

катиона Me^{m+} . В любом случае катион-анионное взаимодействие протекает через стадию образования катионизированных частиц — металлокомплексов вида $[Me_nCO_3]^{m-n-2}$, то есть в присутствии катионов Li^+ и Ca^{2+} основной формой существования CO_3^{2-} в расплаве являются металлокомплексы. Однако электрохимически обнаружить существование металлокомплексов не удалось потому, что потенциал восстановления последних соизмерим с потенциалом разложения фонового электролита.

Воздействие более сильнополяризующего катиона Mg^{2+} приводит к значительной поляризации карбонат-иона и к его разрушению с образованием CO_2 . Наличие хорошо воспроизводимых волн при электровосстановлении CO_3^{2-} в присутствии Mg^{2+} позволяет оценить некоторые параметры электродного процесса. Ход зависимости $i_p/v^{1/2} - v^{1/2}$ (рис. 3) показывает, что электродный процесс в случае воздействия избытка Mg^{2+} имеет диффузионную природу, а электродный процесс лимитируется скоростью доставки уголекислоты к поверхности электрода.

Значения αn_α (0,8—1,0), полученные на основании анализа полуширин пиков и зависимости $\varphi_{p/2} - \lg v$, свидетельствуют о необратимом характере протекания электродного процесса.

1. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К., Грищенко В. Ф. Электрохимические процессы с быстрыми и медленными кислотноосновными реакциями в расплавленных электролитах. — Ионные расплавы, 1974, в. 1, с. 222—241.
2. Шаповал В. И., Василенко В. А. Хронопотенциометрическое исследование электровосстановления CO_3^{2-} на фоне $KCl-LiCl$. — В кн.: V Всесоюз. совещ. по физ. химии и электрохимии расплавленных солей оксидных расплавов и твердых электролитов: Тез. докл. Свердловск: Изд-во Урал. науч. центра АН СССР, 1973, ч. 2, с. 33—35.
3. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Василенко В. А. Значение кинетического процесса при электровосстановлении CO_3^{2-} в расплаве $KCl-NaCl$. — Электрохимия, 1971, 7, № 6, с. 1301—1304.
4. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Василенко В. А. Хронопотенциометрическое изучение стадий разряда при электровосстановлении CO_3^{2-} . — Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 617—619.
5. Шаповал В. И., Лавриненко-Омецинская Е. Д., Стрелко В. В. О возможности металлокомплексного механизма восстановления кислородсодержащих анионов. — Теорет. эксперим. химия, 1981, 17, № 6, с. 828—833.
6. Шаповал В. И., Лавриненко-Омецинская Е. Д., Соловьев В. В. Квантово-химическое изучение влияния катионов на электронное строение и энергетические характеристики анионов NO_3^- и CO_3^{2-} . — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 704—709.
7. Квантово-химическое изучение особенностей поляризации анионов NO_3^- и CO_3^{2-} под влиянием катионного окружения / В. И. Шаповал, В. В. Соловьев, Е. Д. Лавриненко-Омецинская, Х. Б. Кушхов. — Там же, 1980, 50, № 9, с. 917—921.
8. Шаповал В. И., Кушхов Х. Б., Соловьев В. В. Идеальный раствор для оценки кинетических параметров электровосстановлений NO_3^- . — Там же, 1984, 50, № 5, с. 494—497.
9. Кушхов Х. Б. Исследования кинетики электровосстановления в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1979. — 23 с.

Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР,
Киев

Поступила 18.05.84

УДК 541.138

ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ СОСТАВА $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

В. С. Кублановский, В. Н. Белинский, Н. Г. Якименко,
Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус, Т. С. Глушак

Перспективной и интенсивно развивающейся областью электрохимических исследований является применение оксидных материалов со структурой шпинели в электрокатализе, в частности при электровосста-

новлении и выделении кислорода [1—11]. Наиболее изучены двойные шпинельные соединения $M\text{Co}_2\text{O}_4$ и $M\text{Fe}_2\text{O}_4$; проведены отдельные исследования NiMn_2O_4 и NiCr_2O_4 [11]. Значительно менее изучены сложные шпинели типа $M_x''M_{1-x}'M_2\text{O}_4$.

В настоящей работе потенциодинамически исследованы феррошпинели, полученные при температуре отжига 700, 1000 и 1260°, которые отвечают формуле $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) [12]. В качестве наполнителя использовали графит для спектрального анализа, связующим служил водорастворимый фторопласт ФП-4Д.

Шпинели готовили совместным осаждением гидроксидов марганца (II), кобальта (II) и железа (III) из смеси растворов их азотнокислых солей добавлением едкого натра. Свежеосажденные, отмытые от маточника осадки высушивали при 110—120°, прокаливали на воздухе при различных температурах (700, 1000 и 1260°) в течение 4 ч и подвергали резкой закалке от соответствующей температуры. Структуру, состав и магнитные свойства полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа и измерением удельной намагниченности насыщения [13].

