

катиона  $M^{m+}$ . В любом случае катион-анионное взаимодействие проходит через стадию образования катионизированных частиц — металлокомплексов вида  $[M_nCO_3]^{m-n-2}$ , 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 электро-восстановлении  $CO_3^{2-}$  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 углекислоты к поверхности электрода.

Значения  $\alpha n_\alpha$  (0,8—1,0), полученные на основании анализа полуширии пиков и зависимости  $\Phi_{p/2} — \lg v$ , 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. — Ионые расплавы, 1974, в. 1, с. 222—241.
2. Шаповал В. И., Василенко В. А. Хронопотенциометрическое исследование электро-восстановления  $CO_3^{2-}$  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-Омечинская 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-Омечинская 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-Омечинская, 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 неорган. 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 электровосст-

новлении и выделении кислорода [1—11]. Наиболее изучены двойные шпинельные соединения  $MCo_2O_4$  и  $MFe_2O_4$ ; проведены отдельные исследования  $NiMn_2O_4$  и  $NiCr_2O_4$  [11]. Значительно менее изучены сложные шпинели типа  $M_x''M'_{1-x}M_2O_4$ .

В настоящей работе потенциодинамически исследованы феррошпинели, полученные при температуре отжига 700, 1000 и 1260°, которые отвечают формуле  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ ) [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  $\beta$ - $Mn_2O_3$  и ромбоэдрической  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  для состава, отвечающего формуле шпинели, и ромбоэдрической  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  для всех других составов. Процент выхода шпинели определяли по удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$ .

Таблица 1

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

$T, ^\circ C$	Соотношение гидроксидов				
	$MnFe_2O_4$	$Mn_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$	$Mn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	$Mn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	$CoFe_2O_4$
700	$\beta$ - $Mn_2O_3$ + + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (30 %) + + $\alpha$ - $Fe_2O_3$ + + $\beta$ - $Mn_2O_3$ (следы)	Шпинель (68 %) + + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (71 %) + + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (80 %) + + $\alpha$ - $Fe_2O_3$
1000	$\beta$ - $Mn_2O_3$ + + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (56 %) $a=8,489$ + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (73 %) $a=8,429$ + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (91,6 %) $a=8,411$ + $\alpha$ - $Fe_2O_3$	Шпинель (91,5 %) $a=8,390$ + $\alpha$ - $Fe_2O_3$
1260	Шпинель $(a=8,513)$	Шпинель $(a=8,485)$	Шпинель $(a=8,450)$	Шпинель $(a=8,418)$	Шпинель $(a=8,388)$

Таблица 2

Магнитные параметры шпинелей состава  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ , отожженных при 1260°

Состав феррита	$H, \text{Э}$	$B_M, \text{Гс}$	$B_F, \text{Гс}$	$B_F/B_M$	$H_c, \text{Э}$
$MnFe_2O_4$	30	3600	2800	0,78	1,65
$Co_{0,1}Mn_{0,9}Fe_2O_4$	30	3800	1275	0,34	1,95
$Co_{0,25}Mn_{0,75}Fe_2O_4$	60	3550	1800	0,51	6,50
$Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	120	2750	1700	0,62	28,80
$Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$	300	3500	1920	0,55	34,00
$Co_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4$	300	—	—	—	—
$CoFe_2O_4$	300	4000	2500	0,63	60,00

Примечание.  $H$  — 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  $B_r$ ) 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/см<sup>2</sup> в течение 30 мин прессовали электроды с видимой рабочей поверхностью

