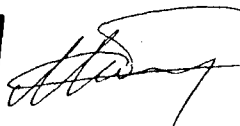


На правах рукописи



Кобелев Михаил Александрович

**ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2007

Работа выполнена в лаборатории межфазных явлений Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
Ткачев Николай Константинович

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
Кононенко Владимир Иванович

доктор химических наук,
Некрасов Валентин Николаевич

Ведущая организация: ГУ Институт металлургии УрО РАН


Защита состоится «25» апреля 2007 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620219, г.Екатеринбург, ГСП-146, ул. С.Ковалевской, 22, ИВТЭ УрО РАН, учёному секретарю Совета Анфиногенову А.И. E-mail: T.Scripova@ihte.uran.ru. Факс: +7 (343) 3745992

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «23» марта 2007 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

 Анфиногенов А.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Солевые расплавы всегда привлекали внимание в силу нескольких важных практических приложений, например получение некоторых металлов путем электролиза. При этом важные задачи, связанные с изучением поверхности в таких несимметричных системах остаются нерешенными, в частности не исследованы структура и характеристики двойного электрического слоя формирующегося вследствие различий в размерах или в валентностях катиона и аниона расплава. Влияние двойного слоя на поверхностное натяжение солевого расплава, свойства капиллярных волн и т.д.

В диссертации рассмотрена задача влияния двойного слоя на характеристики поверхности несимметричной ионной жидкости. Анализируются две наиболее интересные температурные области: а именно, окрестность критической точки и температуры плавления (T_m).

Несмотря на значительный прогресс в понимании природы критического поведения ионных жидкостей (установление типа критичности для симметричной модели, выявление роли ассоциации при анализе фазовой диаграммы) актуальными и нерешенными остаются многие фундаментальные вопросы. В частности, какова роль валентных и размерных различий ионов, флуктуаций плотности заряда при формировании поверхностных характеристик, особенности возникновения двойного слоя на жидкофазных границах раздела и т.д.

Также, влияние двойного слоя на поверхностное натяжение ионного расплава находящегося вблизи температуры плавления не исследовано и существуют лишь две работы (см. *Sluckin T.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. v. 77. № 4. p. 575., Sluckin T.J. ibid. № 6. p. 1029.*), где каких-либо ясных теоретических закономерностей не выявлено.

Однако даже феноменологическая интерпретация экспериментальных данных для солевых расплавов типа галогенидов щелочных металлов (ГЦМ) показывает, что влиянием двойного слоя на поверхностное натяжение пренебрегать нельзя, так как даже для расплавов ГЦМ этот вклад может достигать 25%. Кроме того, без его учета трудно объяснить изменение поверхностного натяжения расплавов при переходе от одной соли к другой.

Таким образом, назрела необходимость теоретического исследования роли двойного слоя, формирующегося на поверхности жидкость-пар несимметричных электролитов, на поверхностное натяжение в зависимости от степени валентных или размерных отличий катиона и аниона. Важно отме-

тить, что и сама структура, и характеристики такого двойного слоя на поверхности солевых расплавов также заслуживают всестороннего изучения.

Цель работы состоит в теоретическом исследовании роли размерных и валентных различий катиона и аниона солевого расплава на формирование структуры и свойств двойного слоя и его вклада в поверхностное натяжение, как в окрестности критической точки, так и вблизи температуры плавления.

Основными задачами работы являются:

1. Описание влияния размерной и валентной асимметрии на строение двойного слоя вблизи критической температуры на примере простейшей модели Дебая-Хюккеля, учитывающей эффекты исключенного объема для центрального иона.
2. Разработка модели двойного слоя на поверхности солевого расплава содержащего ионы разного размера или валентности вблизи температуры плавления.
3. Расчет поверхностного натяжения и электрических характеристик поверхности для солей ГЦМ и ГЦЗМ с помощью развитой модели без подгоночных параметров.