Фазовый состав продуктов прокаливания представлен однофазной шпинелью для всех соотношений гидроксидов после термообработки при температуре 1260° (табл. 1). Параметры кристаллической решетки изменяются аддитивно, что свидетельствует об образовании твердых растворов ферритов марганца и кобальта. При температуре 700 и 1000° продукт прокаливания состоит из двух фаз: кубической $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и ромбоэдрической $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для состава, отвечающего формуле шпинели, и ромбоэдрической $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для всех других составов. Процент выхода шпинели определяли по удельной намагниченности насыщения σ_s .

Т а б л и ц а 1

Влияние соотношения гидроксидов марганца (II), кобальта (II), и железа (III) и термообработки на фазовый состав продуктов

T, °C	Соотношение гидроксидов				
	MnFe_2O_4	$\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	CoFe_2O_4
700	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (30 %) + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (следы)	Шпинель (68 %) + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (71 %) + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (80 %) + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1000	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (56 %) $a=8,489$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (73 %) $(a=8,429)$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (91,6 %) $(a=8,411)$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Шпинель (91,5 %) $(a=8,390)$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1260	Шпинель $(a=8,513)$	Шпинель $(a=8,485)$	Шпинель $(a=8,450)$	Шпинель $(a=8,418)$	Шпинель $(a=8,388)$

Т а б л и ц а 2

Магнитные параметры шпинелей состава $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, отожженных при 1260°

Состав феррита	H, Э	B_M , Гс	B_T , Гс	B_T/B_M	H_c , Э
MnFe_2O_4	30	3600	2800	0,78	1,65
$\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	30	3800	1275	0,34	1,95
$\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	60	3550	1800	0,51	6,50
$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	120	2750	1700	0,62	28,80
$\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	300	3500	1920	0,55	34,00
$\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	300	—	—	—	—
CoFe_2O_4	300	4000	2500	0,63	60,00

П р и м е ч а н и е. H — напряженность поля; H_c — коэрцитивная сила.

Магнитные параметры отожженных образцов при 1260° приведены в табл. 2, из которой следует, что с увеличением доли кобальта максимальная и гистерезисная индукция (соответственно B_m и B_H) сначала уменьшается, проходит через минимум и затем повышается. Коэффициент прямоугольности гистерезиса резко снижается, потом постепенно повышается и выходит на постоянную величину.

Из указанных компонентов, взятых в определенном соотношении, в специальных фторопластовых формах при давлении 100 кг/см² в течение 30 мин прессовали электроды с видимой рабочей поверхностью

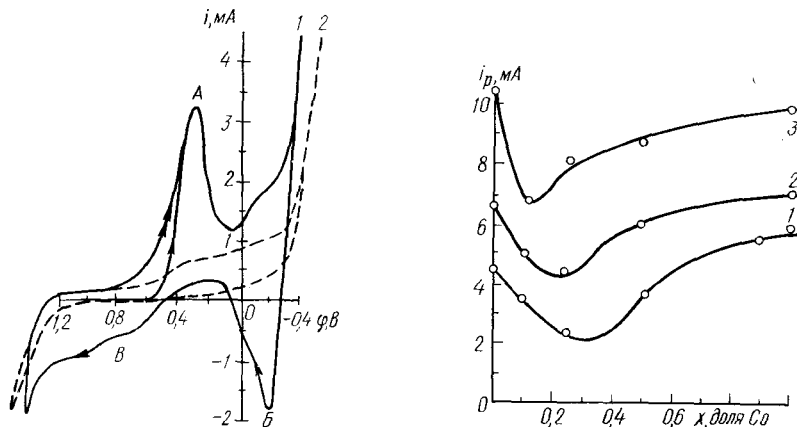


Рис. 1. Типичная потенциодинамическая катодно-анодная циклограмма для исследуемых электродов, содержащих сложные феррошпинели (1) и без них (2).

Рис. 2. Зависимость тока пика А от содержания кобальта в шпинелях, отожженных при различных температурах, °С: 1 — 700; 2 — 1000; 3 — 1260.

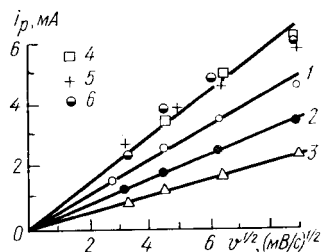
$S=0,502$ см². Циклические потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827 М при различных скоростях развертки потенциала (0,01; 0,02; 0,04; 0,08 В/с) в 0,1 н. растворе серной кислоты в атмосферных условиях.

