, вивчаючи властивості якої можна було б зробити висновки про механізм переносу зарядів у системах ПФП-ГД. Такою модельною системою була обрана система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$, тобто система з одним загальним катіоном.

Результати та їх обговорення. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ привертає до себе увагу з тієї точки зору, що електронний внесок у електропровідність розплаву Ag_2S має металічний характер, тобто температурний коефіцієнт електропровідності Ag_2S є негативним, а всі попередні дослідження відносились до систем з експоненційною температурною залежністю електропровідності, що характерно для розплавлених напівпровідників.

В роботі були використані методи кондуктометрії, вольтамперометрії та іонного переносу.

На рис. 1 представлені температурні залежності величин електропровідності розплавів систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ при різному вмісті AgCl .

Значення електропровідності зі збільшенням AgCl зменшується від $4 \cdot 10^4$ См/м для складу $\text{Ag}_2\text{S} - 10$ мол.% до сотень См/м при вмісті 90 мол.% AgCl . Такі високі значення електропровідності говорять про явну вираженість електронного внеску у провідність цих розплавів. З введенням ГД поступово зростає температурний коефіцієнт, а при 50 мол.% ГД відбувається інверсія його значення від негативного до позитивного. При вмісті 60 мол.% AgCl температурна залежність набуває експоненційного вигляду. При значному вмісті ГД електропровідність, як за величиною, так і за температурною залежністю стає типовою для іонних розплавів. Таким чином зі збільшенням вмісту AgCl в розплавах системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ реалізуються різні типи

температурної залежності електропровідності. Її характер змінюється від металопоподібного до переважаючого напівпровідникового, і далі – до електролітичного. Тому дана модельна система є дуже цікавою з точки зору реалізації в ній декількох типів температурної залежності електропровідності.

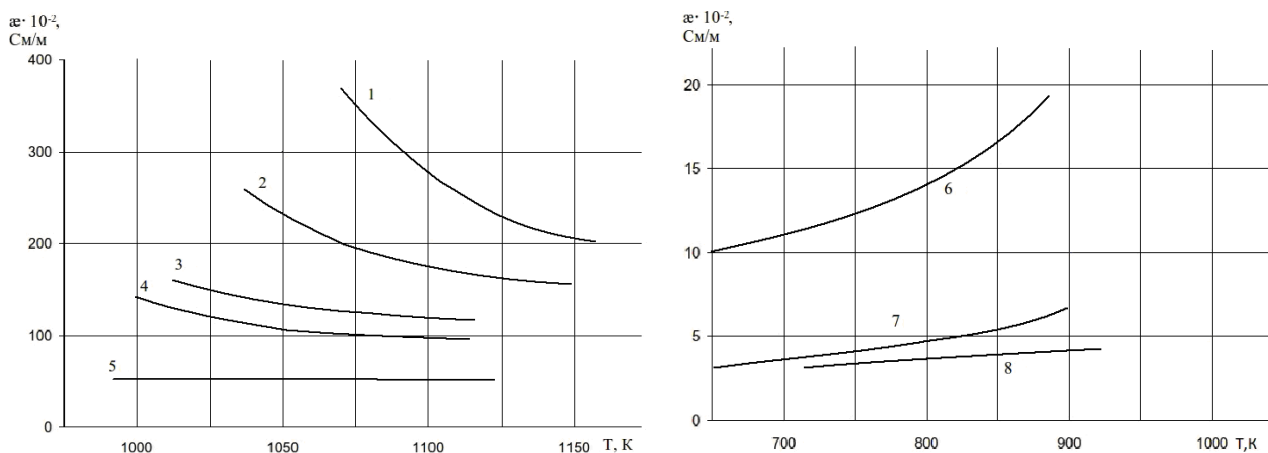


Рисунок 1 - Політерми електропровідності системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$: 1- 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90 мол.% AgCl

На рис. 2 показані політерми іонної частки електропровідності. Хід температурних залежностей електропровідності і іонної частки повністю корелюють між собою.

