

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов
Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

16'2008

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание

Свидетельство Госкомитета
По информационной политике Украины
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.
Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.
Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.
Т.С. Воропай, д-р фил. наук, проф.
М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.
А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.
В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.
В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.
В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
А.Ф. Кириченко, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.
П.Г. Перерва, д-р техн. наук, проф.
Н.И. Погорелов, д-р техн. наук, проф.
М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
В.П. Себко, д-р техн. наук, проф.
В.И. Таран, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.
М.П. Требин, д-р фил. наук, проф.
А.Ф. Шеховцов, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.
Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.
И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.
А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.
Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.
А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.
А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.
С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.
Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.
В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.
В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»
Кафедра керамики
Тел. (057) 707-60-51

Харьков 2008

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 16. – 124 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 5 від 18.04.2008 р.**

Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, **М.В. ВЕДЬ**, канд. техн. наук,
В.О. САВЧЕНКО, **І.І. СТЕПАНОВА**, канд. техн. наук,
О.С. ШЕПЕЛЕНКО, **М.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук, НТУ “ХП”

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Узагальнено результати досліджень по створенню покриттів матеріалами різного призначення. На підставі аналізу результатів досліджень закономірностей осадження функціональних сплавів, установлені параметри нестационарних, зокрема імпульсних, режимів електролізу, використання яких дозволило осаджувати покриття із прогнозованими властивостями. Проведено експериментальну перевірку синтезованих матеріалів у перетворень, що розрізняються механізмом, реакціях.

The results of scientific research that had been done during the creation of covering materials of different purpose are generalized. There is the analysis of the results, obtained during the research of laws of the falling out of the functional alloys. Based on it we have established non stationary electrolysis regimes parameters, in particular, impulse. And the using of these regimes allowed us to get the alloys with the characteristics that can be scientifically prognosticated. We have experimentally controlled the synthesized materials in the reactions that differ in mechanisms of transformation.

Зростання темпів розвитку світової економіки та факт вступу невдовзі України до СОТ стимулюють бурхливий розвиток хімічної галузі в нашій державі. Досить прогнозованим є стрімке збільшення попиту на різноманітні матеріали зі спеціальними властивостями, зокрема чутливі до окисно-відновних процесів, каталітичні, корозійно- та зносотривкі та ін., одними з передових методів створення яких вважаються електрохімічні. Суттєву зацікавленість викликає синтез матеріалів, яким притаманні водночас високі фізико-хімічні та фізико-механічні властивості, зокрема електролітичні сплави Fe-W, Fe-Co, Ni-W та Co-W, а також складні оксидні покриття, такі як $Fe_xO_y \cdot Co_mO_n$, що є перспективними електродними матеріалами для водно-лужного електролізу. Важливими аспектами цієї проблеми є керування складом осаджуваних матеріалів, а отже – і властивостями, а також обґрунтування доцільності використання для підвищення ефективності процесів хімічних та електрохімічних перетворень за їх участю, що і зумовило мету роботи.

Електрохімічні дослідження виконано за відомими методиками [1] з використанням потенціостату ПІ-50.1, програматора ПР-8 та реєстратора ЛКД-4 за трьохелектродними схемами поляризації. Було застосовано гальва-

ностатичні та імпульсні режими поляризації з варіюванням амплітудно-часових параметрів електролізу. Покриття сплавами наносили з комплексних електролітів загальновідомого складу: сплав Fe-Co осаджували із сульфатного електроліту в стаціонарному режимі, а Fe-W, Ni-W та Co-W – з цитратного в імпульсному [2 – 4]. Склад сплавів визначали за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу з використанням спектрометра “Спрут”.

На рис. 1 наведено типову поляризаційну залежність сталевого електроду в електроліті складу, г/дм³: FeCl₂·4H₂O 200...400, Na₂WO₄ 50...100, кислота лимонна 10...20, кислота аскорбінова 1...2; температура електроліту становила 25 °С, рН підтримували в діапазоні 1,5...2,0.

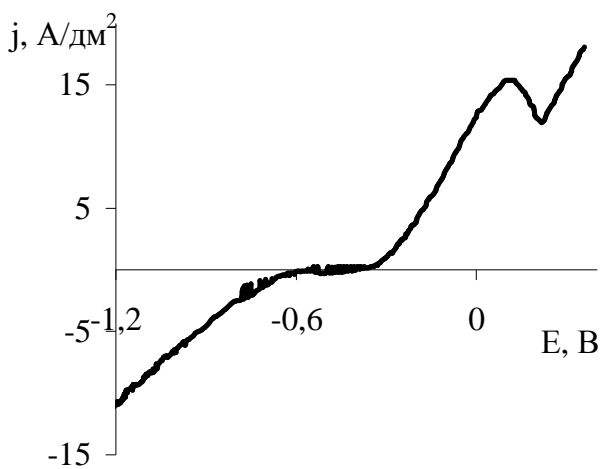


Рис. 1. Потенціодинамічна залежність сталевого електроду в електроліті нанесення сплаву Fe-W

При катодній поляризації електроду експоненційний характер залежності спостерігали до потенціалу $-0,8$ В з наступною її лінеаризацією, плато граничної густини струму було відсутнє. Анодна гілка мала класичний вигляд: при потенціалі $-0,4$ В починалось активне розчинення сплаву з наступною пасивацією. Якісні покриття отримано в широкому діапазоні густин струму $5...20$ А/дм². Осадження сплаву відбувалось з виходом за струмом $45...60$ %.

При варіюванні концентрацій іонів сплавоутворюючих елементів спостерігали симбатну зміну їх вмісту в сплаві. Рентгеноспектральним аналізом встановлено збільшення вмісту заліза у сплаві при зростанні середньої густини струму. На підставі результатів досліджень кінетики електродних реакцій при осадженні сплаву Fe-W в імпульсних режимах та вивчення впливу варіювання співвідношення амплітуд анодного та катодного струмів на властивості і склад сплавів було опрацьовано режими електролізу, використання яких дозволило отримувати сплави з високою мікротвердістю, яка сягала $550...630$ одиниць за Віккерсом. Такі покриття мали суттєво краще зчеплення з основою та вищий хімічний опір в агресивних середовищах порівняно з отриманими в гальваностатичному режимі.

Одним з найактуальніших напрямків сьогодення у створенні електрод-

них матеріалів залишається розробка каталітично активних систем, модифікованих органічними структурами. Можливість керованого осадження останніх на різноманітні носії обумовлює прогнозований рівень функціональних властивостей покриттів. Антропогенна емісія карбон (IV) оксиду призвела до бурхливого зростання його концентрації в довкіллі, що неминуче ініціюватиме глобальну екологічну катастрофу вже у найближчому майбутньому [5, 6]. Наразі лише незначна кількість процесів за участю CO_2 доведена до практичної реалізації через його інертність у окисно-відновних реакціях. Вирішення питання активації карбон (IV) оксиду лежить в електрохімічній площині [7]. Існуючі технології обмежено використанням металевих або модифікованих органічними сполуками каталізаторів з низькими адгезією, провідністю, мізерними термінами експлуатації та нездатними до повного пригнічення (інгібування) суміщеної електродної реакції виділення водню, і, як наслідок, негативною економічною ефективністю. Натомість, нами отримано достатньо обнадійливі результати щодо електролізу водних розчинів із застосуванням нікелевого катода, поверхню якого модифіковано N-метилфеназін 7,7',8,8'-тетраціанохінодіметану ([NMP](TCNQ)) [8]. Перебіг процесу електрокаталітичного відновлення CO_2 наочно відбиває катодна вольтамперограма (рис. 2), на якій вже при відносно невеликій поляризації, порівняно з альтернативними електрохімічними системами, спостерігається значне зростання струму в атмосфері CO_2 . Ресурс роботи такого електроду становить понад 500 годин.

