

ВЗАИМОСВЯЗЬ ШИРИНЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ОПТИЧЕСКОГО ОКОН В РАСПЛАВАХ ГЦМ

© Наумов В. С., 2013

ФГУП «ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского»,
Обнинск, Россия, vnaumov@ipre.ru

При переходе к расплаву энергетический спектр электронов идеального кристалла диэлектрика – галогенида щелочного металла (ГЦМ) с периодическим расположением ионов и локализованными молекулярными орбиталями претерпит качественные изменения. Поэтому солевые расплавы ГЦМ с точки зрения структуры электронных уровней можно отнести к жидким электронным изоляторам.

Работа посвящена анализу энергетических состояний электронов в «оптической» и «электрохимической» шкале энергий, а также взаимосвязи этих подходов для кристаллов и расплавов на основе зонных представлений их электронного строения.

Распределение электронных состояний в соответствующих зонах может быть описано через электронную плотность $\rho(\varepsilon)$

$$\int \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = n, \quad (1)$$

где $f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/\Theta - \mu/\Theta) - 1]^{-1}$ – функция распределения; $\Theta = kT$; $\rho(\varepsilon)$ – плотность состояний в системе, то есть число разрешенных состояний в интервале энергии $\rho(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$; n – число электронов в единице объема. Уравнение (1) в неявном виде включает их химический потенциал μ . Для получения выражения химического потенциала в явном виде можно произвести асимптотическое разложение формулы (1) с нормировкой плотности состояний по концентрации (x) электронов

$$x = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp(k+1) \mu/\Theta \int \rho(\varepsilon) \exp[-(k+1) \varepsilon/\Theta] d\varepsilon. \quad (2)$$

Ограничиваясь первым членом разложения, получим выражение для химического потенциала

$$\mu/\Theta = -\ln \int \rho(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/\Theta) d\varepsilon, \quad (3)$$

а при разложении плотности состояний в ряд

$$\rho(\varepsilon) = \rho_0(\varepsilon) + x \rho_1(\varepsilon) + \dots, \quad (4)$$

значение $\rho_0(\varepsilon) \neq 0$ характеризует свойства растворителя.

В условиях химического равновесия химические потенциалы частиц в расплаве, на соответствующих уровнях, могут быть представлены в виде химических потенциалов окислительно-восстановительной (О-В) системы из частиц M^+ и X^- , где μ_{ox} и μ_{red} – химические потенциалы частиц M^+ и X^- соответственно, а μ_e – химический потенциал электронов в расплаве.

Из уравнений (3), (4) следует, что при переходе к расплаву значение химического потенциала электронов в индивидуальных расплавах ГЦМ, как и в кристаллах будет лежать в середине запрещенной зоны:

$$\mu_e = 1/2 (\mu_{red}^0 - \mu_{ox}^0). \quad (5)$$

Из уравнений (3) – (5) и из общих принципов термодинамики можно ввести понятие электрохимического потенциала электрона μ_e^{el} , присутствие которого не связано с наличием электрода в системе:

$$\mu_e^{el} = E_{o/x} = \mu_e^0 / F - RT/F \ln (c_{ox}/c_{red}),$$

где – c_{ox} и c_{red} концентрации частиц в окисленной – M^+ и восстановленной формах – X^- . При этом разность стандартных химических потенциалов катионов μ_M^+ ($M^+ = Li^+, Na^+$ и т. д.) и анионов μ_X^- ($X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) солевого расплава определяется соотношениями:

$$\mu_M^+ = \mu_{Mo}^0 - \mu_e^0, \quad \mu_X^- = \mu_X^0 + \mu_e^0,$$

где μ_e^0 – химический потенциал электронов, который соответствует равенству (5).

Для твердых ГЦМ такое положение уровня Ферми естественно, а при переходе в жидкое состояние с диссоциацией соли, его можно интерпретировать как редокс-потенциал. В этом случае мы можем представить запрещенную зону как электрохимическое окно для различных процессов переполаризации, электроосаждения и выделения в солевых расплавах.

Вследствие разупорядочения кристаллической решетки при плавлении твердого тела и локализации электронов в случайно расположенных потенциальных ямах эффективная ширина запрещенной зоны немного уменьшается.

Вместе с тем RedOx-потенциалом или термодинамический потенциал – ΔG_x металлоида X, общего для солевой смеси, может быть выражен формулой $-\Delta G_o + RT \cdot \ln a_x$, где a_x – термодинамическая активность общего металлоида в солевой смеси. Это эквивалентно смещению уровня Ферми ϵ_f в запрещенной зоне ионного соединения, то есть варьируя этим параметром в запрещенной зоне шириной E_g , получаем электрохимическое окно для гальванического выделения того или иного компонента из солевого расплава.

Таким образом, при использовании расплавленных солей в пирохимических технологиях требуется тонкое регулирования редокс-потенциала соответствующих компонентов солевых расплавов. При этом слабое различие переходов $M^{(n+1)+} \leftrightarrow M^{n+}$ в расплавленных солях может привести к заметному изменению энергии разрешенных состояний электронов в солевом расплаве около электродов ввиду их сильной поляризации. При этом нулевое положение уровня Ферми (как электронного идентификатора REdOx-потенциала) в электрохимическом окне обусловлено отсутствием на нем разрешенных электронных состояний.

При растворении в солевом расплаве ГЦМ одноименных галогенидов других металлов, в электрохимическом окне появляются разрешенные энергетические состояния электронов, обусловленные присутствием в расплаве энергетических уровней электронов ионов растворенного металла. Это

приводит к определенному смещению уровня Ферми внутри электрохимического окна и свидетельствует о высокой чувствительности уровня Ферми, ε_F , к вариации RedOx-потенциала, присутствующих в расплавах-растворителях солей, поскольку его заметному смещению в запрещенной зоне шириной E_g , требуется незначительное изменение компонентного состава соли ($\pm\Delta k_i \ll 1$). Таким образом, в электрохимическом окне мы получаем неширокую полосу электронных уровней ответственных за выделение, растворенных в расплавленной соли катионов металла.

При нахождении в расплавленной соли твердого электрода уровень Ферми ε_F достигает дна зоны проводимости около катода, и электроны из него свободно пересекают двойной слой и восстанавливают катионы в жидкой соли до нейтральных атомов металла, пересыщая раствор металлической компонентой; последняя может осаждаться как на катоде, так и формировать коллоидные частицы металла в расплаве.

Известно, что в расплавах ГЦМ коэффициент поглощения света экспоненциально спадает при энергиях кванта, меньших некоторой величины E_g , называемой оптической запрещенной зоной. Тогда для классического О-В потенциала общего вида $E_e - E_h \leq E_g$, электрохимическая ширина запрещенной зоны всегда меньше оптической на величину $2\Delta E < E_g$, и процесс электрохимического выделения компонентов металлов растворенных солей в определенной степени будет определяться физико-химическими свойствами базовых солевых расплавов.

Таким образом, исследования электронной структуры солевых расплавов, позволяет разработать способ управления их компонентным составом в различных производственных процессах.