

УДК 541.133.138.3.

ПРИРОДА ПРОВОДИМОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ

А. В. Городыский, Н. Д. Иванова, А. Е. Алексенко

При электровосстановлении переходных металлов из водных растворов при определенных условиях [1, 2] на катоде происходит образование нестехиометрических соединений, которые являются сложными системами, состоящими из металлов в нулевой валентности и оксидно-гидроксидных соединений их низших валентностей. Аналогичный состав имеют соединения, образующиеся при неполном электровосстановлении ионов никеля [3]. При обсуждении механизма процесса электроосаждения никеля авторы работы [4] также приходят к заключению о наличии на поверхности катода твердой фазы, чему способствует образование $NiOH^+$ в приэлектродном слое.

При изучении процесса электроосаждения рыхлых катодных осадков, в том числе черного никеля, установлено наличие примеси — фазы $Ni(OH)_2$ [5], которая может восстанавливаться до металлического никеля атомарным водородом, выделяющимся в процессе электролиза [6].

Продукты неполного восстановления рассматриваются нами в качестве модели катодной пленки — бифункциональной электрохимической системы, в которой электролиз осуществляется на границе пленка — электролит, а также катод — пленка [1]. Необходимость моделирования катодной пленки обусловлена невозможностью непосредственного определения ее состава, структуры и свойств. Наличие у продуктов неполного восстановления ионной и электронной проводимости является одним из важнейших факторов, подтверждающих их адекватность катодной пленке.

Цель данной работы — исследовать проводимость продуктов неполного восстановления никеля.

Для определения типа проводимости обычно используется температурная зависимость электропроводности $\lg \tau - 1/T$. Известно, что для металлов и сплавов, обладающих электронной проводимостью, сопротивление пропорционально температуре, то есть наблюдается отрицательный температурный коэффициент. Для материалов, обладающих ионной проводимостью, наоборот, характерно повышение электропроводности с ростом температуры — положительный температурный коэффициент. Нами исследована проводимость продуктов неполного восстановления никеля — черного никеля, общее содержание никеля в котором составляло 91—92 %, а металлического — 78—80 %, остальное — O_2 , OH^- -группа и H_2O [2]. Осадок (в виде мелкодисперсного порошка) отделяли от катода, тщательно промывали, высушивали на воздухе и прессовали в таблетки при давлении 4 т/см² и выдержке в течение 15 мин. Размер таблетки: 1,8×0,45×0,08 см.

Электропроводность измеряли с помощью моста переменного тока Р-5021 в широком диапазоне частот — 7—20 кГц. Образцы нагревали в воздушном термостате ($\pm 1^\circ$) в диапазоне 20—200°. При более высоких температурах исследования не проводили во избежание существенных изменений в структуре образцов. Контакт образца с платиновыми электродами осуществлялся механическим прижимом в специальном устройстве.

Количественную оценку долей ионной и электронной составляющих проводимости осуществляли на основании вольт-амперной зависимости [7] на таблетках тех же размеров, что и в измерениях на переменном токе. Напряжение составляло 1 В, что не превышало напряжения разложения. Использовали запирающие ионную составляющую платиновые контакты. В этом случае начальный участок вольт-амперной зависимости обуславливается электронной проводимостью. При увеличении напряжения угол наклона вольт-амперной кривой изменялся в результате влияния ионной составляющей. Отношение тангенсов углов наклона двух участков вольт-амперной характеристики

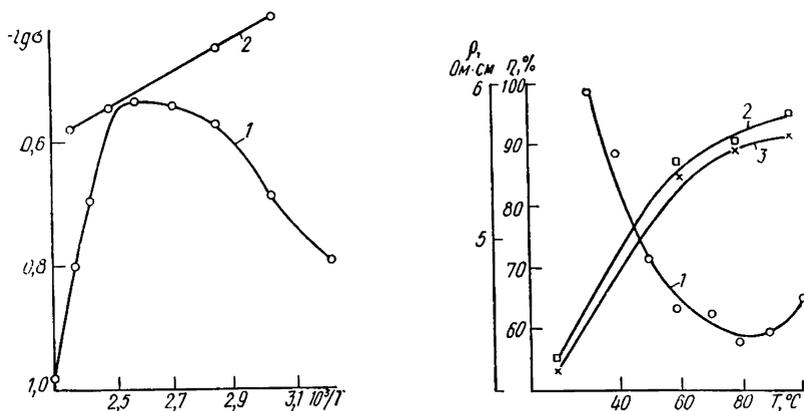


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности продуктов неполного восстановления ионов никеля: 1 — исходный образец; 2 — термообработанный при 160°.

Рис. 2. Зависимость сопротивления продуктов неполного восстановления (1) и выхода металла по току от температуры (2, 3): 2 — электролит, содержащий фтор-ион; 3 — сульфатный электролит.

соответствует отношению доли электронной проводимости к суммарной.