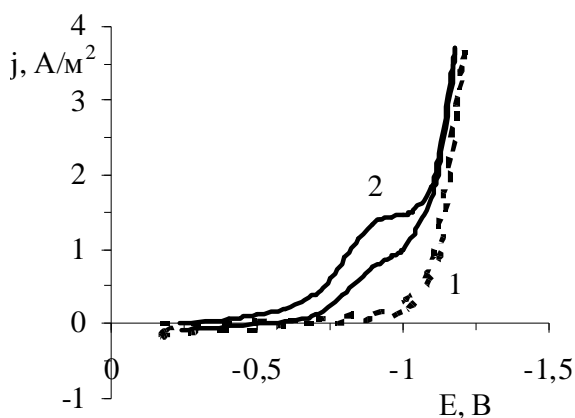


Рис. 2. Вольтамперні залежності на електроді [NMP](TCNQ)|Ni у водному розчині, насиченому Ar (1) і CO_2 (2) при 10 мВ/с, 50 г/л Na_2SO_4 , рН=5, потенціали наведено за аргентумхлоридним електродом порівняння.

Допування активного шару електроду 4,9,16,23-тетра-амінофталокіаніном купруму (II) призводить до збільшення селективності процесу відновлення, втім введення до покриття макроциклічного комплексу знижує адгезію матеріалу [7, 8]. Таким чином, залучення новітніх полімерних електрокаталізаторів дозволить ефективно зв'язувати карбон (IV) оксид в енергетично цінні речовини та створює підстави до розробки технологій його нейтралізації. Накопичення в такий

спосіб надлишків електричної енергії в періоді найменшого споживання (наприклад, вночі) з наступним її залученням при екстремальних потребах або використання отриманих продуктів як палива стане запорукою ресурсозбереженню та одночасно екологічному розвантаженню навколишнього середовища.

Іншим аспектом електрохімічних проблем, що виникають при розв'язанні актуальних економічних та екологічних завдань сьогодення, безсумнівно є перспективи виробництва водню електролізом водних розчинів, до переваг якого відносять невичерпність сировини та високу чистоту кінцевих продуктів. Наразі у промисловості з цією метою використовують водно-лужний електроліз із сталевими катодами та сталевими нікельованими анодами, однак витрати електроенергії залишаються значними, а відтак – потребують зменшення. Імовірним напрямком удосконалення електролітичного виробництва водню є зниження собівартості процесу за рахунок зменшення напруги на електролізерах, а одним із шляхів розв'язання проблеми – створення електродних матеріалів з низькою перенапругою. З цією метою нами проведено електроліз 1,5 М розчину КОН при варіюванні матеріалу робочих електродів – Ni, маловуглецева сталь (далі Fe), легована сталь 08X18H9T (далі сталь), а також покриття Fe-Co з масовою часткою кобальту $\omega(\text{Co})=20\%$ (далі Fe-Co20), Ni-W та Co-W з варійованим вмістом вольфраму $\omega(\text{W})$ (масову частку елемента позначено цифрами).

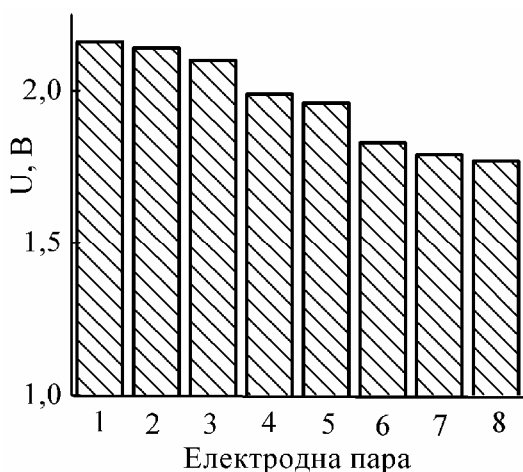


Рис. 3. Напруга на електролізері для електродних пар катод/анод складу:

- 1 – Сталь/Сталь; 2 – Ni/Ni;
 3 – Ni-W29/Ni; 4 – Fe-Co20/Ni;
 5 – Fe-Co20/Сталь; 6 – Fe-Co20/Fe-Co20;
 7 – Co-W40/Сталь;
 8 – $\text{Fe}_x\text{O}_y \cdot \text{Co}_m\text{O}_n / \text{Fe}_x\text{O}_y \cdot \text{Co}_m\text{O}_n$

Аналіз напруги на електролізері U при сталій густині струму $j = 200 \text{ A/m}^2$ (рис. 3) для різних пар електродних матеріалів свідчить, що на традиційних матеріалах вона є найвищою серед досліджуваних пар і становить 2,14 – 2,16 В (варіанти 1 та 2).

Незначне зниження U спостерігається для пар електрохімічно синтезованих покриттів Ni-W29/Ni (2,1 В), Fe-Co20/Ni (1,99 В) та Fe-Co20/Сталь (1,96 В). Суттєве зменшення енерговитрат характерно для пари Fe-Co20/Fe-Co20 та Co-W40/сталь, для яких напруга становить 1,83 та 1,79 В, відповідно.

Подальше її зменшення спостерігали при використанні електродних матеріалів, на поверхню яких нанесено змішані оксиди. Так, для пари $Fe_xO_y \cdot Co_mO_n / Fe_xO_y \cdot Co_mO_n$ напруга електролізу дорівнює лише 1,77 В, що майже на 0,4 В (20 %) менше, ніж на традиційних електродних матеріалах. Таким чином, найсуттєвіше енергозаощадження може бути досягнуто за рахунок зниження перенапруги виділення водню для пари Fe-Co₂₀/Fe-Co₂₀ та кисню – для систем Co-W40/Сталь та $Fe_xO_y \cdot Co_mO_n / Fe_xO_y \cdot Co_mO_n$.

Дослідження корозійної стійкості електролітичних покриттів сплавами Fe-Co, Ni-W та Co-W довели, що ці матеріали є вельми стійкими, оскільки глибинні показники корозії у лужному середовищі (рН 11) для них не перевищують 0,07 мм/рік. З урахуванням низької напруги електролізу це дозволяє рекомендувати отримані покриття як електродні матеріали для водно-лужного електролізу.

Таким чином, результати дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами, складними змішаними оксидами та полімерними матеріалами складають підґрунтя до створення нової генерації каталітично-активних покриттів. Встановлено, що очікуваний рівень функціональних властивостей матеріалів може бути досягнутий із залученням нестационарних, зокрема, імпульсних режимів електролізу. Експериментальна перевірка синтезованих матеріалів довела їх працездатність та селективність в реакціях, різних за механізмом перетворень.

Список літератури: 1. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Ладигін О.С., Шепеленко А.С., Кравченко Т.А. Электрохимический синтез полифункциональных модифицированных электродов // Вестник НТУ "ХПИ". – Харків: НТУ „ХПИ”, 2005. – № 15. – С. 139 – 142. 2. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наукова думка, 1996. – 208 с. 3. Сахненко М. Д., Александров Ю. Л., Ведь М. В., Бурік О. В. Спосіб нанесення покриттів залізом та його сплавами. – Деклараційний патент України на корисну модель № 16429; МПК(2006) C25D 3/02, C25D 5/02; Опубл. 15.08.2006; Бюл. № 8. 4. Александров Ю. Л., Сахненко Н.Д, Ведь М. В., Бурік О. В. Функціональні властивості гальванічних покриттів, нанесених нестационарным електролізом // Вестник НТУ "ХПИ". – Харків: НТУ „ХПИ”, 2007. – № 8. – С. 148 – 152. 5. Osborn T.J., Briffa K.R. The Spatial Extent of 20th-Century Warmth in the Context of the Past 1200 Years // Science, 2006, Vol. 311, p. 841 – 844. 6. Scheffer, M., Brovkin V., Cox P.M. // Geophys. Res. Lett., 2006, Vol. 33. 7. Шепеленко А.С., Сахненко Н.Д Электродный материал каталитического восстановления диоксида углерода // Вестник НТУ "ХПИ". – Харків: НТУ „ХПИ”, 2006. – № 30. – С. 164 – 170. 8. Шепеленко О.С., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Кравченко А.В. Катод відновлення карбон діоксиду. – Деклараційний патент України на корисну модель № 18467; МПК(2006) C25B 11/00; Опубл. 15.11.2006; Бюл. № 11.

