

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГЦМ ПО ЭНЕРГИИ ПОЛОС ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

© В. С. Наумов, 2013

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

Существующие экспериментальные методы определения потенциалов разложения расплавленных систем, основанные на изучении электродных процессов с использованием индифферентных электродов, грешат рядом недостатков. Например, при использовании угольных электродов, выделяющиеся на их поверхности продукты разложения обладают высокой реакционной способностью. Величина э.д.с. поляризации в приэлектродном слое при этом, как правило, не поддается учету, но существенно влияет на результаты измерений. Кроме того, применение электрохимических методов определения потенциалов разложения, совершенно невозможно для смесей расплавленных электролитов.

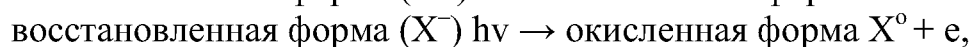
Определение теоретического значения напряжения разложения ( $E_{н.р.}$ ) галогенидов щелочных металлов (ГЦМ) из неэлектрохимических данных, может быть проведено, например, по известному термодинамическому уравнению.

$$E_{н.р.} = -\Delta G/nF \quad (1)$$

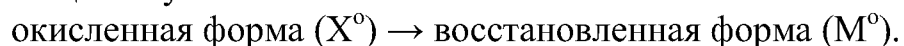
Однако возможности корректного расчета потенциалов разложения даже для простейших галоидных солей не всегда реализуется.

В работе приведены данные о длинноволновых краях фундаментального поглощения расплавов ГЦМ, и на их основе проведено определение напряжения разложения солей индивидуального состава и бинарных смесей с ГЦМ общим анионом.

Поскольку расплавы индивидуальных ГЦМ, как и кристаллы этих солей, прозрачны для света в видимой и ближней ИК-части спектра, можно утверждать, что внутри запрещенной зоны расплава отсутствуют промежуточные электронные уровни. В этом случае поглощение, относящееся к переходам зона-зона, обусловлено возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости, а на спектральной кривой оно регистрируется резкой границей фундаментального края поглощения с пологим «хвостом» коэффициента поглощения, простирающимся в ИК-область. В такой расплавленной системе существует равновесное состояние, с протеканием взаимно противоположных процессов окисления-восстановления:



или в общем случае:



Однако практическая реализация таких металл-галлоидных гальванических элементов затруднена, так как протекающие в них реакции термодинамически обратимы, хотя напряжение «ячейки» при ее превращении может достигать значения:

$$E_0 = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{E_g}{n \cdot 23,06} \quad (2)$$

где  $F = 23,06$  ккал/в·г-эquiv. Энергия, равная 23,06 ккал/в·г-эquiv соответствует одному электронвольту на каждый участвующий в реакции электрон.

С повышением температуры (при переходе от кристалла к расплаву), наряду с увеличением неупорядоченности ионной структуры заселенность энергетических уровней относительно основного энергетического состояния происходит в соответствии с классическим распределением Больцмана и в запрещенной зоне образуются «хвосты» плотности состояний, размывающие границы зон. В этом случае край фундаментального оптического поглощения имеет такой же экспоненциальный спад в длинноволновой области спектра.

Аналогичная экспоненциальная зависимость характерна для распределения частиц в приэлектродном слое. При подаче на электроды возрастающего напряжения в приэлектродном слое в первую очередь разряжаются электроны с наивысших энергетических уровней валентной зоны анионных частиц ( $X^-$ ) на низшие свободные уровни зоны проводимости катионов ( $M^+$ ), а с увеличением напряжения в электродную реакцию включаются электроны с более низких энергетических уровней валентной зоны на свободные уровни зоны проводимости катионов щелочных металлов в прикатодном слое. При некотором равновесном потенциале  $V_0$ , достаточном для разряда ионов в процессе участвуют все электроны, обладающие соответствующей энергией, на кривой I–V.

Наличие крутого и экспоненциального участков на поляризационной кривой I–V и ее оптического аналога указывает на одну и ту же природу переноса электрона между частицами солевого расплава при наложении внешнего поля.

Компьютерная обработка экспериментальных кривых подтвердила, что эти зависимости хорошо передаются полуэмпирическими формулами общего вида:

$$A(h\nu) = A_0(-\gamma) \exp\left(-\beta \frac{B - D_{go}}{kT}\right).$$

Для показателя оптического поглощения, эта зависимость будет описываться уравнением

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(-\gamma) \exp\left(-\beta \frac{h\nu - E_{go}}{kT}\right),$$

где  $\alpha$  и  $E_{go}$  – эмпирические константы, определяемые для кристаллов ГЦМ при температуре нуль Кельвина и толщине поглощающего слоя в несколько атомных слоев;  $T$  – температура регистрации спектра расплава;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для тока поляризации  $I(U)$  подобная формула будет иметь вид:

$$I(V) = I_0(-\gamma) \exp\left(-\beta \frac{E_{н.р.} - E_{н.р.}^0}{kT}\right),$$

где  $E_{н.р.}$  и  $E_{н.р.}^0$  – напряжение разложения солевого расплава и кристалла с учетом поляризации ионов. Значения коэффициентов в формулах равны  $\gamma = (4 + 2)$ ;  $\beta = 4$ . Переменное значение первого коэффициента обусловлено изменением наклона кривых при переходе от расплава LiCl к CsI.

По уравнениям (1) и (2) и данным ЭСП были рассчитаны величины  $E_{н.р.}$  индивидуальных расплавов ГЦМ (табл. 1).

Заниженные значения напряжения разложения солевых расплавов, найденные при измерении э.д.с. можно объяснить частичной поляризацией ионов в приэлектродном слое. Отсутствие такого эффекта в спектроскопических измерениях приводит к более высоким величинам напряжения разложения. Применение данного метода позволяет достаточно корректно оценить эту величину не только для расплавов ГЦМ индивидуального состава, но и для бинарных смесей этих солей с общим анионом.

Такой подход позволяет не только определить с высокой точностью напряжение разложения индивидуальных расплавов и их бинарных смесей, но и проследить связь между оптическими, термодинамическими и электрохимическими параметрами расплавов ГЦМ. Использование зонных представлений позволяет объяснить величину остаточного тока на поляризационной кривой I–V.

Таблица 1

Напряжения разложения ГЦМ, вычисленные по энергии полос края поглощения

Соль	Длинноволновой край полосы поглощения, нм	Температура солевого расплава, К	Напряжение разложения ГЦМ, В	
			Наши данные	Делимарский, Марков, 973 К
LiCl	255	923	4,85	3,41
NaCl	280	1123	4,42	3,39
KCl	282	1123	4,39	3,53
RbCl	283	1123	4,38	3,62
CsCl	284	1123	4,36	3,68
LiBr	300	840	4,12	3,03
NaBr	361	1173	3,43	2,98
KBr	333	1013	3,72	3,16
RbBr	370	1043	3,35	2,73
CsBr	346	929	3,58	–
LiI	345	939	3,59	2,56
NaI	348	1053	3,56	2,42
KI	352	973	3,52	2,59
RbI	354	923	3,50	2,25
CsI	356	914	3,48	2,40