Базовыми моделями и приближениями, которые используются для решения поставленных задач, являются: модель заряженных твердых сфер с произвольными диаметрами и зарядами частиц в дебай-хюккелевском и средне-сферическом приближении (MSA – mean spherical approximation), теория функционала плотности в приближении квадрата градиента.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Показано, что для несимметричного электролита находящегося в окрестности критической точки жидкость-пар при дебай-хюккелевском описании нарушается симметрия стандартного эффективного гамильтониана Гинзбурга-Ландау, и возникает перекрестное слагаемое полевого типа. Появление этого перекрестного слагаемого типа параметр порядка – заряд возможно только в несимметричных электролитах. Получены явные выражения для его зависимости от степени валентной и размерной асимметрии.
2. Проведена феноменологическая интерпретация экспериментальных данных по поверхностному натяжению солевых расплавов ГЦМ.
3. Сформулирована микроскопическая модель поверхности на основе метода функционала плотности (МФП) и MSA приближения

для солевых расплавов, учитывающая различия в размерах и валентностях катиона и аниона.

4. Показано, что учет эффектов градиента плотности заряда в МФП всегда приводит к появлению быстро затухающих осциллирующей плотности заряда вблизи номинальной поверхности.
5. Проведены расчеты и сопоставление с экспериментальными данными по поверхностному натяжению для расплавов ГЦМ и ГЦЗМ без подгоночных параметров.

На защиту выносятся:

1. Результаты анализа пространственно-неоднородного дебай-хюккелевского несимметричного электролита находящегося вблизи критической точки жидкость-пар.
2. Интерпретация экспериментальных данных по поверхностному натяжению солевых расплавов ГЦМ в зависимости от размерных отличий катиона и аниона соли.
3. Модель двойного слоя на поверхности несимметричной соли находящейся вблизи температуры плавления.
4. Результаты расчетов поверхностного натяжения для расплавов ГЦМ и некоторых ГЦЗМ.

Научная и практическая ценность работы заключается в том, что сформулированные методы, приближения и результаты расчетов характеристик двойного слоя и поверхностного натяжения для ионных расплавов могут быть полезны при исследовании других поверхностей несимметричных ионных систем, например, для нитратов, карбонатов, сульфатов и солей, содержащих большие органические ионы.

Личный вклад соискателя

Непосредственное участие соискателя состоит в обсуждении модели, численных расчетах поверхностного натяжения и электрических характеристик, а также в анализе полученных результатов.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих российских и международных конференциях:

- VII International Frumkin Symposium «Basic electrochemistry for science and technology», Moscow, 23-28 October, 2000.
- X Российская конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, 2001, Екатеринбург.

- XII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, 2001, Нальчик.
- XIII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, 2004, Екатеринбург.
- EuChem-2004 Molten Salts Conference, 20-25 June 2004, Piechowice, Poland.
- 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology, Toulouse, 29 August – 2 September 2005
- VIII International Frumkin Symposium «Kinetics of electrode processes», Moscow, 18-22 October 2005.

Публикации

Основное содержание диссертации изложено в 5 статьях в отечественных реферируемых журналах (Электрохимия, Журнал Физической химии, Расплавы).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, приложения и списка использованных источников. Полный объем диссертации составляет 110 страниц. Диссертация содержит 20 рисунков, 4 таблицы. Список использованных источников из 76 наименований занимает 7 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическое значение полученных результатов, приведены сведения об апробации результатов диссертации и публикации.

В первой главе решена задача о поведении пространственно-неоднородного несимметричного дебай-хюккелевского электролита в окрестности критической точки жидкость-пар. Показано, что эта модель приводит к гамильтониану Ландау-Гинзбурга, который в этом случае содержит слагаемое полевого типа.

Первый раздел посвящен особенностям описания систем находящихся вблизи критической точки. Излагаются сведения из теории критических явлений: тип критического поведения, параметр порядка, критические показатели.

Во втором разделе показано, как размерные или валентные различия ионов приводят к нарушению симметрии эффективного гамильтониана Гинзбурга-Ландау, что заключается в появлении дополнительного перекрестного слагаемого типа плотность-заряд (полевого типа). Подобный гамиль-

тониан рассматривался для задачи околоритического поведения разбавленного раствора электролита в работах Набутовского и др. (см. например, *Набутовский В.М., Немов Н.А. // Коллоидный журнал, 1988, Т. L, № 1, с. 48-54.*) Однако, перекрестное слагаемое описывавшее взаимодействие ионов с молекулами растворителя вводилось феноменологическим образом. В нашем случае удалось найти аналитические выражения для коэффициента перед этим слагаемым гамильтониана при размерной и валентной асимметрии. Показано, что дебай-хюккелевская теория дает простую интерпретацию этого слагаемого, а именно, оно отражает различие в среднем электрическом поле ионной атмосферы на катионе и анионе.