Поступила в редколлегию 13.04.08

О. В. АНТОНОВ, В. Г. МИХАЙЛЕНКО, канд. техн. наук, ХДУХТ,
Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХП»

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПЛЮМБУМ ДВООКСИДНОГО ПОКРИТТЯ З ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено внутрішні напруження в осадах плюмбум двооксиду, отриманих з різних електролітів. Встановлено, що ненапружені покриття цієї речовини можна одержати з лужних електролітів. Лужний етилендіамінтетраацетатний електроліт має високу розсіюючу здатність та дозволяє покривати товстим шаром плюмбум двооксиду деталі складного профілю. Розроблено методику визначення концентрації іонів Pb(IV) та досліджено кінетику їх накопичення в електроліті, що зрештою призводить до утворення донних відкладень сурику Pb₃O₄. Розроблено технологію отримання одностороннього ненапруженого плюмбум двооксидного покриття анодів складного профілю. Процес покриття не супроводжується утворенням донних відкладень.

The explored internal voltages in precipitated dioxide lead, got from different electrolytes. It is installed that covering without internal voltages possible to get, from alkaline electrolytes. It is installed that alkaline EDTA electrolyte has high diffusing ability and allows to cover thick layer dioxide lead of the detail of the complex profile. The designed methods of the determination to concentrations ion Pb(IV) and explored kinetic of their accumulation in electrolyte that, brings about forming the bottom sediment the red lead Pb₃O₄. Designed technology of the reception anode complex profile with unilateral slack covering from dioxide lead. Process of the covering does not be accompanied forming the bottom sediments.

Постановка задачі. У промисловості досить часто виникає потреба стійкого анодного матеріалу, який був би недорогим та не руйнувався б у різних середовищах і процесах. Особливо це актуально для переробки сильно кислих сульфатно – хлоридних розчинів та багатьох інших агресивних середовищ. Конструкційні матеріали на основі нікелю, що широко використовуються у лужних середовищах, є нестійкими у нейтральних та кислих розчинах. Металевий плюмбум достатньо стійкий у процесі електролізу сірчаної та хромової кислот, але швидко руйнується у присутності хлоридів або нітратів [1]. Графіт є малостійким у процесах, що супроводжуються виділенням кисню [2]. Матеріалом, стійким у всіх цих середовищах є платинований титан, але цей матеріал надто дорогий. Більш дешевим є титан, покритий двооксидом рутенію, але цей матеріал придатний лише для електролізу концентрованих розчинів хлоридів [3]. Так виникла необхідність у розробці малозношуваних оксидних анодів.

Роботи попередників. Ще 40 років тому запропоновано новий анодний матеріал – двоокис свинцю. Цей матеріал недорогий, та за умови відсутності реверсу струму є досить стійким у більшості середовищ, що зустрічаються в технічній електрохімії [3]. Більшість авторів пропонує осаджувати двооксид плюмбуму на металевий носій електрохімічним методом з кислих нітратних електролітів [4 – 6]. Цей розчин стійкий при протіканні струму, має досить велику швидкість осадження, і тому він зручний у роботі. Але у шарі PbO_2 , отриманому з цього електроліту, виникають великі внутрішні напруження, які призводять до розтріскування покриття. Оскільки у нашому випадку мова йде про осадження біполярного електроду з одностороннім анодним покриттям, напружені осади є вкрай небажаними. Тому нашу увагу привернули досліді Е.А. Джафарова, присвячені осадженню анодів з лужних електролітів [7].

Автор ретельно дослідив лужні електроліти й довів, що у межах густин струму електроосадження PbO_2 від 0 до 2 A/дм^2 напруга в шарі анодного покриття практично відсутня. Проте, у цих електролітах після проходження певної кількості електрики відбувається утворення значної кількості донних відкладень.

Метою цієї роботи є дослідити можливість осадження ненапружених осадів двооксиду свинцю та розсіюючу здатність різних електролітів, а також розробити спосіб електроосадження PbO_2 без утворення донних відкладень. Дослідження виконувалися на лабораторному обладнанні. Сконструйований нами пристрій для вимірювання внутрішніх напружень в осаді PbO_2 являв собою анод у вигляді гнучкої полоски з нержавіючої сталі, ізольованої з однієї сторони. Під час осадження шару PbO_2 завтовшки 0,05 мм анодна платівка відхилялася від прямої лінії. При цьому край платівки переміщувався, і величина цього переміщення вимірювалася за допомогою катетометра. Перед нанесенням покриття з азотнокислого електроліту, нержавіюча основа покривалася тонким (0,01 мм) шаром ненапруженого двооксиду свинцю з лужного плюмбітного електроліту.

В результаті експериментів встановлено, що внутрішні напруження в осаді PbO_2 знижуються з 7,3 до 3,0 умовних одиниць при знаженні густини струму від 10 A/дм^2 до 2 A/дм^2 , лишаючись у подальшому незмінними. Застосування домішок ОП-7, желатину та паратолуолсульфаміду також не призводить до зникнення внутрішніх напружень. Лужні електроліти – плюмбітний та етилендіамінтетраацетатний – дають ненапружені осади. Лише домі-

шка гліцерину до останнього електроліту збільшує напруження в осаді від 0 до 7,5 умовних одиниць. Тому для осадження одностороннього покриття анодної сторони біполярних електродів найбільше підходять лужні електроліти.

Для покриття анодів складної будови необхідно мати електроліт з високою розсіюючою здатністю. Нами встановлено, що лужні електроліти для осадження PbO_2 мають саме такі властивості. Особливо вирізняється у цьому випадку етилендіамінтетраацетатний електроліт – його показник розсіюючої здатності наближається до 100 % (рисунок).

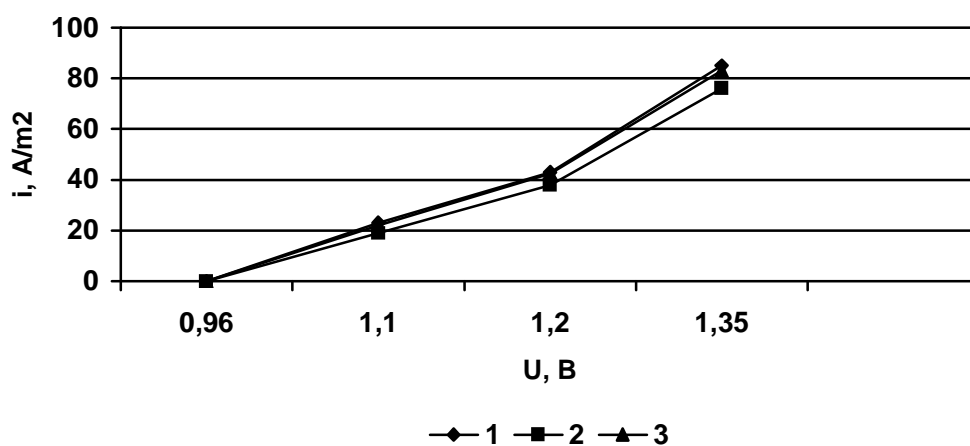


Рисунок – Результати експериментів з визначення розсіюючої здатності лужних електролітів.

- 1, 2 – плюмбітний електроліт, міжелектродна відстань відповідно 20 та 40 мм;
 3 – етилендіамінтетраацетатний електроліт, міжелектродна відстань 20 і 40 мм.

На жаль, лужні електроліти для осадження PbO_2 є недостатньо стабільними – після протікання певної кількості електрики у них починається утворення донних відкладень, що складаються переважно з оксидів Pb змішаної валентності: Pb_2O_3 та Pb_3O_4 . Нами встановлено, що це явище має своїми причинами як накопичення розчинених сполук Pb (VI) за рахунок анодного процесу, так і розчинення Pb_3O_4 під час підживлення електроліту товарним PbO . Розроблено йодометричну методику визначення в електроліті малих кількостей Pb (VI) у присутності значних концентрацій Pb (II). Визначено насичену концентрацію чотиривалентного плюмбуму у лужному електроліті, яка за температури розчину $60\text{ }^\circ\text{C}$ становить $7 \cdot 10^{-5}$ екв/дм³. Додавання луку та етилендіамінтетраацетату динатрієвої солі збільшує розчинність сполук чотиривалентного плюмбуму, яка сильно залежить від температури і за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ становить $7 \cdot 10^{-4}$ екв/дм³. Встановлено, що обробка електроліту під час електролізу металевим Pb призводить до відновлення сполук чотирива-

лентного Pb до двовалентного стану. Експериментально встановлено константу швидкості у рівнянні реакції відновлення Pb(IV) на поверхні металевого свинцю.

$$\frac{dm}{d\tau} = KSC \quad (1)$$

У даній формулі: $\frac{dm}{d\tau}$ – швидкість зниження кількості чотиривалентного плюмбуму; S – площа поверхні металевого плюмбуму у розчині.