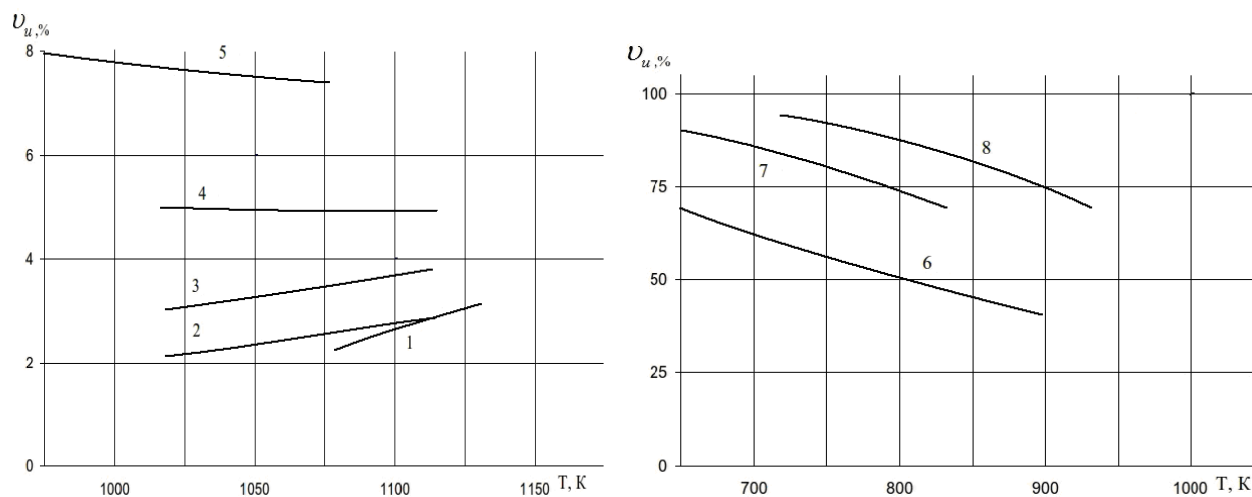


Рисунок 2 - Політерми іонної частки системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$: 1- 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90 мол.% AgCl

З рис. 2 видно, що при невеликих вмістах ГД (AgCl) – крива 1 – іонна частка з підвищенням температури зростає. Це можна пояснити тим, що електронний (металічного типу) внесок в провідність при цьому зменшується, а тому частка іонного внеску в загальну електропровідність буде збільшуватись.

Для розплавлених систем, де існує електронний внесок в електропровідність напівпровідникового типу, спостерігається обернена картина: іонна частка із збільшенням температури падає. Це характерно для систем, в яких ПФП є халькогеніди стибію, талію, плюмбуму і стануму [4-5].

Зміна іонної частки відбувається антибатно до загальної електропровідності. Так, величина $\nu_{\text{и}}$ зростає з введенням AgCl від одиниць (криві 1 – 5, рис. 2) до десятків відсотків (криві 6 – 8, рис. 2), і при 60 мол.% AgCl і більше іонний внесок переважає. Температурний коефіцієнт іонної частки провідності до складу 40 мол.% AgCl зберігає позитивне значення, а при 50 мол.% відбувається його інверсія до негативного, що повністю корелює з поведінкою температурного коефіцієнту електропровідності. При переході до складів зі значним вмістом ГД, в провідності яких рівнозначно виражені неіонні і іонні внески, спостерігається значне зменшення іонної частки з ростом температури, що також співпадає з характером температурної залежності електропровідності. При великому вмісті AgCl, для зразків з приблизно лінійною температурною залежністю електропровідності, температурна залежність $\nu_{\text{и}}$ стає менш вираженою. Поряд зі зміною виду політерм електропровідності, цей факт характерний для процесу перетворення ПФП в розплав з переважно електролітичною провідністю.

Звертає на себе увагу явна нелогічність температурних залежностей електропровідностей розплавів з вмістом AgCl 80 та 90% (криві 7, 8).

За Моттом і Девісом [6] в подібних системах може спостерігатися зміна механізму електронного переносу з зонного на стрибковий. Це повинно відображатись на концентраційній залежності електронного внеску в електропровідність в напівлогарифмічних координатах. Тому, були побудовані відповідні залежності, що показано на рис. 3.

