

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДОФАЗНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

В. С. АРХИПОВ, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлена научным семинаром органических кафедр ХТФ)

Основой для построения гипотез о механизме процессов восстановления, протекающих в твердой фазе между углеродом и окислами металлов, служат данные по динамике выхода CO и CO_2 , изменению состава восстанавливаемого окисла, результаты термогравиметрического анализа и другие показатели, характеризующие суммарный результат множества элементарных реакций, протекающих между расположенными в непосредственной близости друг от друга частицами окисла и углерода. При этом лишь косвенно можно судить о процессах обмена между поверхностями реагирующих частиц. Между тем, именно эти процессы определяют ход восстановления.

Экспериментально и теоретически показано, что массообмен между реагирующими частицами протекает в основном через газовую фазу [1].

Таким образом, реагирующая смесь может быть представлена как система, состоящая из множества элементарных электрохимических ячеек, помещенных в своеобразный газовый электролит или в низкотемпературную плазму, если использовать термины физики. Правомочность такого представления вытекает из следующих условий, необходимых для электрохимического протекания реакции:

1. Пространственного разделения процессов окисления и восстановления на межфазных границах твердое — газ;
2. Наличия в электрохимической ячейке цепей 1 рода — электронов термоэлектронной эмиссии — и цепей 2 рода — низкотемпературной плазмы.

Поскольку скорость самопроизвольного протекания реакции в гальваническом элементе регулируется сопротивлением проводника 1 рода [2], целесообразно рассмотреть, чем определяется перенос электронов в межэлектродном промежутке, заполненном низкотемпературной плазмой. При этом факторы, лимитирующие перенос электронов, будут лимитирующими и для реакции восстановления в целом. Для анализа процесса переноса можно воспользоваться представлениями, разработанными для термоэмиссионных преобразователей тепловой энергии в электрическую (ТЭП) [3].

Количество электронов, переносимое в ТЭП от катода к аноду, связано сложной зависимостью с термоэмиссионной способностью материала эмиттера, расстоянием между электродами и параметрами плазмы.

Плазма в ТЭП имеет небольшую степень ионизации (ниже 1%) и низкую температуру (2000°K). Создается плазма электронными и ионными потоками, идущими с катода. Эмиссионный ток электронов определяется формулой Ричардсона [3]

$$I_R = A \cdot (1-R) T^2 \cdot \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right),$$

где A — постоянная для всех эмиттеров;
 R — коэффициент отражения электронов;
 T — абсолютная температура;
 $e\varphi$ — работа выхода катода;
 k — постоянная Больцмана.

Для определения эмиссионного тока ионов используют формулу Саха-Лэнгмюра [3].

$$I_c = \frac{1/4 nv}{1 + 2 \exp\left[\frac{e(V-\varphi)}{kT}\right]},$$

где n , v , V — плотность, скорость и потенциал ионизации плазмы.

В качестве источника ионов в ТЭП обычно используют щелочные металлы, имеющие низкий потенциал ионизации. Образующиеся положительные ионы компенсируют пространственный заряд электронов, что позволяет получать большие токи. Кроме того, щелочные металлы, адсорбируясь на поверхности катода, снижают работу выхода. При этом в соответствии с формулой Ричардсона возрастает ток эмиссии.

Решение уравнений переноса позволяет получить выражения для тока насыщения в некоторых частных случаях. Для случая недокомпенсированного режима работы ТЭП при условии пренебрежимо малой эмиссии с анода формула имеет вид [3]:

$$I = \frac{\frac{2D}{Lv} \cdot nv}{\sqrt{\left(1 + \frac{4D}{Lv}\right) \cdot \left(1 + \frac{8D}{Lv}\right)}},$$

где, D — коэффициент диффузии электронов;
 L — межэлектронный зазор.

Анализ этой формулы показывает, что зависимость тока от давления плазмы носит экстремальный характер, причем максимум тока насыщения приходится на такое значение давления, при котором в межэлектродном зазоре укладывается одна длина свободного пробега электрона.

Рассматривая углерод как катод, а окисел как анод ТЭП, можно проанализировать влияние температуры, давления и состава газовой фазы на скорость реакции восстановления, как функцию тока. Окисел, в соответствии с работами Елютина [4], может, испаряясь в межэлектродное пространство, играть роль источника ионов для образования плазмы, а также понижать работу выхода катода.

Необходимо учитывать, что взаимодействие окисла и углерода приводит к изменению как химического состава, так и структуры поверхностей, что вносит новые элементы в процессы переноса, усложняющие анализ процесса.

Предложенная модель механизма восстановления позволяет применить хорошо разработанный математический аппарат процессов переноса в ТЭП для установления количественных зависимостей между свойствами поверхности реагирующих веществ, параметрами газовой фазы и скоростью реакции восстановления, протекающей в смеси порошков окисла и углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Механизм и кинетика восстановления металлов. Под ред. А. М. Самарина. «Наука», 1970, стр. 7—15.
2. В. В. Скорчелетти. Теоретическая электрохимия. «Химия», 1969.
3. И. П. Стаханов, А. А. Степанов, В. П. Пащенко, Ю. К. Гуськов. Плазменное термоэмиссионное преобразование энергии. Атомиздат, 1968.
4. Высокотемпературные материалы. Под ред. В. П. Елютина. «Металлургия», 1968.