Константа K дорівнює 10^{-2} м/год.

Формулу можна записати в іншому вигляді:

$$\frac{dC}{d\tau} = K \frac{S}{V} C, \quad (2)$$

де $\frac{S}{V}$ – питома поверхня металевого плюмбуму, m^{-1} .

Висновки. Розроблено експериментальні засади процесу отримання біполярних електродів складної будови з активним анодним покриттям з PbO₂, який не супроводжується утворенням донних відкладень.

Список літератури: 1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 316 с. 2. В.И. Панов, В.Г. Михайленко, И.Г. Микулина Выбор устойчивого анодного материала для очистки суспензии осажденного кремнезема от примесей соды электролизом // Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств: Сб. науч. тр. – Харьков: ХНПО «Карбонат», 1985. – С. 52 – 57. 3. Евдокимов С.В. Кинетика выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах в области высоких токов. Развитие представлений о самоускоряющемся электродном процессе // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 265 – 268. 4. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов и др. Влияние полиэлектролитов на электроосаждение PbO₂ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2003. – № 2. – С. 114 – 118. 5. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Р.А. Амадели и др. Влияние полимерной добавки Nafion® на электроосаждение PbO₂ // Украинский химический журнал. – 2004. – V. 70, № 3. – С. 45 – 50. 6. А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, О.В. Кравцов и др. Влияние ПАВ на электроосаждение PbO₂ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2004. – № 2. – С. 151 – 155. 7. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. – Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. – 101 с.

Надійшла до редколегії 07.04.08

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, **Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук,
Т.М. ГОРОВА, Т.В. ОРЕХОВА, НТУ “ХПІ”

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ СРІБЛА

В роботі представлена математична модель процесу селективного вилуговування срібного покриття з поверхні мідних сплавів. Розроблена математична модель дозволяє підібрати оптимальний склад розчину для селективного вилучення срібла, побудувати кінетичні залежності, на підставі яких можна прогнозувати швидкість вилучення срібла, запропонувати шляхи інтенсифікації та конструкції апаратів для проведення процесу вилуговування.

Mathematical model allows to choose optimum composition of solution for the selective leaching of silver, to build kinetic dependences on the basis of which it is possible to define speed process of leaching, to recommend the ways of intensification and construction of devises for conducting of process of leaching.

Вступ. Розвиток сучасної металургії дорогоцінних та рідкісних металів в Україні пов'язаний, перш за все, з розробкою нових та удосконаленням існуючих методів вилучення цінних компонентів з вторинної сировини, адже Україна не має власних природних запасів цих металів. Металовмісна вторинна сировина, з одного боку, завдає величезної шкоди навколишньому середовищу, з іншою – є ресурсом, який за вмістом корисних складових в сотні і тисячі раз перевершує природні джерела. Останні дослідження в галузі гідроелектрометалургії [1, 2, 3] свідчать про розвиток теоретичних основ процесів вилучення корисних компонентів з різних видів сировини. При цьому недостатня увага приділяється питанню їх математичного моделювання, яке б дозволило ефективно оптимізувати технологічні параметри проведення процесів на підставі основних фізико-хімічних залежностей.

Математична модель. Розглядається процес селективного вилучення (вилуговування) срібного покриття з поверхні мідних сплавів у розчині 14,56 моль/дм³ H₂SO₄, 1,02 моль/дм³ HNO₃.

Вивчення кінетики хімічної реакції, що протікає при вилуговуванні, необхідно насамперед для того, щоб встановити граничну швидкість процесу та в багатьох випадках зробити висновки про її механізм, що дозволить керува-

ти процесом та розробити ефективну та економічну схему переробки вторинної сировини.

При створенні достовірної моделі слід перш за все виявити визначальні фактори, які впливають на поведінку системи, зробити математичний опис, який відображає механізм і закономірності впливу цих факторів при фіксації введених припущень.

При розробці математичної моделі були зроблені наступні припущення:
- процес вилуговування відбувається за реакцією (1):



- змінення об'єму та теплоємності системи не враховується;
- реакція взаємодії срібла із сульфатною кислотою є формально простою, тобто підпорядковується закону діючих мас.

Математична модель хімічного процесу являє собою систему покомпонентних кінетичних рівнянь, які характеризують швидкість хімічного перетворення кожного з реагентів [4].

Швидкість реакції за даною речовиною уявляє собою змінення кількості цієї речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору.

Швидкість змінення кількості будь-якого i -того компоненту dc_i/dt описується співвідношенням [5]:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dt} = g_i \times w, \quad (2)$$

де g_i – стехіометричний коефіцієнт при i -тому компоненті; w – швидкість реакції, яка визначається законом діючих мас:

$$w = k \times \dot{n}_a^{Y_a} \times \dot{n}_b^{Y_b}, \quad (3)$$

де k – константа швидкості реакції; $\dot{n}_a^{Y_a}, \dot{n}_b^{Y_b}$ – концентрації реагентів у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.

Тоді математична модель реакції вилуговування срібла має вигляд:

$$\begin{aligned}
\dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= -2k \times \dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 \\
\dot{n}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= k \cdot \dot{n}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \\
\dot{n}_{\text{SO}_2} &= k \cdot \dot{n}_{\text{SO}_2} \\
\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} &= 2k \times \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^2
\end{aligned}
\tag{4}$$

Ця математична модель являє собою систему звичайних диференційних рівнянь. Для її вирішення доцільно скористатися методом Ейлера з постійним кроком інтегрування.

Для розрахунку константи швидкості реакції за сульфатною кислотою використовували інтегральний метод, відповідно до якого ліву частину кінетичного рівняння швидкості процесу (4) інтегрували від c_0 до c , а праву – від 0 до t . Тоді рівняння для константи швидкості приймає вигляд:

$$k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\dot{n}_0 - \dot{n}}{\dot{n}_0 \times \dot{n}}
\tag{5}$$

Рівняння (5) уявляє собою пряму, яка проходить через початок координат, а тангенс куту нахилу цієї прямої до вісі абсцис буде дорівнювати константі швидкості реакції k .

Значення константа швидкості процесу при температурі 80 °С, за якої проводиться процес вилуговування, дорівнює 0,028 хв⁻¹.

Технологічно направлений кінетичний аналіз визначає теоретичний оптимальний режим проведення реакції і буде використаний при виборі типу реактора для здійснення цієї хімічної реакції.

На підставі представленої математичної моделі можна побудувати ряд кінетичних кривих (рисунок), які дозволяють визначити концентрацію реагентів у будь-який момент часу, а, отже, прогнозувати хід процесу.

Висновки. В роботі представлена математична модель процесу селективного вилуговування срібного покриття з поверхні мідних сплавів. Розроблена математична модель дозволяє підібрати оптимальний склад розчину для

селективного вилучення срібла, побудувати кінетичні залежності, на підставі яких можна прогнозувати швидкість вилучення срібла, запропонувати шляхи інтенсифікації та конструкції апаратів для проведення процесу вилуговування.

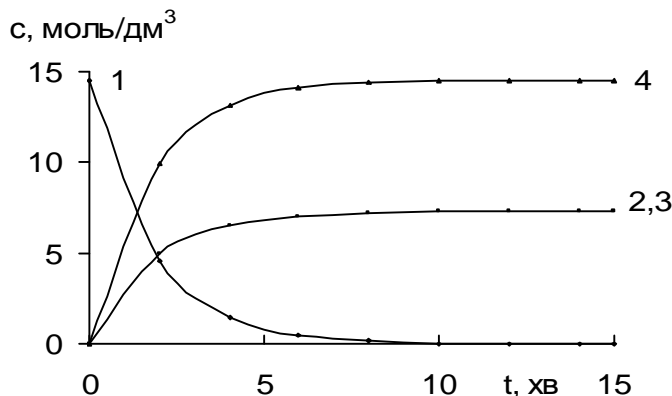


Рисунок – Кінетичні залежності змінення концентрації реагентів в процесі вилуговування срібла з поверхні мідних сплавів у розчині 14,56 моль/дм³ H₂SO₄, 1,02 моль/дм³ HNO₃:
1 – H₂SO₄; 2 – Ag₂SO₄; 3 – SO₂; 4 – H₂O.