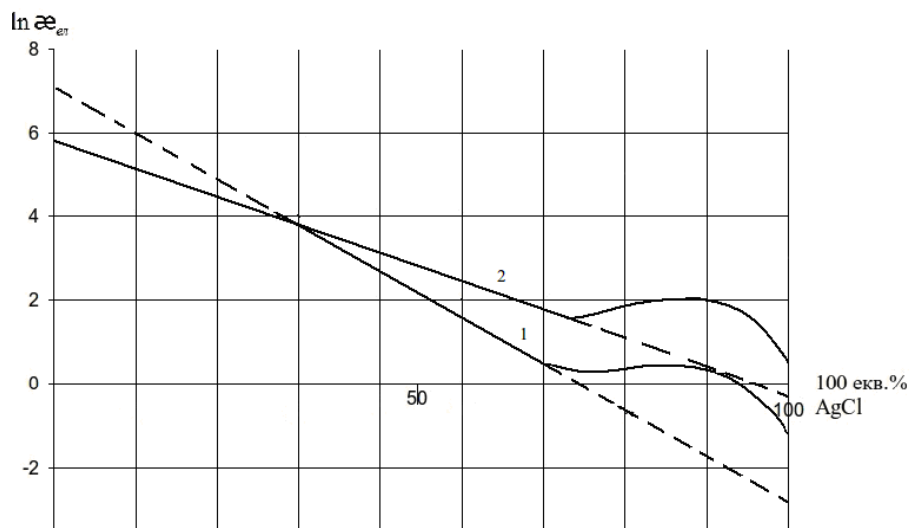


Рисунок 3 - Ізотерми електропровідності (1 – 923 К, 2 – 1123 К) системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$

З рис. 3 видно, що саме при цих складах розплавів відбуваються суттєві позитивні відхилення від адитивності, що пов'язується, виходячи з літературних джерел [6], зі зміною механізму електронного переносу з зонного на стрибковий. Очевидно, що при цих складах відбувається достатньо виражений процес локалізації електронів на іонних носіях (так званих іонних пастках).

Суть різних механізмів електронного переносу була показана Моттом [6]: при зонному механізмі відбувається переміщення збуджених електронів в нелокалізований стан через енергетичний псевдозазор. Стрибкова провідність відбувається по локалізованих станах. При цьому енергія активації менша у порівнянні з зонним, тому він буде переважати при низьких температурах. Слід відмітити, що аналогічний хід залежності електронної складової електропровідності від вмісту ГД спостерігається і в однокатіонній системі розплаву $\text{Tl}_2\text{S} - \text{TlCl}$ [7], що пов'язується із зміною механізму електронного переносу в ній.

Таким чином модельну систему $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ можна вважати корисною в методологічному плані для встановлення зміни механізму електронного переносу в розплавлених системах ПФП- ГД.

На рис. 4 наведені поляризаційні криві сульфідно-хлоридних розплавів при різних вмістах AgCl і температурах.