Из рис. 1 следует, что повышение температуры до 100—120° приводит к увеличению проводимости (наблюдается положительный температурный коэффициент, характерный для веществ с ионной проводимостью). Дальнейший рост температуры вызывает изменение характера проводимости: на кривой $\lg \sigma - 1/T$ появляется излом и проводимость системы уменьшается, как и в случае проводников с электронной проводимостью. Изменение характера температурной зависимости электропроводности обусловлено структурными изменениями исследуемого объекта вследствие его нагрева, связанными с удалением кристаллизационной воды и OH-группы. Это подтверждается данными термогравиметрического анализа: при температуре $\sim 100^\circ$ происходит удаление H_2O , а при температуре выше 140° — удаление OH-группы. Температурная зависимость $\lg \tau - 1/T$ предварительно термообработанного образца при 160° имеет вид прямой линии с отрицательным температурным коэффициентом, характерным для материалов, обладающих электронной проводимостью. Это дает основание предположить, что ионная проводимость обусловлена наличием OH-группы. Ионная проводимость по OH-группе отмечалась в работе [8].

По стационарным значениям тока и напряжений была построена вольт-амперная характеристика, состоящая из двух участков, отношение тангенсов углов которых дает процентное значение электронной проводимости, равное в нашем случае $\sim 92\%$, то есть доля ионной проводимости составляет $\sim 8\%$. Таким образом, данные, полученные с помощью методов определения электропроводности на постоянном и переменном токе, свидетельствуют о наличии смешанной проводимости системы — преимущественно электронной.

При сопоставлении температурных зависимостей выхода никеля по току, осаждаемого из обычных электролитов [9], и удельного сопротивления продуктов неполного восстановления ионов никеля — мо-

дели пленки видно, что с уменьшением сопротивления системы выход металла по току увеличивается (рис. 2). Это дает основание утверждать, что технологические параметры электролиза обусловлены физико-химическими свойствами катодной пленки, аналогичной по своему составу и свойствам продуктам неполного восстановления никеля.

Располагая информацией о физических свойствах системы, в частности температурной зависимостью ее сопротивления (электропроводности), можно определить целесообразность осуществления высокотемпературного электролиза водных растворов. В результате исследований установлено, что продукты неполного восстановления никеля (черный никель) обладают смешанной проводимостью, в основном электронной. Физико-химические свойства пленки определяют технологические параметры электролиза, что свидетельствует о возможности моделирования катодной пленки.

1. *Городыцкий А. В., Иванова Н. Д., Кладницкая К. Б.* Реализация бифункциональной электродной системы при электровосстановлении переходных металлов.— В кн.: Электродные процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов. Киев : Наук. думка, 1980, с. 3—10.
2. *Иванова Н. Д.* Восстановление переходных металлов из фторсодержащих электролитов.— Укр. хим. журн., 1978, 28, № 3, с. 252—256.
3. *Городыцкий А. В., Иванова Н. Д., Алексенко А. Е.* Состав и структура продуктов неполного электровосстановления никеля.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 6, с. 658—659.
4. *Le Gorres Bernard.* Mechanisme de depot cathodique du nickel.— In: These doct. Univ. Sci. et med. Grenoble, 1972, p. 36—39.
5. *Чалый В. П.* О закономерностях при выделении рыхлых катодных осадков металлов.— В кн.: Тр. IV совещ. по электрохимии АН СССР. М., 1959, с. 517—519.
6. *Матулис Ю. Ю., Валентелис Л. Ю.* О механизме катодных процессов, происходящих при электроосаждении никеля.— Тр. АН ЛитССР, 1(24), 1961, с. 155—157.
7. *Алексеева З. М., Цивилева И. М.* Соотношение электронной и ионной проводимости в пираргите.— Укр. физ. журн., 1977, 22, № 8, с. 1382—1384.
8. *Takahashi T., Tanase S., Yamamoto O.* Electrical conductivity of some hydroxyapatites.— Electrochim. acta, 1978, 23, N 4, p. 369—373.
9. *Прикладная электрохимия* / А. Ф. Алабышев, П. М. Вячеславов, А. А. Гальнбек и др.— Л.: Химия, 1974.— 536 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
30 июня 1982 г.

УДК 678.026.37:546.54—383

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Т. А. Жаринова, О. И. Поддубная, Н. Ф. Фалендыш

Изучение электрических свойств углеводородных дисперсных систем показало [1], что одним из важнейших факторов, определяющих поведение дисперсий, является химическая природа их поверхности. Поэтому исследование взаимосвязи свойств поверхности дисперсной фазы с поведением их в электрическом поле весьма важно для выяснения механизма процесса электроосаждения в неводной среде.

В данной работе изучено влияние свойств поверхности дисперсной фазы на процесс электроосаждения в углеводородной среде в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве дисперсной фазы были использованы аэросил с удельной поверхностью $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ и модифицированный аэросил (бутоксиаэросил и аминоэтоксиаэросил). Каждый второй атом кремния на поверхности бутоксиаэросила несет бутоксигруппу (до 0,5 ммоль групп $-\text{OC}_4\text{H}_9/\text{г SiO}_2$) [2]. Количество аминоэтоксигрупп на поверхности аминоэтоксиаэросила варьировалось от 0,32 до 0,82 ммоль групп $-\text{OC}_2\text{NH}_2/\text{г SiO}_2$ [3].