Список літератури: 1. Карпов Ю.А. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. – М.: Гиналмазолото, 1996. – 290 с. 2. Благородные и редкие металлы: Сборник информационных материалов 3-й Международной конференции “Благородные и редкие металлы”. – Донецк, 2000. – 462 с. 3. Букин В.И. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М., 2002. – 556 с. 4. Царёва З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов (компьютерный курс): Учеб. для химико-техн. спец. / Под ред. З.М. Царёвой. – Харьков: ХГПУ, 1997. – 624 с. 5. Лабораторный практикум по курсу «Компьютерные технологии»: Учеб. Пособие / Л.Л. Товажнянский, Т.Г. Бабак. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2002. – 232 с.

Надійшла до редколегії 05.04.08

Д.В. БОНДАРЬ, ДВНЗ УДХТУ, г. Днепропетровск

В.Г. НЕФЕДОВ, докт. техн. наук, ДВНЗ УДХТУ, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ

Досліджено вплив іонного складу та температури на аномальну електропровідність поверхневого шару електроліту при електролізі води. Було показано, що підвищення температури руйнує поверхневу структуру води і зменшує аномальну електропровідність. Введення неорганічних іонів до розчину також зменшує аномальну електропровідність розчину в порівнянні з дистильованою водою. Існує кореляція між аномальною електропровідністю та поверхневим натягом розчинив.

Determination of temperature and ion composition on anomalous electrolytic conductivity of gas-liquid interface was investigated. It was show, increase of temperature destroy surface structure of water and decrease anomalous electrolytic conductivity. Inorganic ions decrease anomalous electrolytic conductivity too. It is correlation between electrolytic conductivity and surface tension.

В [1] было показано, что в тонких слоях растворов гидроксида натрия, серной кислоты и сульфата натрия величина эффективной удельной электропроводности превышает электропроводность в объёме электролита в $1,5 \div 2,5$ раза, в зависимости от состава электролита. Было предположено, что причиной аномально высокой электропроводности является упорядоченное расположение диполей воды у границы раздела фаз газ-жидкость и возможность эстафетного механизма переноса заряда без изменения ориентации диполей воды. Поэтому введение сильно гидратирующихся ионов или повышение температуры уменьшает упорядоченность границы раздела фаз и величину эффективной электропроводности, а также сказывается на изменении поверхностного натяжения растворов.

Для измерения электропроводности тонких слоёв жидкости на границе с газом k_s , использовались кондуктометрический метод и ячейки, как в [1]. В качестве электролитов применялись растворы гидроксидов лития, натрия, калия, аммония; серной, фосфорной и азотной кислоты. Концентрацией от 0,01 г-экв/л до 2 г-экв/л. Электролиз проводился в гальваностатическом режиме с длительностью импульса тока 2 с. Для регистрации величины падения напряжения между электродами сравнения применялся цифровой мультиметр UT70B с выходом на компьютер. Электропроводность слоя

электролита рассчитывалась по закону Ома и затем, по отношению к электропроводности в объеме раствора k_V определялся коэффициент увеличения электропроводности $K = k_S / k_V$.

На первом этапе было определено изменение эффективной поверхностной электропроводности «равновесной» дистиллированной воды в слое толщиной 1 мм. Эффективная электропроводность превышала электропроводность в объеме примерно в 16 раз. Сравнивая полученный прирост электропроводности дистиллированной воды с приростом электропроводности солей, кислот и щелочей, который составляет от 1,5 до 2,5 раз для той же толщины слоя электролита [1], можно сказать, что все использовавшиеся ионы, независимо от их природы, снижают аномально высокую проводимость поверхности раздела фаз.

Для всех исследованных растворов с ростом температуры выше 10 °С наблюдается уменьшение прироста эффективной электропроводности электролитов. Это явление логично вписывается в предполагаемый механизм аномальной электропроводности: повышение температуры и усиление теплового движения приводит к разрушению упорядоченных структурных мостиков, по которым осуществляется перенос зарядов. При относительно низких температурах монотонность изменения зависимости нарушается, как показано на рисунке.

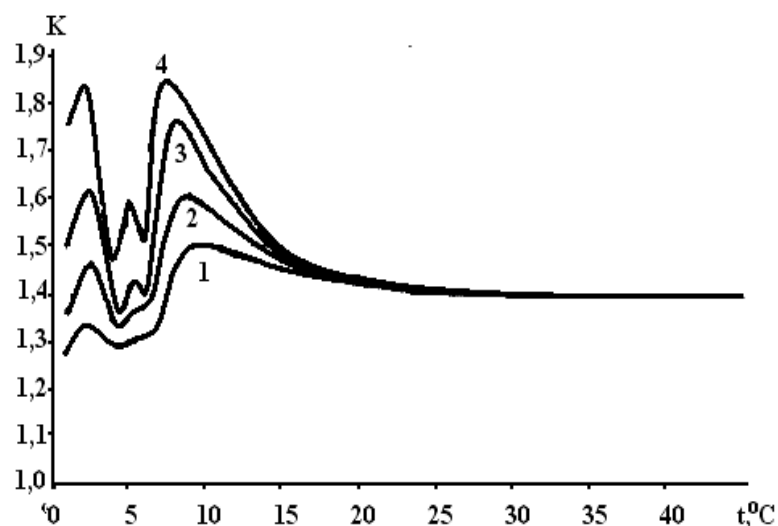


Рисунок – Влияние температуры на величину коэффициента прироста удельной электропроводности растворов KOH. Концентрация, г-экв/л:
1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,25; 4 – 0,125.

Исследование влияния катионов Li^+ , Na^+ , K^+ при общем анионе OH^-

показало, что прирост аномальной электропроводности для щелочей уменьшается в ряду катионов Na^+ , K^+ , Li^+ . Это представляется достаточно неожиданным, поскольку энергия гидратации иона и деструктурирующее действие на окружающую воду должны уменьшаться по мере увеличения кристаллографического радиуса. В то же время, самым большим поверхностным натяжением, при прочих равных условиях, обладает гидроксид натрия [2], а ds/dC уменьшается в последовательности Na^+ , K^+ , Li^+ . Необходимо также отметить, что существует корреляция между приростом эффективной электропроводности и энтальпией ионов [3].

Влияние анионов оценивалось в одно-, двух- и трёхосновных кислотах HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , а также в растворах галогенидов натрия. В растворах серной и фосфорной кислот в области низких концентраций прирост электропроводности достаточно значителен и снижается с ростом концентрации кислоты. Напротив, в растворах азотной кислоты в области низких концентраций прирост невелик (в 1,1 раза) и имеет тенденцию к повышению с ростом концентрации.

Изменение поверхностного натяжения растворов кислот с ростом концентрации также имеет корреляцию с величиной прироста эффективной электропроводности.

В диапазоне концентраций от 0 до 3 г-экв/л поверхностное натяжение серной кислоты увеличивается, а у фосфорной сначала увеличивается, а при концентрациях больше 0,5 г-экв/л – начинает уменьшаться.

Поверхностное натяжение азотной кислоты уменьшается во всем отмеченном диапазоне концентраций.

Можно отметить, что для анионов также наблюдается связь между коэффициентом прироста электропроводности и энтальпией ионов; однако, с ростом энтальпии прирост электропроводности увеличивается, а не уменьшается, как в случае катионов. Скорее всего, это связано с разным электрическим зарядом этих ионов и их взаимодействием с отрицательно заряженной поверхностью воды.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № Ф25/561-2007.

Список литературы: 1. Нефедов В.Г., Зюбенко Т.О., Бондарь Д.В. Аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух-электролит при электролизе воды // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2007. – № 3. – С. 120 – 125.