Проанализированы условия равновесия пространственно-неоднородного состояния несимметричного электролита, найдено, что эффект двойного слоя состоит в редуцировании длины, характеризующей размытие околоритической поверхности. Получены выражения для параметра порядка, распределения потенциала и плотности заряда в зависимости от пространственной координаты для плоской границы раздела.

В третьем разделе представлены результаты расчета критических параметров, уравнения состояния для несимметричной ионной жидкости в рамках теории Дебая-Хюккеля. В таблице 1 приводятся значения критических параметров как для случая валентной (параметр, описывающий различия в валентностях определен следующим образом $\delta_v = \frac{Z_+ + Z_-}{Z_+ - Z_-}$, Z_+ и Z_- валентности катиона и аниона соответственно), так и для размерной асимметрии (в этом случае параметр, описывающий различия в размерах имеет вид $\delta_s = \frac{a_- - a_+}{a_+}$, a_- и a_+ диаметры катиона и аниона соответственно).

Таблица 1. Критические параметры: приведенная температура T_c^* , плотность ρ_c^* и давление p_c^* для дебай-хюккелевского несимметричного электролита.

	$T_c^* = \frac{\epsilon a k_B T_c}{e^2}$	$\rho_c^* = \rho_c a^3$	$p_c^* \equiv \frac{a^3 p_c}{k_B T_c}$
валентности	$\frac{1}{16} (1 - \delta_v^2)$	$\frac{1}{64\pi}$	$\frac{16 \ln 2 - 11}{64\pi}$
размеры	$\frac{1}{16} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_s\right)$	$\frac{1}{64\pi} \left(1 - \frac{3}{2} \delta_s\right)$	$\frac{16 \ln 2 - 11}{64\pi} \left(1 - \frac{3}{2} \delta_s\right)$

Видно, что в случае, когда катион и анион имеют различающиеся размерами, все критические параметры уменьшаются с ростом асимметрии, тогда как в валентном случае меняется только критическая температура.

В четвертом разделе рассчитываются основные характеристики поверхности для несимметричного дебай-хюккелевского электролита. На рисунке 1 представлена зависимость приведенного поверхностного натяжения $\tilde{\sigma} = \frac{\epsilon a^3 \sigma}{e^2}$

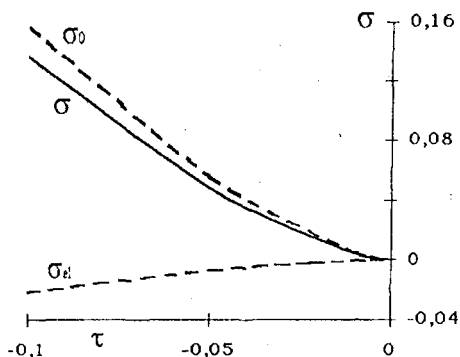
от приведенной температуры

$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$, где e — величина

элементарного заряда, a — ближайшее катион-анионное расстояние, ϵ — диэлектрическая постоянная, далее принятая равной единице.

Рисунок 1.

Температурная зависимость поверхностного натяжения и его слагаемых для несимметричного по

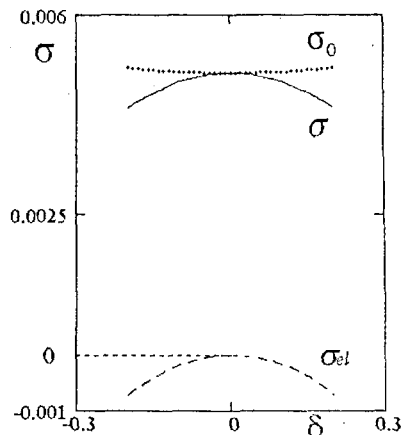


размерам дебай-хюккелевского электролита, $\delta_s = 0.1$.

Очевидно, что оба вклада имеют один и тот же тип температурной зависимости, а именно: $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 + \tilde{\sigma}_{el} \approx \tau^2$.