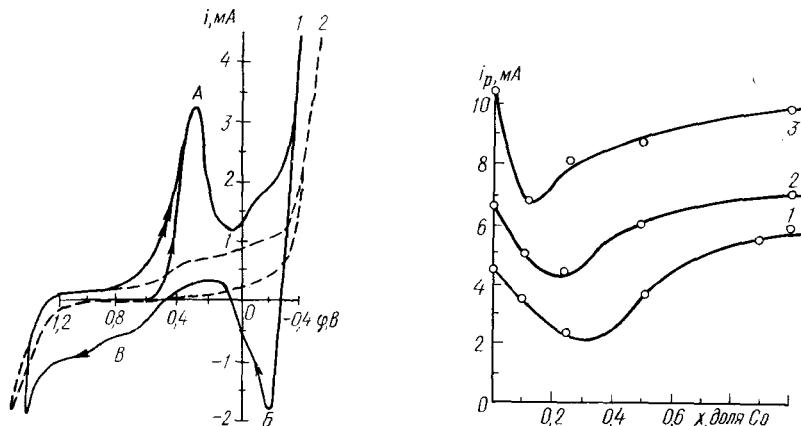


Рис. 1. Типичная потенциодинамическая катодно-анодная циклограмма для исследуемых электродов, содержащих сложные феррошпинели (1) и без них (2).

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

$S=0,502$  см<sup>2</sup>. 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 выраженным пиками ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) 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  $A$ , поскольку он находится в области потенциала реакции восстановления кислорода  $O_{2(r)}+2H^++2e=H_2O_{2(aq)}$ , 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  $B$  и  $C$  требует дополнительных исследований, поэтому рассмотрим только процесс, соответствующий пику  $A$ . На рис. 2 показана зависимость скорости процесса при потенциале пика  $A$  от доли кобальта в феррошпинели. С повышением содержания кобальта в шпинели скорость процесса  $i_{p,A}$  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.

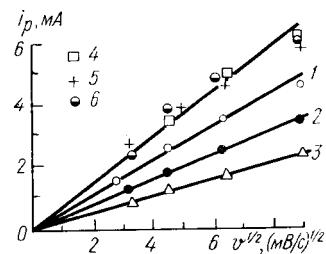


Рис. 3. Зависимость тока пика  $A$  от корня квадратного скорости задачи потенциала при различных содержаниях кобальта в шпинелях, доля Со: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,25; 4 — 0,5; 5 — 0,9; 6 — 1,0. Температура обжига 700°.

Из сопоставления потенциодинамических измерений с данными о составе, структуре и свойствах ферритовых шпинелей следует, что активность электродов повышается при введении в электродную массу сложной феррошинели  $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ . 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 окислов 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 окислах 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 окислов кобальта на их электрохемические 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 электрохемические 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 металлидов, образующихся в металлической фазе в процессе электролиза или при растворении компонентов в жидким сплаве, имеют решающее значение при разработке условий глубокого разделения металлов и сплавообразования [1—5]. Необходимым условием для образования металлидов является проявление сродства металлов друг к другу в жидкой фазе при определенном соотношении структурного и энергетического факторов [6—8]. Так, разность электротрицательностей металлов должна превышать 0,3, а изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  при образовании металлида  $Me_1Me_2$  в системе  $Me_1—Me_2—Me_3$  должно быть больше, чем при образовании металлидов  $Me_1Me_3$  и  $Me_2Me_3$ .

В системе кадмий — теллур — висмут выбранные в качестве объекта исследований кадмий и висмут проявляют высокое сродство к теллуром. В системе кадмий — теллур образуется соединение CdTe с температурой плавления 1092°, которое образует вырожденные эвтектики с кадмием и теллуром [9, 10]. В системе Bi—Te соединение Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> конгруэнтно плавится при  $t=585^\circ$ , а BiTe, Bi<sub>2</sub>Te, Bi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub> образуются по перитектическим реакциям [9, 10]. Анализ термодинамических свойств этих металлидов, по данным работы [11], показывает, что в тройной системе Bi—Te—Cd в области составов, бедных теллуром, равновесие реакции между теллуром и металлами Bi и Cd будет сдвинуто в сторону образования теллурода кадмия CdTe.

Цель данной работы — изучить межатомное взаимодействие кадмия с теллуром 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 теллуром 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