2. Техническая энциклопедия, справочник физических, химических и технологических величин / Под ред. Л.К. Мартенс. – Т. 10. – М.: Сов. энциклопедия. – 1933. – 1020 с. 3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия. – 1983. – 232 с.

Поступила в редколлегию 14.04.08.

УДК 541.138.2

В.П. ЧВІРУК, докт. техн. наук, **О.М. ВАЩЕНКО**, НТУУ „КПІ“, м. Київ

ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В СЕНСОРНИХ СИСТЕМАХ З ГАЗОДИФУЗІЙНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ

Проведено теоретичне дослідження перехідних процесів в сенсорних системах з газодифузійними електродами. Виділено фактори, що визначають тривалість перехідних процесів. Поставлено задачі для подальших детальних експериментальних досліджень перехідних процесів з метою підвищення швидкодії існуючих сенсорів для моніторингу повітряного середовища.

Theoretical research of transient processes in sensor systems with gas-diffusion electrodes is carried out. The factors determining duration of transient processes are allocated. It is supplied problems for further detailed experimental researches of transient processes with purpose of increase in response time of existing sensors for monitoring air-slaked medium.

Вступ. У літературі відсутні відомості щодо перехідних процесів в сенсорних системах, які необхідні для підвищення швидкодії сенсорів моніторингу повітряного середовища [1]. Коректна постановка задачі дослідження потребує визначення деякої фізичної величини, що корелює з величиною тривалості перехідного процесу і при цьому кількісно пов'язана з фундаментальними законами функціонування амперометричних сенсорів

Теоретична частина. З принципу роботи амперометричного сенсора слідує, що кількість визначуваної речовини, яка на граничному дифузійному струмі електрохімічно перетворюється на робочому електроді, прямо пропорційна кількості генерованої сенсором електрики. Оскільки закон Фарадея для водних розчинів є абсолютним, то має сенс розглянути кореляцію кількості електрики і тривалості перехідних процесів.

На рисунку подані типові перехідні характеристики амперметричного сенсора для першого і наступного контактів з аналізованою сумішшю. Ідеальний амперметричний сенсор має відпрацювати сигнал близький до прямокутної форми, кількість електрики якого Q відповідає площі прямокутника $OABC$. З рисунку видно, що тривалість перехідного процесу знижується від першого до наступних пусків аналізованого газу на сенсор. Тобто ця послідовність корелює з кількістю електрики Q під прямокутником $OABC$ та Q_1 і Q_2 під відповідними кривими.

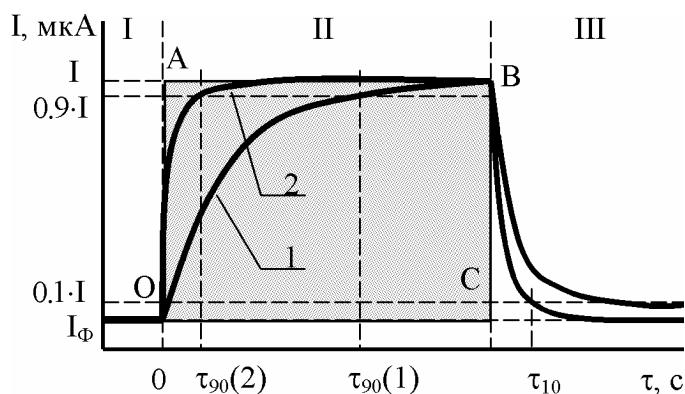


Рисунок. – Перехідна характеристика амперметричного сенсора.
 I, III – у повітрі; II – газоповітряна суміш з визначуваним компонентом.
 1 – перший пуск газоповітряної суміші; 2 – наступні пуски.

$$t_{90}(1) > t_{90}(2) > 0, \quad Q_1 < Q_2 < Q. \quad (1)$$

З співвідношень (1) випливає, що тривалість перехідного процесу тим коротша, чим менше різниця ідеальної кількості електрики Q та її реальної величини, генерованої до моменту стабілізації сигналу. Отже, необхідно визначити фактори, які впливають на різницю кількості електрики ΔQ :

$$\Delta Q = Q - Q_i, \quad (2)$$

де Q – добуток величини стабільного сигналу на тривалість подачі аналізованого газу; Q_i – кількість електрики під перехідною кривою.

При перенесенні сенсора з аналізованого середовища в чисте повітря сигнал падає, описуючи деяку низхідну криву, як показано у зоні III рисунку, з кількістю електрики під нею Q_0 . Можливі наступні співвідношення величини ΔQ і Q_0 та трактування їх фізичного змісту згідно законів Фарадея і збереження маси речовини у фізико-хімічних перетвореннях:

- якщо $\Delta Q = Q_0$, то визначуваний компонент газоповітряної суміші кількісно перетворюється на робочому електроді, поляризаційна ємність якого оборотно акумулює електрику струмового сигналу;

- якщо $\Delta Q > Q_0$, то паралельно оборотному акумулюванню електрики відбувається поглинання визначуваного компонента, що свідчить про адсорбційні або корозійні процеси за участю цієї речовини на конструкційних елементах сенсора або на робочому електроді за межами зони утворення струмового сигналу біля трифазної межі поділу;

- якщо $\Delta Q < Q_0$, то визначуваний компонент або накопичується на робочому електроді, або електрика його електрохімічного перетворення витрачається на кількісні зміни у глибині каталітично активного електрода.

Отже, може бути декілька окремих або взаємопов'язаних факторів, які впливають на тривалість перехідного процесу. Кожен з цих факторів вносить певний вклад у сумарну величину, акумулюючи або поглинаючи певну кількість електрики ΔQ_i , тобто:

$$t_{90} = f(\Delta Q) = f\left(\sum_{i=1}^n \Delta Q_i\right), \quad (3)$$

де ΔQ_i – кількість електрики, акумульована або поглинута i -тим фактором впливу на величину τ_{90} . Відповідно має сенс показати також частку вкладу i -того фактора в загальну величину затриманої електрики q_i , %:

$$q_i = \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q} \cdot 100. \quad (4)$$

Таким чином, розробка теоретичних основ і заходів мінімізації перехідного часу потребує вирішення наступних задач:

- окреслити коло факторів, які можуть впливати на кількість електрики електрохімічного перетворення визначуваного компонента;

- розділити їх на групи, відповідно до природи їх впливу (акумулювання електрики сигналу або адсорбція і розкладання визначуваного компонента);

- дослідити вклад ΔQ_i цих факторів у загальну величину ΔQ та τ_{90} ;

- розробити заходи мінімізації кількості електрики ΔQ_i відповідно природі впливу знайдених факторів.

На тривалість перехідних процесів встановлення достовірного сигналу амперометричного сенсора впливають всі процеси, що перебігають на кож-

ному з структурних елементів сенсора, які мають змогу контактувати з визначуваним компонентом на його шляху до перетворення в електричну енергію аналітичного сигналу. З огляду на будову амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ “КПІ” [1] можна виділити три принципово різні групи їх структурних елементів: чутливі електрохімічні комірки; конструкційні елементи; газові проміжки між структурними елементами [2].

На конструкційних елементах можливе лише адсорбційне поглинання визначуваного компонента та його розкладання або окисно-відновне перетворення у процесі корозії конструкційних матеріалів.

На робочих електродах комірки можливі як вже названі процеси, так і електрохімічні реакції утворення аналітичного сигналу. З останніми пов’язані процеси масообміну при доставці визначуваного компонента у газовій та рідкій фазах робочого електрода, доставці учасників реакції з товщі електроліту та відводу продуктів реакції через сепаратор вглиб допоміжного електрода. Можлива також зміна умов перебігу електрохімічної реакції внаслідок дрейфу потенціалу робочого електрода у процесі відпрацювання аналітичного сигналу, що пов’язано з поляризацією допоміжного електрода і може викликати збільшення тривалості перехідних процесів. Впливають також нестационарні процеси зарядження подвійного електричного шару та поляризаційної ємності робочого електрода, на які має витратитися певна частка електрики і часу, необхідного для її генерації.

Таким чином, для розробки теоретичних основ і заходів мінімізації перехідного часу в електрохімічних сенсорних системах доцільно дослідити нестационарні процеси масообміну в газових фазах конструкційних елементів сенсора і самого робочого електрода, у рідкій фазі робочого і допоміжного електродів, у сепараторі або твердому протонному електроліті, а також процеси зарядження подвійного електричного шару та поляризаційної ємності електродів.

