

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ТУБАНДТА В НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛАХ

А. А. КАБАНОВ, В. В. КАРСАКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

1. Введение

В работах [1, 2] нами показана целесообразность определения вклада отдельных типов носителей заряда в общую электропроводность при раскрытии механизма твердофазных реакций, внесены некоторые методические изменения в метод Тубандта и приведены экспериментальные результаты по ряду ионных соединений. В настоящей работе с целью дальнейшего улучшения методики и расширения пределов измерения нами проведена оценка экспериментальных возможностей метода Тубандта по сопротивлению образцов, разработана схема стабилизатора тока на оптимальные пределы метода и определены числа переноса в четырех препаратах.

2. Оптимальные пределы метода Тубандта по сопротивлению образцов

Сомнения в природе электропроводности (преобладание электронов или ионов) в твердых ионных соединениях возникают обычно для материалов, имеющих при комнатной температуре сопротивление примерно от 10^5 ом·см и выше. Поэтому первостепенное практическое значение имеет оценка оптимального верхнего предела метода Тубандта по сопротивлению образцов. Из законов электролиза [3] путем несложных преобразований можно получить соотношение

$$R = \frac{0,0374 \cdot U \tau A}{Zm}, \quad (1)$$

где: R — сопротивление образца, ом;

U — напряжение на образце, в;

τ — время электролиза, часы;

A — атомный вес иона, доминирующего в электропроводности;

Z — валентность иона;

m — масса перенесенного к электроду вещества.

Образец в простейшем случае состоит из трех одинаковых прессованных таблеток [1, 2].

Предварительными опытами найдено, что наиболее удобными в экспериментах являются образцы в форме таблеток диаметром 20 мм и толщиной 2 мм с учетом прочности, хорошего контакта, экономии материала и ликвидации краевых эффектов, связанных с использованием высоких напряжений. За оптимальную напряженность следует принять 1 кВ/см из анализа известных опытов по числам переноса [2, 4].

Повышение напряженности увеличивает вероятность пробоя образцов, их слипания, эмиссии электронов из материала электродов и, по-видимому, способствует дендритообразованию в материалах с катионной проводимостью. За оптимальное время электролиза следует принять 20 часов. С увеличением времени повышается опасность слипания образцов и увеличивается испарение массы с поверхности образца. Минимальное изменение веса, которое можно надежно зарегистрировать аналитическими весами, равняется 10^{-4} г. Подставляя в формулу (1) оптимальные параметры электролиза и, учитывая, что при отступлении числа переноса доминирующего иона от единицы предел по сопротивлению снижается, получим:

$$R_{\max} = 4,5 \cdot 10^7 \frac{A \cdot t}{Z}. \quad (2)$$

Здесь t — число переноса доминирующего в электропроводности иона, R_{\max} — сопротивление образца. Катионная и катионно-электронная электропроводность являются наиболее распространенным случаем электропроводности для твердых ионных соединений [4]. Учитывая это, величину оптимального сопротивления при различных числах переноса катиона (t_+) можно пояснить на примере солей цезия.

$$\text{При } t_+ = 1 \quad R_{\max} = 6 \cdot 10^9 \text{ ом}$$

$$\text{При } t_+ = 0,01 \quad R_{\max} = 6 \cdot 10^7 \text{ ом}$$

Методом Тубандта можно в лучшем случае определять число переноса ионов с точностью до 1% ($t_+ \geq 0,01$) [4].

Таким образом, при измерении чисел переноса методом Тубандта необходим стабилизатор тока на

$$I_{\min} = 10^{-6} \text{ а.}$$

3. Методика эксперимента, аппаратура

Схема измерения приведена на рис. 1. Образец 1 состоял из трех таблеток I—II—III диаметром 20 мм с одинаковой толщиной порядка 2—3 мм.

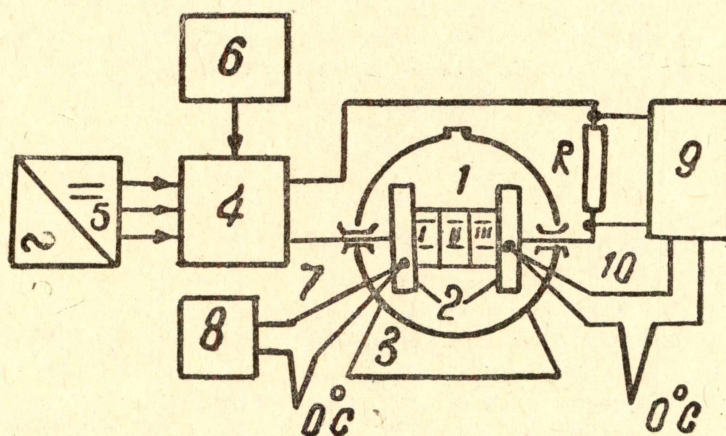


Рис. 1. Схема установки для измерения чисел переноса

Таблетки готовились прессованием при комнатной температуре из тщательно высушенных над P_2O_5 препаратов марки 4/DA под давлением 10 т/см^2 . Перед электролизом вес таблеток стабилизировался при $60\text{--}80^\circ\text{C}$. Образец зажимался между платиновыми пластинками 2