Измерение стационарного потенциала показало, что величина его несколько повышается (на 0,1 В) с увеличением доли кобальта в шпинелях и более резко — с понижением температуры термообработки окислов от 1260 до 700°. На рис. 1 (кривая 1) представлен общий вид потенциодинамической циклограммы для исследуемых электродов с характерными четко выраженными пиками (А, В, В) при потенциалах $\sim 0,4$ В на катодной ветви и $\sim 0,7$ и $-0,2$ В на анодной (потенциалы выражены по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения). Эти пики отсутствуют на кривой 2, полученной для электрода без добавки сложных феррошпинелей. Интерес представляет пик А, поскольку он находится в области потенциала реакции восстановления кислорода $O_{2(г)} + 2H^+ + 2e = H_2O_{2(aq)}$, стандартный электродный потенциал которой по водородному электроду равен 0,6824 В [14]. Это позволяет предположить, что рассматриваемый пик соответствует процессу восстановления кислорода в данном электролите.

Выяснение природы пиков В и В требует дополнительных исследований, поэтому рассмотрим только процесс, соответствующий пику А. На рис. 2 показана зависимость скорости процесса при потенциале пика А от доли кобальта в феррошпинели. С повышением содержания кобальта в шпинели скорость процесса i_{pA} вначале падает, проходит через минимум, затем снова возрастает до постоянной величины, не превышающей начальную. При этом высота пика значительно увеличивается с повышением температуры отжига шпинели и зависит от развертки потенциала: чем больше скорость развертки потенциала, тем выше волна в пике, а следовательно, больше скорость процесса. Таким образом, состав и температура обработки феррошпинелей оказывают ощутимое влияние на процесс.

Зависимости скорости процесса для разного состава шпинелей ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,9$ и $1,0$) от корня квадратного скорости развертки потенциала показаны на рис. 3 прямыми, проходящими через начало координат. При этом их наклон уменьшается с изменением доли кобальта в катализаторе от 0 до 0,25, а затем резко увеличивается при $x=0,5$ и в дальнейшем практически не меняется. Прямолинейная зависимость наблюдается и для потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала с углом наклона $\partial E_p/\partial v^{1/2} = -0,028$ В.

Рис. 3. Зависимость тока пика A от корня квадратного скорости задачи потенциала при различных содержаниях кобальта в шпинелях, доля Co : 1—0; 2—0,1; 3—0,25; 4—0,5; 5—0,9; 6—1,0. Температура обжига 700° .



Из сопоставления потенциодинамических измерений с данными о составе, структуре и свойствах ферритовых шпинелей следует, что активность электродов повышается при введении в электродную массу сложной феррошпинели $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$. Процесс восстановления кислорода в данных условиях зависит от содержания кобальта в оксидах, и скорость его увеличивается с повышением процента шпинели в смеси оксидов. Прослеживается корреляция между зависимостью скорости реакции и коэффициента прямоугольности гистерезиса от доли кобальта в шпинели. Данные рис. 3 указывают на диффузионный контроль электродного процесса восстановления кислорода на синтезированных электродах, который протекает по двухэлектронному механизму.

1. Savy M. Oxygen reduction in alkaline solution on semiconducting cobalt oxide electrodes.— *Electrochim. Acta*, 1968, 13, N 6, p. 1359—1376.
2. Электровосстановление кислорода на полупроводниковых катализаторах. 5. Изучение физических и электрохимических свойств сложных оксидов никеля и кобальта / А. М. Трунов, В. А. Преснов, М. В. Уминский и др.— *Электрохимия*, 1975, 11, № 4, с. 552—559.
3. Хуторной А. М., Захаркин Г. И., Тарасевич М. Р. Электрохимическое и рентгеноструктурное исследование Co_3O_4 в щелочном растворе перекиси водорода.— *Журн. физ. химии*, 1976, 50, № 1, с. 255—257.
4. Адсорбция и электровосстановление молекулярного кислорода на окисных катализаторах. 1. Механизм катодного восстановления кислорода на кобальтите кобальта / Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, А. М. Хуторной и др.— *Электрохимия*, 1975, 11, № 7, с. 1064—1068.
5. Sing G., Miles M. H., Srinivasan S. Mixed oxides as oxygen electrodes.— In: *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Spes. Publ.*, 1976, 455, p. 289—296.
6. Адсорбция и электровосстановление молекулярного кислорода на окисных катализаторах. 2. Механизм катодного восстановления кислорода на $NiCo_2O_4$ / М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, А. М. Хуторной и др.— *Электрохимия*, 1976, 12, № 4, с. 504—507.
7. Захаркин Г. И., Тарасевич М. Р., Хуторной А. М. Адсорбция и электровосстановление молекулярного кислорода на окисных катализаторах. 4. Химические и электрохимические реакции перекиси водорода на простых и шпинельных оксидах никеля и кобальта.— Там же, № 7, с. 1122—1126.
8. Шуб Д. М., Чемоданов А. Н., Шалагинов В. В. Электрохимическое и коррозионное поведение пленочного Co_3O_4 —анода в хлорной кислоте.— Там же, 1978, 14, № 4, с. 595—599.
9. Влияние кристаллического состава оксидов кобальта на их электрокаталитические свойства / Б. Н. Ефремов, М. Р. Тарасевич, Г. И. Захаркин, С. Р. Жуков.— *Журн. физ. химии*, 1978, 52, № 7, с. 1671—1674.
10. Ефремов Б. Н., Жуков С. Р. Влияние поверхностной структуры кобальтитов металлов на их электрокаталитические свойства в реакциях кислорода.— В кн.: II Всесоюзное совещание по электрокатализу: Тез. докл. М., 1978, с. 39.