Висновки. Виділено групи факторів, які пов’язані з конструктивними особливостями амперометричних сенсорів і визначають тривалість перехідного процесу в електрохімічних сенсорних системах. Їх вклад у цей процес корелює з різницею у кількості електрики, на яку добуток стабільного сигналу на час його встановлення відрізняється від кількості електрики під кривою перехідного процесу. З цієї точки зору доцільно вивчити нестационарні процеси масообміну в газових фазах конструкційних елементів сенсора і самого

робочого електрода, у рідкій фазі робочого і допоміжного електродів, у сепараторі або твердому протонному електроліті, а також процеси зарядження подвійного електричного шару та поляризаційної ємності електродів.

Робота виконана за сприяння Фонду фундаментальних досліджень МОН України, № державної реєстрації 0106U0002443.

Список літератури: 1. В.П. Чвірук, О.В. Лінючева, А.І. Кушмирук, С.В. Нефедов, О.І. Букет, Є.М. Заверач. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1999. – № 1. – С. 359–361. 2. В.П. Чвірук, В.А. Недашковский, О.В. Лінючева, О.І. Букет. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 80–90.

Надійшла до редколегії 28.02.08

УДК 621.357

Е.А. ВАСИЛЬЕВА, В.А. КРАСИНСКИЙ, УДХТУ,
Т.Е. БУТЫРИНА, канд. хим. наук, **Ю.Е. СКНАР**, канд. техн. наук,
В.С. ПРОЦЕНКО, канд. хим. наук, УДХТУ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА СВИНЕЦ-ОЛОВО ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Досліджено вплив різних чинників на склад сплаву свинець-олово, що осаджений з електроліту на основі метансульфонатної кислоти. Методом повного факторного експерименту ПФЕ 2³ отримані рівняння регресії, що адекватно описують залежність вмісту олова в сплаві від умов осадження з електролітів із органічними добавками і без них.

Effect of different factors on content of lead-tin alloys obtained from an electrolyte on the base of methanesulfonic acid is investigated. The method of full factor experiment FFE 2³ is used for obtaining of regression equations which adequately describe the relation between the electrodeposition condition and the contents of tin in alloys from electrolytes with and without some organic additives.

Гальванопокрытия сплавом Pb-Sn находят широкое применение в современной промышленности. Так, в частности, осадки с содержанием олова ≈10 % используются для улучшения прирабатываемости и защиты от коррозии трущихся деталей подшипников [1]. Осаждение таких сплавов проводится, в основном, из борфторидных электролитов, существенным недостатком

которых является высокая токсичность и агрессивность. В настоящее время в качестве альтернативы активно разрабатываются экологически более безопасные растворы на основе метансульфоновой кислоты (МСК) [2], выгодно отличающиеся отсутствием фторид-ионов, высокими допустимыми рабочими плотностями тока, возможностью снижения концентрации ионов металла в растворе [3]. Оптимизация технологических характеристик осаждения сплавов свинца из растворов на основе МСК сдерживается отсутствием комплексных данных о закономерностях протекания электрохимических процессов в этих системах. Ранее нами определены кинетические параметры реакции электроосаждения свинца из метансульфонатных растворов [4]; установлено влияние органических добавок на катодное осаждение свинца и олова; предложен состав электролита для осаждения сплава Pb-Sn с содержанием олова $\approx 10\%$ [5].

Целью данной работы было получение зависимости содержания олова в сплаве от состава электролита и условий электроосаждения, для чего использовался метод полного факторного эксперимента (ПФЭ) [6]. В качестве переменных факторов выбраны концентрация Sn^{2+} (x_1), концентрация МСК (x_2) и рабочая плотность тока (x_3).

Растворы для осаждения покрытий имели следующий состав, г/дм³: $\text{Pb}^{2+} - 70$, $\text{Sn}^{2+} - 5 \div 15$, МСК – $50 \div 150$ (электролит № 1); $\text{Pb}^{2+} - 70$, $\text{Sn}^{2+} - 5 \div 15$, МСК – $50 \div 150$, композиция органических добавок МСА-1 – 10.0 [5] (электролит № 2).

Покрытия осаждали в гальваностатических условиях на платиновую пластину. Состав сплава определяли методом амперометрического титрования с диэтилдитиокарбаминатом натрия.

Натуральные значения факторов выбраны на основании предварительных экспериментов (табл. 1).

Матрица планирования ПФЭ 2³ представлена в табл. 2.

Таблица 1

Условия поведения опытов при определении состава сплава

Условия опытов	Натуральные значения факторов		
	X_1 , г/дм ³	X_2 , г/дм ³	X_3 , А/дм ²
Основной уровень	10	100	4
Интервал варьирования	5	50	2
Верхний уровень	15	150	2
Нижний уровень	5	50	6

Матрица планирования эксперимента и результаты

Номер опыта	Кодированные значения факторов			Выходная переменная \hat{y} (содержание олова в сплаве, мас. %)	
	X ₁	X ₂	X ₃	Электролит № 1	Электролит № 2
1	-1	-1	-1	0	0.4
2	+1	-1	-1	0.2	1.6
3	-1	+1	-1	0.1	1.8
4	+1	+1	-1	0.5	2.2
5	-1	-1	+1	0.7	7.8
6	+1	-1	+1	8.0	14.8
7	-1	+1	+1	5.2	11.7
8	+1	+1	+1	12.8	19.1

Количество параллельных измерений содержания олова в сплаве составляло 3 в каждом опыте.

Полученные уравнения регрессии с учетом их двойного и тройного взаимодействия (после отбрасывания незначущих коэффициентов и проверки на адекватность) для электролитов № 1 и № 2 соответственно, имеют вид:

$$\hat{y}_1 = 2.2625 - 0.3275x_1 - 0.02025x_2 - 1.28125x_3 + 0.17875x_1x_3 + 0.011125x_2x_3, \quad (1)$$

$$\hat{y}_2 = -0.667 - 0.3208x_1 - 0.0055x_2 + 0.3855x_3 + 0.1802x_1x_3 + 0.00775x_2x_3. \quad (2)$$

Анализ полученной математической модели позволяет прийти к выводу о том, что содержание олова в покрытии увеличивается при возрастании концентрации МСК и ионов Sn²⁺ в электролите, а также катодной плотности тока. При этом существенное влияние на выходную переменную (содержание олова) оказывают эффекты совместного взаимодействия факторов.

При всех прочих равных условиях введение в электролит предложенной композиции органических добавок приводит к существенному увеличению содержания олова в сплаве.

Таким образом, использование предложенной математической модели позволяет целенаправленно воздействовать на состав сплавов Pb-Sn и получать покрытия с заданными характеристиками.

Список литературы: 1. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение, 1981. – 269 с. 2. Gernon M., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. // Green Chemistry. – 1999. – № 6. – P. 127 – 140. 3. Rosenstein C. Methane Sulfonic Acid as an Electrolyte for Tin, Lead and Tin-Lead Plating for Electronics. // Metal Finishing.

– 1990. – № 1. – Р. 17 – 26. **4.** Васильєва О.О., Бутиріна Т.Є., Проценко В.С. Данилов Ф.Й. Електроосадження свинцю з метансульфонатних електролітів. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2008. – № 2. – С. 25 – 29. **5.** Васильєва О.О., Бутиріна Т.Є., Проценко В.С., Скнар Ю.Б. Вплив полімерної добавки на електроосадження сплаву Pb-Sn з метансульфонатного розчину. // Тези доп. III Міжнародної науково-технічної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених „Хімія і сучасні технології”. Дніпропетровськ, УДХТУ, 22 – 24 травня 2007 р. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 47. **6.** Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): учебн. пособие. – К.: Вища шк., 1980. – 264 с.