с помощью пружины и латунных электродов. Каркас ячейки изготовлялся из тефлона. Ячейка с образцом помещалась в термостат 3. Рядом с ячейкой располагалась четвертая таблетка, аналогичная первым трем, (между стеклами) для контроля массы, испаряющейся с поверхности образца при электролизе. Точная оценка испарения массы производилась по изменению веса средней (II) таблетки, вес которой не должен изменяться согласно законам электролиза. Для измерения прошедшего через образец заряда использовался стабилизатор тока 4. Заряд определялся интегрированием тока по времени. Стабилизатор тока выбран компенсационного типа, так как подобные стабилизаторы обладают наилучшими характеристиками [5—7].

Разработанная нами схема стабилизатора приведена на рис. 2. Падение напряжения, создаваемое выходным током (ток электролиза) на сопротивлении R_1 и усиленное усилителем промежуточной частоты, сравнивалось с напряжением нормального элемента второго класса ($E_{оп}$). Разностный сигнал модулирует прямоугольное напряжение, которое усиливается и подается на высоковольтный выпрямитель 5. Выпрямленное напряжение питает нагрузку (образец 1). Схема стабилизации тока предварительно длительно тренировалась для ликвидации погрешности за счет старения элементов схемы. Для запуска стабилизатора тока в работу использовался генератор импульсов 6 типа Г-5—15. Проходящий в цепи ток записывался электронным многоточечным самописцем 9 по падению напряжения на образцовом сопротивлении R , которое подбиралось с учетом сопротивления образца 1 и чувствительности самописца (~ 10 мв). Температура образца определялась медь-константановой термопарой 7, помещаемой в латунный электрод и проградуированной с милливольтметром 8 типа М82. Вторая термопара 10 служила для непрерывного контроля температуры с записью на ленте самописца 9. В качестве источников напряжения, необходимых для работы стабилизатора тока, использовались типовые схемы типа УИИ-1 и ВС-12.

Использованный стабилизатор обеспечивал в опытах точность стабилизации тока порядка $10^{-3} \div 10^{-6}$ а не хуже $\pm 2\%$ с колебанием сопротивления нагрузки в пределах одного порядка. Пробные опыты с образцами из $KMnO_4$ толщиной 6 мм при $50^\circ C$ в течение 15—20 часов показали точность стабилизации тока порядка 10^{-6} а $\pm 1\%$. Числа переноса катионов, анионов и электронов оценивались по изменению веса приэлектродных таблеток вместе с электродами. При этом принималось во внимание, что перенос зарядов одновременно катионами, электронами и анионами при напряженности поля ниже 10^4 в/см практически невозможен [8] и сумма чисел переноса катионов (t_+), анионов (t_-) и электронов (t_e) равна единице. Например, число переноса катионов вычисляется как

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} = \frac{m_2}{I \tau k}, \quad (3)$$

где

Q_+ — заряд, перенесенный катионами;

Q — суммарный заряд, прошедший через образец;

m_2 — увеличение веса катода и прилегающей таблетки;

k — электрохимический эквивалент катиона.

Более подробно методика измерений чисел переноса описана нами в работе [2], где вместе с новыми данными для $KMnO_4$ приведены также результаты для CuO и $CuCl$ с известными числами переноса. Суммарная погрешность измерения зависела в основном от точности определения заряда и массы и в среднем составляла $\pm 4\%$.

4. Результаты и их обсуждение

Число переноса определялись у 7 препаратов. Результаты представлены в таблице с приведением основных параметров электролиза.