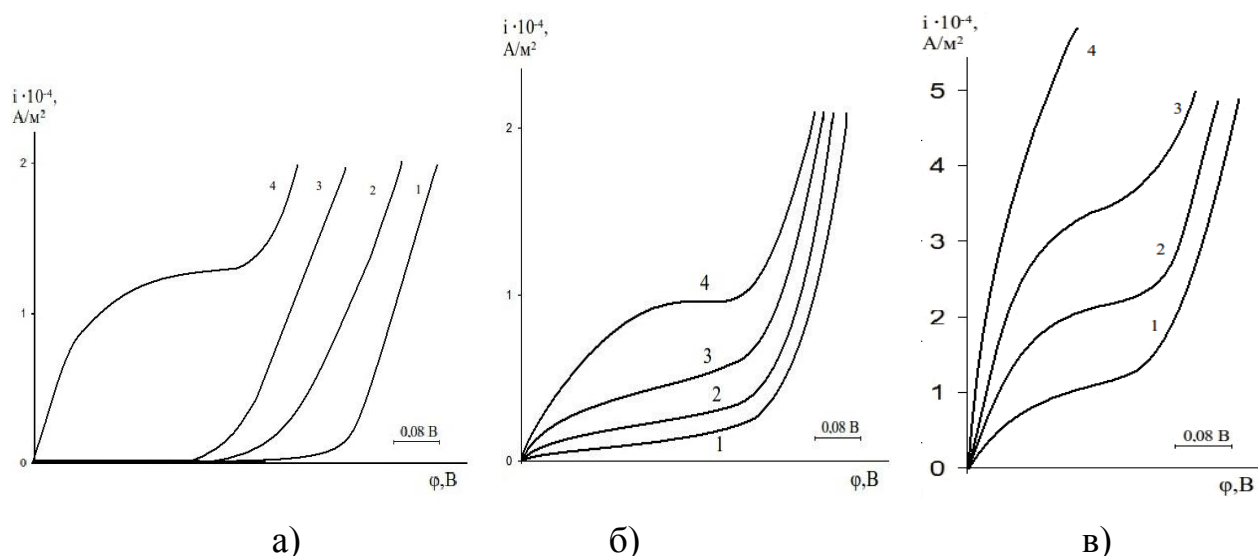


Рисунок 4 - Анодні поляризаційні криві розплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ при різних температурах і складах: а) 1 – 273; 2 – 823; 3 – 873; 4 – 933 К, 70 мол.% AgCl ; б) 1 – 95; 2 – 90; 3 – 70; 4 – 60 мол.% AgCl , $T = 823$ К; в) 1 – 673; 2 – 723; 3 – 773; 4 – 823 К, 60 мол.% AgCl

Всі вольтамперні характеристики відрізняються наявністю залишкових струмів, що можна віднести до прояву помітної електронної складової електропровідності. Зі збільшенням вмісту ГД величини даних струмів закономірно зменшуються, а при зростанні температури перегини на поляризаційних характеристиках згладжуються, що повністю корелює з даними про іонні частки електропровідності досліджених систем. Подібний вигляд поляризаційних кривих характерний для інших розплавів систем ПФП-ГД, де як ПФП використовувались халькогеніди стибію, плюмбуму, стануму і талію [5]. Значення величин залишкових струмів на поляризаційних кривих повністю відповідають розрахованим електронним внескам в електропровідність дослідженої розплавленої системи.

Висновки

1. На модельній розплавленій системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ показано, що процес перетворення природи провідності ПФП під дією ГД виражається як в зміні характеру температурної залежності електропровідності, так і в збільшенні її іонної частки з ростом вмісту іонпровідних сполук.

2. Зміну співвідношення між іонним і електронним внесками під впливом ГД можна пояснити перерозподілом хімічного зв'язку між металом та халькогеном в сторону збільшення його іонності на фоні загального підвищення гетерополярності середовища.

3. Показано, що зміна характеру електродної поляризації відображає трансформацію властивостей в даних системах під дією ГД, чітко корелюючи з величинами іонних часток електропровідності.

4. В достатньо широкому інтервалі концентрацій ГД формування електрохімічної поведінки систем визначається переважанням іонної складової електропровідності, що характеризує розплави як електрохімічно ефективні.

5. По мірі посилення гетерополярності середовища відбувається зміна характеру електронної провідності від зонного до стрибкового за локалізованими станами.

Література

1. Великанов А.А. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов // Дис...д-ра хим.наук/ Великанов А.А. – Киев, 1971. – 230 с.

2. Зинченко В.Ф. Исследование ионно-электронной проводимости в халькогенидных расплавах // Дис...канд. хим.наук / Зинченко В.Ф. – Киев, 1976. – 135 с.

3. Белоус А.Н. Исследование катодной поляризации в расплавах систем $\text{Pt}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$, $\text{PbS} - \text{Na}_2\text{S}$ // Труды I Украинской республиканской конференции по электрохимии / Белоус А.Н., Омельчук А.А., Миронюк Г.И. - Киев, 1973. – С. 25 – 32.

4. Великанов А.А. Электрохимическое исследование расплавленных сульфидов тяжелых металлов // Труды Всесоюзного совещания по физической химии расплавленных солей и шлаков / Великанов А.А. Свердловск, 1962. – С. 454 – 468.

5. Мустьяца О.Н. Электрохімічні властивості іонно-електронних провідників на основі халькогенідів талію, стануму і стибію // Вопросы химии и химической технологии/ Мустьяца О.Н., Коваленко І.В., Лисін В.І., Антішко О.М. - 2011. - № 4(2). – С. 79 – 81.

6. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974. – 472 с.

7. Лысин В.И. Исследование природы проводимости и электрохимической поляризации в халькогенид-галогенидных расплавах // Дис...канд. хим.наук/ Лысин В.И. – Киев, 1985. – 170 с.