

15. Андрійко А. А., Чернов Р. В. К теории хронопотенциометрии многоэлектронных электрохимических реакций.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 12, с. 1257—1264.
16. Делимарский Ю. К., Андрійко А. А., Чернов Р. В. Электрохимическое поведение германия (IV) в расплавленных фторидах.— Там же, 1981, 47, № 8, с. 787—794.
17. Fischer O., Dračka O. Studium der Reaktionskinetik von Electrodenvorgängen mit Hilfe der Elektrolyse bei Konstanten ström. I. Studium des Dismutation der Ionen des fünfwertigen Urans.— Collect. Czech. Chem. Commun., 1959, 24, N 11, S. 3046—3056.
18. Антипин П. Ф., Иванова Л. И. Образование карбида кремния при электролизе криолитглиноземных расплавов.— Докл. АН СССР, 1950, 70, № 2, с. 283—284.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила  
9.06.82

УДК 541.13

## МОДЕЛЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ДЛЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. В. Панов, Ю. К. Делимарский

Наиболее спорным [1] в известных теориях двойного электрического слоя (ДЭС) в расплавах галогенидов щелочных металлов ( $Me_{щ}Г$ ) является теоретическое обоснование зависимости дифференциальной емкости  $C$  идеально поляризуемого электрода от его потенциала  $\varphi$ . В частности, остаются недостаточно обоснованными параболический характер изменения  $C$  с  $\varphi$  по обе стороны от потенциала  $\varphi_m$  минимальной емкости  $C_m$ , природа  $C_m$ , наблюдавшееся для некоторых металлов совпадение  $\varphi_m$  с потенциалом нулевого заряда (ПНЗ). В данной работе обсуждается модель ДЭС для  $Me_{щ}Г$ , с помощью которой с других позиций, по сравнению с известными [1], делается попытка объяснить эти экспериментальные факты. При построении модели сделан ряд допущений. Так, поверхностный слой расплава принят подобным по строению и свойствам кристаллу соответствующего  $Me_{щ}Г$ , но с существенно более дефектной структурой. Характерные параметры этой структуры — координационное число  $n$ , молярный объем  $V$ , энергия  $E$  решетки — принимаются такими же, как для объема расплава. Отличие от последнего заключается в том, что носителями заряда в ДЭС являются тепловые дефекты — катионные и анионные вакансии. Они как бы растворены в кристаллической решетке ДЭС. Тогда, согласно [2], концентрация их в ДЭС должна быть равна

$$x = \exp(-G/2kT) = \exp(S/2k) \exp(-H/2kT), \quad (1)$$

где  $G$  — изобарно-изотермический потенциал;  $H$  — энтальпия;  $S$  — энтропия образования пар Шоттки в ДЭС. Поскольку «раствор» дефектов по понятным соображениям не может быть концентрированным, то мы далее для определения толщины ДЭС  $x^{-1}$  и его емкости  $C$  пользуемся теорией для разбавленных электролитов. Применимость ее к «растворам» дефектов в ионных кристаллах физически обоснована [2]. Согласно теории, величины  $x$  и  $C$  определяются так [1]:

$$x = (8\pi q_*^2 N_A / \epsilon_0 kTV)^{1/2} \exp(-G/4kT), \quad (2)$$

$$C = \frac{\epsilon_0 x}{4\pi} ch(\varphi_s e / 2kT), \quad (3)$$

где  $q_*$  — эффективный заряд (например, для  $NaCl$   $q_* = 0,74 e$ ,  $e$  — заряд электрона);  $N_A$  — число Авогадро;  $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость;  $\varphi_s$  — потенциал поверхности металла, отсчитанный от ПНЗ. Основную трудность в вычислении  $x$ ,  $x$  и  $C$  представляет оценка