На рисунке 2 изображена зависимость поверхностного натяжения и его слагаемых от степени асимметрии. Видно, что влияние асимметрии на характер изменения поверхностного натяжения, подобен приложению внешней разности потенциалов. В соответствии с законами электрокапиллярности, эффект возникновения двойного слоя на поверхности при ее зарядении, приводит к уменьшению свободной энергии системы. При этом зависимости поверхностного натяжения от параметра асимметрии при малых отличиях носят параболический характер.

Рисунок 2. Зависимость поверхностного натяжения и его слагаемых несимметричного по размерам дебай-хюккелевского электролита от степени асимметрии δ_s при фиксированной температуре ($\tau = -0.01$).



Интересно, что вклад градиента плотности $\tilde{\sigma}_0$, в силу уменьшения длины характеризующей размытие околоскритической поверхности увеличивает значение поверхностного натяжения с ростом асимметрии.

Таким образом, проведено описание несимметричных дебай-хюккелевских электролитов в пространственно-неоднородном случае вблизи критической точки жидкость-пар и выявлены особенности в строении двойного электрического слоя всегда возникающего на такой поверхности.

Во второй главе рассмотрены характеристики поверхности солевых расплавов находящихся вблизи температуры плавления. С помощью метода функционала плотности проанализировано строение двойного электрического слоя.

Во вводной части главы анализируется современное состояние проблемы описания поверхности ионных жидкостей.

Существует общезвестный недостаток приближения Фаулера (профиль плотности в виде сингулярной ступеньки) применительно к солевым расплавам вблизи температуры плавления, а именно, при использовании табулированных значений ионных радиусов поверхностное натяжение, как правило, оказывается отрицательным. Поэтому, начиная с работ Эванса и сотр. развивается другой подход к описанию поверхности ионных расплавов, при котором учитывается непрерывный и монотонный профиль плотности через границу раздела. Существуют лишь две работы (см. цитированные работы *Sluckin T.J.*), где проведены численные расчеты для ряда галогенидов щелочных металлов, однако влияние двойного слоя на поверхностное натяжение проанализировано не было.

В первом разделе представлена феноменологическая интерпретация экспериментальных данных по поверхностному натяжению для расплавов галогенидов щелочных металлов. Показано что если поверхностное натяжение, приведенное к характерному масштабу кулоновского взаимодействия и

отнесенное к единице площади поверхности представить в зависимости от параметра описывающего размерную асимметрию соли, то просматривается характерная зависимость электрокапиллярного типа.

При анализе вкладов в поверхностное натяжение с учетом конечной толщины переходного слоя, предложена простая полуэмпирическая формула для описания зависимости приведенного поверхностного натяжения от размерных отличий в этом случае:

$$\tilde{\sigma} = A - B\delta^2, \quad (1)$$

где A и B константы. Первая величина характеризует поверхностное натяжение симметричного электролита, а второе слагаемое связано с двойным слоем, возникающим на поверхности несимметричного электролита, который всегда приводит к уменьшению поверхностного натяжения.

Во втором разделе на основе МФП проанализированы несколько приближений для описания структуры и характеристик двойного слоя на поверхности солевых расплавов.

Функционал свободной энергии пространственно-неоднородной несимметричной ионной жидкости находящейся в объеме V в приближении квадратов градиентов плотности и заряда имеет вид:

$$\tilde{F} \equiv \frac{Fa^4}{Ve^2 \sum_i \nu_i Z_i^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[f(\rho, q) + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{dq}{dz} \right)^2 + \gamma \left(\frac{d\rho}{dz} \right) \left(\frac{dq}{dz} \right) + \frac{1}{2} \varphi q \right], \quad (2)$$

где $f(\rho, q)$ – локальная безразмерная плотность свободной энергии однодородной системы, отнесенная к характерному масштабу кулоновской энергии, α, β, γ – коэффициенты при градиентных слагаемых, φ – распределение электрического потенциала, q – распределение плотности заряда, ν_i – численная доля i -го иона.