Т а б л и ц а

| Материал | T , °C | $3R_0$, Мом | τ , час | I , ма | $m_{\text{ср}}$, г | $m_{\text{и}}$, г | $3R_{\text{к}}$, Мом | t_+ , % | t_- , % | t_e , % |
|--------------------------|-------------|-----------------|-----------------|-------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|
| KMnO_4 | 100 | 6 | 8 | 0,3 | 0,00015 | 0,0002 | 1,1 | 4 | 0 | 95,8 |
| RbMnO_4 | 120 | 7 | 10 | 0,5 | 0,00025 | 0,0004 | 1,65 | 1,54 | 0 | 98,46 |
| CsMnO_4 | 128 | 3,14 | 8 | 0,7 | 0,0003 | 0,0004 | 0,80 | 1,07 | 0 | 99,3 |
| K_2MnO_4 | 160 | 1,3 | 12 | 0,73 | 0,0006 | 0,0003 | 0,60 | 5,0 | 0 | 95,0 |

T — температура электролиза;

$3R_0$ — начальное сопротивление образца, составленного из трех одинаковых таблеток;

$3R_{\text{к}}$ — конечное сопротивление образца;

$m_{\text{ср}}$ — усредненное изменение веса приэлектродных таблеток с электродами;

$m_{\text{и}}$ — потеря массы за счет испарения с поверхности образцов (оценивалось по средней таблетке). Для всех материалов величина $m_{\text{и}}$ незначительно отличалась от соответствующего значения у контрольной таблетки.

Результаты, полученные на KMnO_4 , хорошо согласуются с данными, полученными нами ранее [2], в интервале 100—180°C по несколько иной методике (другие электроды, тоньше таблетки, другой стабилизатор тока). Перманганаты калия рублидия и цезия имеют отрицательную термоэ. д. с. [1], что с учетом значений чисел переноса указывает на электронную проводимость. Все три перманганата практически не отличаются по величине электропроводности и энергии активации в интервале 80—160°C [1]. Отсюда можно сделать вывод, что проводимость в них осуществляется перемещением электронов по анионной подрешетке. Подобный вывод сделан авторами работы [9] и для электронной стадии термического разложения KMnO_4 . Манганат калия является, как и MnO_2 , твердым продуктом разложения KMnO_4 . Таким образом, учитывая электрофизические свойства MnO_2 [10], можно сделать вывод, что как сам перманганат калия, так и твердые продукты его разложения являются полупроводниками (с учетом погрешности измерения).

Нами сделана попытка определения чисел переноса также у нитрата калия, перхлората аммония и сульфита серебра, спрессованных при 3—5 т/см². Для первых двух препаратов опыты проводились при 200°C. Для KNO_3 длительность электролиза составляла 7 часов, $3R_0 = 2,8$ мом, $3R_{\text{к}} = 0,5$ мом, $m_{\text{и}} = 0,0003$ г. Стабилизация веса KNO_3 и перхлората аммония проводилась при 100°C. Таблетки, составляющие образец, при токе 1,5 ма слипались между собой за время электролиза. По почернению прикатодной таблетки можно лишь сделать качественный вывод о наличии значительной катионной проводимости. У образцов перхлора-

та аммония, составленных из таблеток диаметром 30 мм, $3R_0 = (1-5)10^8$ ом, числа переноса не удалось оценить даже качественно из-за значительной и трудно поддающейся оценке сублимации препарата. Для сульфита серебра опыты проводились при 120°C при токе порядка 10^{-3} а. Как правило, через 1—2 часа наблюдалось короткое замыкание, что может быть связано лишь с дендритами из атомов серебра и является качественным признаком значительной катионной проводимости. Подтверждением этого может служить также тот факт, что у Ag_2SO_3 не удалось обнаружить термоэдс в интервале 40—130°C.

Выводы

1. Метод Тубандта можно с успехом применять не только для бинарных солей [4], но и для более сложных соединений.
2. Перманганат калия, рубидия и цезия, а также манганат калия следует рассматривать как полупроводники.
3. Нитрат калия и сульфит серебра обладают, очевидно, катионной проводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Трубицын, А. А. Кабанов, В. В. Болдырев, А. К. Маховик. Физ. тв. тела, **6**, 1249, 1964.
2. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, А. К. Маховик. Труды института радиоэлектроники и электронной техники, т. 5, Томск, 1967.
3. С. Глесстон. Введение в электрохимию. М., ИЛ, 1951.
4. Ф. Стоун. Химия тв. состояния, под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., стр. 36, 1961.
5. И. Г. Гольдриер. Стабилизаторы напряжения, Госэнергоиздат, М.—Л., 1957.
6. А. Н. Ветчинкин. Приборы и техника эксперимента, № 3, 1960.
7. Сб. Схемы промышленной электроники, ИЛ, 1959.
8. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков (область слабых полей). М., ГИТЛ, 1949.
9. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев, А. М. Райцимринг, Е. М. Усков. ДАН СССР, № 4, 1966.
10. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, Г. И. Курданов. Труды института радиоэлектроники и электронной техники, т. 5, 1967.