11. Кислородная реакция на шпинелях с переменным трехвалентным катионом / Э. Л. Маркина, Б. Н. Ефремов, М. Р. Тарасевич, Ф. В. Маркодей.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, 28, № 1, с. 52—55.
12. Штольц Н. Н., Пискарев К. А. Ферриты для радиочастот.— М.; Л.: Энергия, 1966.— 388 с.
13. Чалый В. П., Пашкова Е. В., Красан Ю. П. Фазовая диаграмма оксидной системы марганца (II, III) и кобальта (II, III).— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 8, с. 881—883.
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина.— Л.: Химия, 1981.— 486 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 25.06.84

УДК 541.134:621.357.1

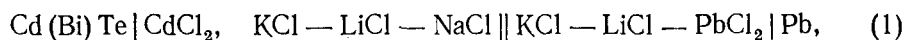
МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ КАДМИЙ—ТЕЛЛУР—ВИСМУТ

Л. Ф. Козин, А. М. Устимов, А. П. Тимченко

Жидкие металлические электроды широко применяются при электрохимическом рафинировании металлов до высокой чистоты и получении сплавов заданного состава [1, 2]. Поэтому вопросы межатомного взаимодействия в трехкомпонентных сплавах, выявление природы равновесия и определение состава металллов, образующихся в металлической фазе в процессе электролиза или при растворении компонентов в жидком сплаве, имеют решающее значение при разработке условий глубокого разделения металлов и сплавообразования [1—5]. Необходимым условием для образования металллов является проявление сродства металлов друг к другу в жидкой фазе при определенном соотношении структурного и энергетического факторов [6—8]. Так, разность электроотрицательностей металлов должна превышать 0,3, а изменение свободной энергии Гиббса ΔG° при образовании металллада Me_1Me_2 в системе $Me_1—Me_2—Me_3$ должно быть больше, чем при образовании металллов Me_1Me_3 и Me_2Me_3 .

В системе кадмий — теллур — висмут выбранные в качестве объекта исследований кадмий и висмут проявляют высокое сродство к теллуру. В системе кадмий — теллур образуется соединение $CdTe$ с температурой плавления 1092° , которое образует вырожденные эвтектики с кадмием и теллуrom [9, 10]. В системе $Bi—Te$ соединение Bi_2Te_3 конгруэнтно плавится при $t=585^\circ$, а $BiTe$, Bi_2Te , Bi_4Te_6 образуются по перитектическим реакциям [9, 10]. Анализ термодинамических свойств этих металллов, по данным работы [11], показывает, что в тройной системе $Bi—Te—Cd$ в области составов, бедных теллуrom, равновесие реакции между теллуrom и металлами Bi и Cd будет сдвинуто в сторону образования теллурида кадмия $CdTe$.

Цель данной работы — изучить межатомное взаимодействие кадмия с теллуrom в расплавленном висмуте. Для решения поставленной задачи применили потенциометрический метод [3, 4], а именно измерения ЭДС гальванической цепи смешанного типа:



где Bi — металл-растворитель.

Состав фонового электролита соответствовал эвтектическому: KCl 36, $LiCl$ 55, $NaCl$ 9 мол. %. Содержание хлорида кадмия в солевой смеси составляло 5 и 7 мол. % для температуры 400 и 410° соответственно. Межатомное взаимодействие кадмия с теллуrom изучали в расплавленном висмуте при введении кадмия в раствор теллура (7,6 ат. %) при 410° и добавлении теллура в раствор кадмия (4,48 ат. %) при 400° . Конструкция ячейки приведена на рис. 1. Электродный потенциал кадмия в системе $Cd—Te—Bi$ измеряли относительно свинцового капсулированного электрода сравнения, потенциал которого при 400° равнялся