Для рассмотрения поверхности солевых расплавов находящихся вблизи T_m можно пренебречь влиянием двойного слоя на профиль плотности и рассматривать последний в виде стандартной параметризации:

$$\rho(z) = \frac{\rho_L}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(\frac{za}{\xi} \right) \right], \quad \text{где } \rho_L - \text{плотность жидкой фазы, } \xi - \text{характерная}$$

толщина переходного слоя. Для простоты этот параметр длины выбран тем же, что и найденный расчетным путем в работах Эванса для RPM $\xi = 0.63(a_+ + a_-)$ (*Telo da Gama M.M., Evans R., Sluckin T.J. // Molec. Phys. 1980. v. 41. № 6. p. 1355.*).

В простейшем случае пренебрегается вкладом градиента плотности заряда в функционал, и тогда получаются следующие выражения для распределения электрического потенциала и плотности заряда:

$$\varphi = \frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \Big|_{q=0} + \gamma \rho^n, \quad q = \frac{\varepsilon}{4\pi} \left(\left(\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \Big|_{q=0} \right)'' - \gamma \rho^{(4)} \right). \quad (3)$$

В общем случае, когда учитываются эффекты градиента плотности заряда, то задача о характеристиках двойного слоя существенно усложняется.

Условия равновесия в пространственно-неоднородном случае приводят к неоднородному дифференциальному уравнению четвертого порядка. Найдены решения этих уравнений с соответствующими граничными условиями для распределения электрического потенциала:

$$\varphi(z) = -4\lambda^4 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \right) - \gamma \rho^{(2)} \right] G[\lambda(t-z)] dt, \quad (4)$$

и для распределения плотности заряда, соответственно

$$q(z) = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \right)'' - \gamma \rho^{(4)} \right] G[\lambda(t-z)] dt, \quad (5)$$

где $G(z, t)$ – функция Грина для рассмотренной электростатической задачи, которая представлена в виде:

$$G(z, t) = \begin{cases} g[-\lambda(z-t)], & t \geq z \\ g[\lambda(z-t)], & t < z \end{cases}, \quad (6)$$

где $g(x) = \frac{1}{(2\lambda)^3} [e^{-x} [\cos(x) + \sin(x)]]$, $\lambda = \left(\frac{\pi}{\varepsilon\beta} \right)^{1/4}$ – параметр длины, описывающий характерный масштаб флуктуаций плотности заряда.

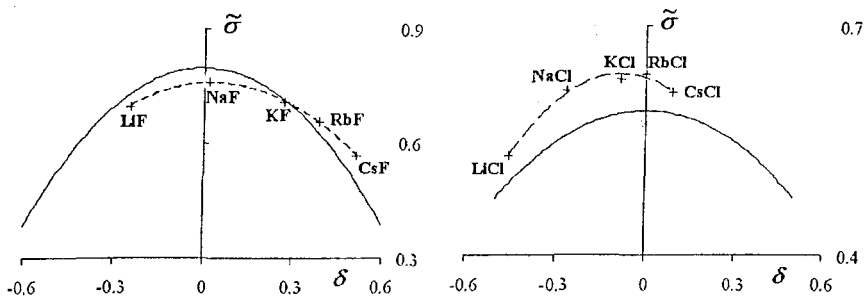
Видно, что в этом случае на поверхности солевого расплава возникают быстро затухающие осцилляции электрических характеристик.

Таким образом, с помощью МФП удастся проанализировать строение двойного слоя на поверхности солевого расплава вблизи T_m и найти явные выражения для характеристик такого двойного слоя.

В третьей главе проведены расчеты характеристик двойного слоя и поверхностного натяжения для расплавов ГЦМ и ряда солей ГЦЗМ в рамках средне-сферического приближения.

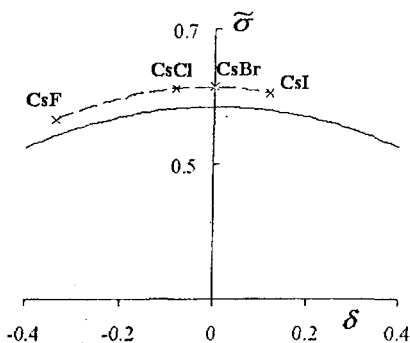
Результаты расчетов поверхностного натяжения для ряда хлоридов и фторидов щелочных металлов сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 3(а-б). На рис. 4 аналогично приведены данные расчетов вместе с экспериментальные данные для галогенидов цезия.