величин  $H$  и  $\epsilon_0$ . В выполненных ниже вычислениях мы исходили из значений  $H'$  для кристалла  $\text{Me}_{\text{щ}}\Gamma$ , введя поправки на изменение этих величин из-за существенной концентрации дефектов в кристалле ДЭС. Смысл этих поправок состоит в том, что в ДЭС величина  $H$  уменьшается по сравнению с известной для кристалла на величину  $(E_{\text{к}} - E_{\text{р}})/2$ , то есть пропорционально изменению структурных параметров. Причем величина  $E_{\text{р}}$  в первом приближении равна

$$E_{\text{р}} = E_{\text{к}} \cdot \left( \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{р}}} \right)^{1/3} \cdot \frac{n_{\text{р}}}{n_{\text{к}}}, \quad (4)$$

где индексы «к» и «р» обозначают соответственно параметры для кристалла и расплава. При определении  $\kappa$  трудно обосновать использование в (2) квадрата показателя преломления  $\nu^2$  вместо  $\epsilon_0$ . Опытные данные для кристаллов  $\text{Me}_{\text{щ}}\Gamma$  [3] свидетельствуют как раз о том, что для всех  $\text{Me}_{\text{щ}}\Gamma$   $\epsilon_{\infty} > \nu^2$  ( $\epsilon_{\infty}$  это  $\epsilon$  при  $\omega \rightarrow \infty$ ) и имеет место существенная дисперсия  $\epsilon$ . Следовательно, для условий измерения  $C$  следует брать значения  $\epsilon_0$ . Последнюю вычисляли по модифицированной формуле Борна [3] со значениями частоты  $\omega_{\text{от}}$  колебаний ионов в существенно дефектной решетке. Величину  $\omega_{\text{от}}$  находили из опытных значений  $S$  [2]. Результаты вычислений приведены в таблице. В ней даны опытные данные по  $C_m$  из работы [4]. Как видно, отличие их от рассчитанных  $C_m$  лежит в пределах, допустимых для сделанных приближений. Это различие, возможно, было бы меньше при использовании в расчете опытных значений  $E_{\text{р}}$  и  $\epsilon_0$ . Температурная зависимость  $C_m$  также согласуется с опытной и аппроксимируется прямой  $\ln C_m - 1/T$  с наклоном  $G/4k$ . Зависимость  $C$ ,  $\phi$  по (3) совпадает с экспериментальной при  $\phi_s = a\phi$  (где  $a = 0,2 - 0,3$  для системы стеклоуглерод/NaCl). Как показывает анализ опытных данных (см., например, [5, 6]) величина  $a$  в значительной степени определяется природой материала электрода. Наименьшие  $a$  получены в случае низкоплавких металлов (Pb, Sb) и углей, наибольшие — для тугоплавких металлов (Ti, W, Mo). Величина  $a$  увеличивается с ростом  $T$ , что, по-видимому, связано с эмиссионными характеристиками материала электрода. Такие факторы, как высокие  $T$  опыта, присутствие следов окислов  $\text{Me}_{\text{щ}}$  на поверхности электрода, поле «пятен» на последней, снижение работы выхода электрона из металла в расплав, способствует увеличению концентрации тепловых электронов над поверхностью электрода. Время релаксации электронного облака по порядку величины равно  $10^{-14}$  с и значительно меньше времени дебаевской релаксации для рассматриваемого случая. Это означает, что экранировка запаздывает за движением электронов. Последнее может привести к трем эффектам: изменению заряда и

#### Вычисленные характеристики двойного слоя для расплава хлорида натрия\*

Параметр	Температура, °C					
	800	820	840	860	880	900
$V_{\text{р}}, \text{см}^3$	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	38,9
$E_{\text{р}}, \text{эВ}$	5,83	5,81	5,80	5,78	5,77	5,76
$H, \text{эВ}$	1,74	1,73	1,72	1,71	1,70	1,70
$C_v \cdot 10^{20}, \text{см}^{-3}$	1,2	1,5	1,8	2,2	2,6	3,1
$\epsilon_0$	55,2	55,0	54,7	54,3	54,0	53,6
$\kappa^{-1} \cdot 10^7, \text{см}$	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,94
$C_m^{**}, \text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$\frac{33,0}{39}$	$\frac{36,7}{43}$	$\frac{39,9}{46}$	$\frac{43,3}{49}$	$\frac{46,9}{53}$	$\frac{50,4}{58}$