Рис. 3 (a-b). Зависимость приведенного поверхностного напряжения для хлоридов и фторидов щелочных металлов при 1100 К от размерной асимметрии. Расчетная кривая показана сплошной линией, штриховая линия – интерполяция экспериментальных данных (экспериментальные данные взяты из монографии Степанов В.П. *Межфазные явления в ионных солевых расплавах*. Екатеринбург: Наука, 1993. 316 с.)



Видно, что для хлоридов и фторидов щелочных металлов, наблюдается хорошее согласие микроскопического расчета с экспериментальными данными. Подчеркнем, что в расчете не использовались какие-либо подгоночные параметры, а только табулированные ионные радиусы Фуми-Тоси.

Рис. 4. Зависимость приведенного поверхностного натяжения при 1100 К от размерной асимметрии при анионных замещениях в ряду галогенидов цезия. Расчетная кривая показана сплошной линией, штриховая линия – интерполяция экспериментальных данных



Для исследования влияния валентной асимметрии были проведены расчеты для нескольких солей, содержащих катионы щелочноземельных металлов. Интерес был сфокусирован на изменении приведенного поверхностного натяжения при переходе от ГЦМ к ГЦЗМ солям при почти одинаковых диаметрах катиона и аниона. Результаты расчета поверхностного натяжения для расплавленных солей с

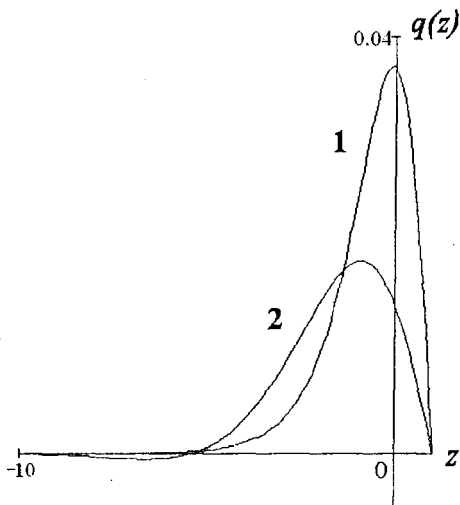
различающимися валентностями катиона и аниона сопоставлены с экспериментальными данными в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения поверхностного натяжения, а также рассчитанная разность потенциалов и ее составляющие в двойном слое фторидов натрия и кальция и хлоридов калия и бария.

	δ	$\sigma_{\text{эсп}}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{М}^2} \right]$	$\sigma_{\text{теор}}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{М}^2} \right]$
NaF	0	0.179	0.178
CaF ₂	0.33	0.292	0.294
KCl	0	0.1	0.0996
BaCl ₂	0.33	0.169	0.169

На рисунке 5 представлены рассчитанные зависимости плотности заряда с учетом и без учета эффектов градиента плотности заряда для иодида натрия. Видно, что указанные эффекты приводят к быстро затухающим осцилляциям плотности заряда, а также значительно редуцируют величину заряда сосредоточенного вблизи номинальной границы раздела. При этом максимум плотности заряда незначительно смещается от номинальной поверхности вглубь фазы.

Рисунок 5. Распределение плотности заряда для NaI при T=1100K в зависимости от пространственной координаты для двух вариантов теории (кривая 1 – расчет без учета градиентных слагаемых заряда, кривая 2 – с учетом указанных эффектов).



На рисунке 6 сопоставлены результаты расчетов поверхностного натяжения по двум вариантам теории для ряда расплавов ГЦМ с экспериментальными данными.

Показано, что для рассмотренных солей учет градиентов плотности заряда приводит к определенному «укреплению» поверхности. Однако различие в предсказаниях вариантов теории, учитывающей и не учитывающей градиенты плотности заряда, в случае ГЦМ оказываются небольшими. Учет эффектов градиента плотности заряда должен быть более ярко выражен для ионных жидкостей с большей степенью асимметрии, таких как, нитраты, карбонаты, соли с большими органическими ионами.

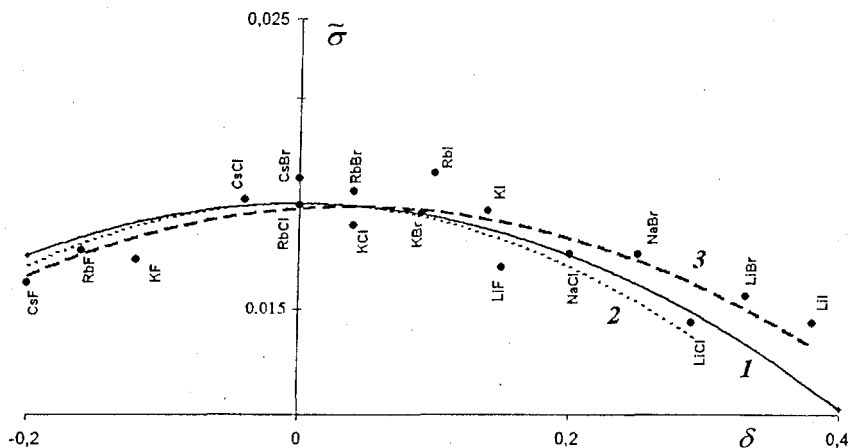


Рисунок 6. Зависимость приведенного поверхностного натяжения для двух вариантов теории (1 кривая – вариант учитывающий вклад градиента плотности заряда, кривая 2 – без учета данного эффекта). Экспериментальные данные представлены точками, интерполяция которых представлена кривой 3.

Таким образом, проведенные расчеты подтверждают, что влияние двойного электрического слоя при интерпретации экспериментальных данных оказывается существенным даже в простейшем случае ГЦМ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проанализировано поведение несимметричного дебай-хюккелевского электролита в окрестности критической точки жидкость-пар. Показано, что эта модель приводит к описанию по типу эффективного гамильтониана Гинзбурга-Ландау. При этом

роль асимметрии заключается в появлении дополнительного перекрестного слагаемого полевого типа.

2. Обнаружено, что двойной электрический слой, формирующийся на поверхности дебай-хюккелевского несимметричного электролита находящегося вблизи T_c , приводит к характерному понижению поверхностного натяжения, также как и в электрокапиллярных явлениях. Получены явные выражения для характеристик такого двойного слоя.
3. Представлена феноменологическая интерпретация поверхностного натяжения для солевых расплавов ГЦМ. Показано, что учет конечной толщины переходного слоя и возникающего на поверхности двойного слоя, приводит к характерной параболической зависимости приведенного поверхностного натяжения от размерной асимметрии ионов.
4. С помощью МФП, учитывающего эффекты двойного слоя, представлен анализ его строения и влияния на поверхностное натяжение солевых расплавов.
5. Получено решение электростатической задачи для характеристик двойного слоя на поверхности солевого расплава с учетом эффектов градиента плотности заряда. Показано, что это приводит к появлению быстро затухающих осцилляций плотности заряда вблизи номинальной границы раздела.
6. Проведены численные расчеты и сопоставление с экспериментом для поверхностного натяжения солевых расплавов ГЦМ и некоторых солей ГЦЗМ с помощью МФП, записанного в MSA приближении, без каких-либо подгоночных параметров.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. Околокритическая поверхность жидкость-пар несимметричного по размерам дебай-хюккелевского электролита // Расплавы. 2002. №2. С. 70-81.
2. Ткачев Н.К., Кобелев М.А., Фишман А.Я. Поверхность жидкость-пар несимметричных электролитов // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Сб. трудов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2001. С. 139-143.
3. Ткачев Н.К., Кобелев М.А., Степанов В.П. Зависимость поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов от размеров ионов // Электрохимия. 2002. Т.38. №6. С. 643-648.

4. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. Расчет поверхностного натяжения галогенидов щелочных металлов при катионных и анионных замещениях // ЖФХ. 2004. Т.78. №8. С. 1524-1526.
5. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. Анализ вклада двойного слоя в поверхностное натяжение галогенидов щелочных металлов // Электрохимия. 2004. Т.40. №7. С. 809-816.
6. Кобелев М.А., Ткачев Н.К. Поверхностное натяжение ионных расплавов, содержащих многовалентные ионы // Расплавы. 2005. №1. С. 15-21.

Подписано в печать 20.03.2007. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1 Тираж 100

Заказ № 54

620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 20

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Размножено с готового оригинал-макета в типографии
“Уральский центр академического обслуживания”.
620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.