\* При расчете использованы:  $n_{\text{р}} = 4,7$ ;  $n_{\text{к}} = 6$ ;  $S = 9 k$ ;  $E_{\text{к}} = 8,02$  эВ;  $H' = 2,83$  эВ,  $\omega_{\text{от}} = 1,19 \cdot 10^{13} \text{с}^{-1}$ ;  $\epsilon_{\infty} = 5,6$ ;  $V_{\text{к}} = 30 \text{см}^3$ ; \*\* в знаменателе — опытные данные из [4].

эквивалентной схемы ДЭС при ПНЗ, компенсации части заряда вакансий и, следовательно, более плавной, чем по (3), зависимости  $C$  от  $\varphi$ , асимметрии ветвей параболы  $C$ ,  $\varphi$ . Все эти эффекты наблюдались для расплавов  $Me_{цГ}$ .

1. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда.— М.: Наука, 1979.— 258 с.
2. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты.— М.: Наука, 1977.— 153 с.
3. Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев.— М.; Л.: Энергия, 1965.— 344 с.
4. Букун Н. Г., Укше Е. А. Электростатическая адсорбция ионов и строение двойного электрического слоя в бинарных солевых расплавах.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л.: Химия, 1968, с. 214—223.
5. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. Нулевые точки металлов в расплавленных солях.— Электрохимия, 1969, 5, № 2, с. 145—150.
6. Электрический двойной слой в расплавах галогенидов / Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис, А. Н. Фрумкин. В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.: Мир, 1965, с. 239—245.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
01.02.83

УДК 621.791.4:516.621:546,766+516,161

## ПАССИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ХРОМОВОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

А. М. Щербаков

Растворы хромовой кислоты с добавками HF могут быть использованы для травления алюминия. По результатам исследования [1], растворение алюминия, активируемое добавками HF, полностью прекращается после образования на поверхности металла пассивной оксидной пленки. Очевидно, при разработке оптимального состава хромовокислого раствора для травления необходимо сочетание большой скорости растворения в течение длительного времени и предельного количества растворенного алюминия до установления пассивного состояния. Чтобы понять механизм растворения алюминия в хромовой кислоте, необходимо не только определить суммарную скорость окислительно-восстановительного процесса, но и знать особенности влияния концентраций  $CrO_3$  и HF отдельно на окислительный процесс (ионизацию алюминия) и неполное восстановление хромовой кислоты на пассивирующейся поверхности алюминия.

В данной работе определена скорость растворения при длительном пребывании образцов из алюминиевой фольги марки А 995 в растворах с постоянным содержанием HF (0,3 моль/л) и изменяющейся концентрацией  $CrO_3$  — от 1 до 4 моль/л. Во всех хромовокислых растворах проведены потенциостатические исследования на алюминиевом электроде, представляющем собой торец проволоки диаметром 2 мм, изолированной полиэтиленовой трубочкой. Поляризационные кривые после фиксации стационарного потенциала ( $\varphi_i=0$ ) снимали при ступенчатом изменении потенциала отдельно в катодном и анодном направлении на потенциостате П-5827 до установления постоянного значения тока. Электродные потенциалы измерены относительно каломельного электрода сравнения и на кривых потенциал — время представлены после пересчета на водородную шкалу.

Изменение концентрации  $CrO_3$  оказывает незначительное влияние на первоначальную скорость растворения алюминия  $v_p$  (таблица, опыты 6—10). Снижение ее при увеличении концентрации  $CrO_3$  можно объяснить пассивирующим воздействием анионов Cr(VI) на поверхность алюминия. При растворении алюминия такая закономерность