Поступила в редколлегию 08.04.08

УДК 541.135:620.197

**Ю.П. ВИШНЕВСЬКА, Ю.В САВЧЕНКО,
Д.А. ТКАЛЕНКО**, докт. хім. наук, НТУУ «КПІ»

ПРО ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА КОРОЗИЙНУ ПОВЕДІНКУ МЕТАЛІВ В КИСЛИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Проаналізовано випадки, коли швидкість корозії металів знижується при введенні у агресивні середовища органічних речовин, здатних утворювати комплексні сполуки з катіонами металу, що піддається корозії. Показано, що гальмування корозії досягається завдяки формуванню на поверхні металу шарів з малорозчинних металоорганічних сполук, які перешкоджають безпосередньому контакту металу з компонентами середовища. Рекомендовано при виборі органічних інгібіторів такого типу використовувати два критерії: константу стабільності утворюваного металокомплексу та розчинність такого комплексу у досліджуваному розчині.

Cases was analyzed, when metal corrosion rate decrease at introduction to the aggressive mediums of organic substances, able form complex compounds with cations of corroding metal. It is shown that corrosion braking is achieved due to forming on the metal surface of layers from little soluble metalloorganic compounds, which hinder the direct contact of metal with the components of environment. It is recommended at the choice of organic inhibitors of such a type to use two criteria: the stability constant of formed complexes and solubility of such complexes in the explored solution.

Вступ. Корозійне руйнування металів призводить не тільки до їх втрат, але через руйнування металевих конструкцій воно часто є причиною екологічних катастроф. Тому розробці методів боротьби з корозією приділяється

увага багатьох дослідників. Одним з найбільш поширених методів зниження швидкості корозії металів є використання органічних та неорганічних інгібіторів. Більшість відомих інгібіторів відноситься до шкідливих та токсичних речовин, їх використання погіршує екологічну обстановку. Тому необхідно розробляти методи підбору таких інгібіторів, які б значно знижували швидкість корозії і, з іншого боку, самі були б екологічно безпечними.

Нами розглянута можливість зниження швидкості корозійного руйнування металів у кислих розчинах завдяки самовільному формуванню на поверхні металів малорозчинних металоорганічних комплексних сполук. Використання різного роду лігандів в електрохімії давно відоме, але до цього часу в основному використовувалася їх здатність утворювати розчинні комплексні сполуки і завдяки цьому прискорювати іонізацію металу. Якщо ж у якості лігандів використовувати речовини, що утворюють малорозчинні сполуки з катіонами металів, які утворюються у приелектродному шарі при корозії, можна очікувати на зниження швидкості корозії. Основні принципи такого підходу викладені нами у роботі [1]. У даній роботі застосовність запропонованого підходу перевірена при використанні у якості лігандів (і інгібіторів) цистеїну та метіоніну.

Результати і обговорення. Експерименти проводили з розчинами 0,5 М сірчаної кислоти. Концентрацію цистеїну та метіоніну змінювали у межах 0 ÷ 5 г/л. Ефективність інгібіторів визначали з використанням масометричного методу та результатів поляризаційних вимірювань. Електроди виготовляли з мідної та залізної фольги товщиною 0.3 мм, з робочою площею 1,0 см². Робочий електрод був заздалегідь механічно відполірований у наступній послідовності: наждачним папером, полірувальною тканиною, «віденським вапном». В роботі всі виміряні відносно хлорсрібного електрода потенціали подані відносно водневого електрода. Зйомка потенціодинамічних кривих проводилися з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 при швидкості зміни потенціалу 1 мВ/с. Перед проведенням експериментів електрод знаходився у контакті з розчином 30 хвилин. Зйомка кривих велася при зміні потенціалу спочатку у анодному, а потім у катодному напрямку з заходом у область катодного виділення водню. При проведенні масометричних вимірювань металеві пластинки розміром 2см x 2 см з загальною робочою площею 8 см² занурювалися у відповідні розчини на 168 годин. Результати визначення швидкості корозії наведено у таблиці.

Результати масометричних досліджень корозії сталі

Склад розчину	Втрата маси, г	Ступінь захисту, %
0,5 М H_2SO_4	0,10802	–
0,5 М H_2SO_4 + 2 г/л цистеїну	0,0158	85,4
0,5 М H_2SO_4 + 2 г/л метіоніну	0,02243	79,23

З хімічної точки зору цистеїн є досить цікавою амінокислотою, що містить крім аміногрупи ще і SH-групу, яка має відносно велику спорідненість до міді та заліза. З таблиці 1 видно, що у відповідності з цим цистеїн є досить ефективним інгібітором корозії сталі у кислих розчинах. З метою визначення природи гальмуючого впливу цистеїну проведено аналіз поляризаційних кривих.

Як видно з рис. 1, введення цистеїну у розчин кислоти призводить до суттєвої зміни форми як анодних, так і катодних парціальних кривих. На основі цього можна стверджувати, що цистеїн – це інгібітор змішаного типу. Приблизно однаковий вплив цистеїну на катодну та анодну криві може свідчити про блокувальний механізм впливу інгібітору на швидкість корозії. У меншій мірі впливає на форму поляризаційних кривих метіонін. Це узгоджу-

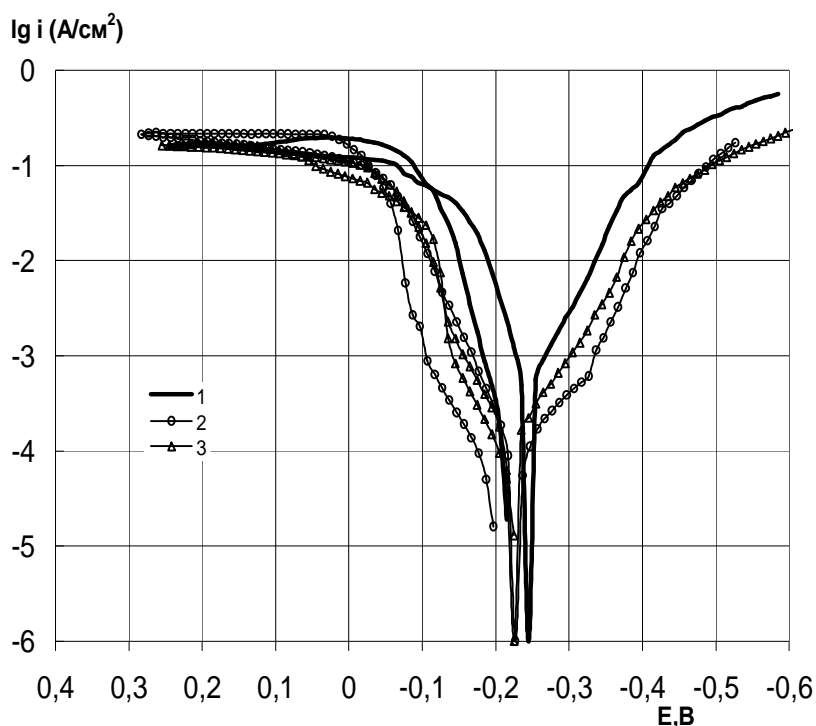


Рис. 1. Поляризаційні криві залізного електрода в розчинах:

1 – H_2SO_4 ; 2 – H_2SO_4 + 2 г/л цистеїну,
3 – H_2SO_4 + 2 г/л метіоніну

ється з даними масометричних вимірювань, які свідчать про меншу ефективність метіоніну (таблиця).

Поляризаційні криві, одержані на мідному електроді, можуть бути використані для розкриття природи інгібуючої дії амінокислот. Як видно з рис. 2, після попереднього заходу у анодну область потенціалів в інтервалі від 0,3 до -0,2 В на катодній поляризаційній кривій спостерігаються додаткові

катодні хвилі, які можна віднести за рахунок процесів катодного відновлення речовин, які утворюються протягом анодної поляризації. Ці хвилі не можуть відповідати відновленню простих катіонів міді, як у випадку чистого розчину H_2SO_4 (крива 1 на рис. 2). На наш погляд, їх поява пов'язана з формуванням і електрохімічним перетворенням комплексних сполук, які утворилися на поверхні електрода внаслідок взаємодії цистеїну з катіонами міді, що з'явилися поблизу електрода при анодній поляризації. Форма додаткових катодних хвиль свідчить про те, що в їх межах відбувається перетворення твердофазних продуктів, що осаджуються на поверхні металу у вигляді окремого шару, який виконує роль дифузійного бар'єру і призводить до зниження швидкості

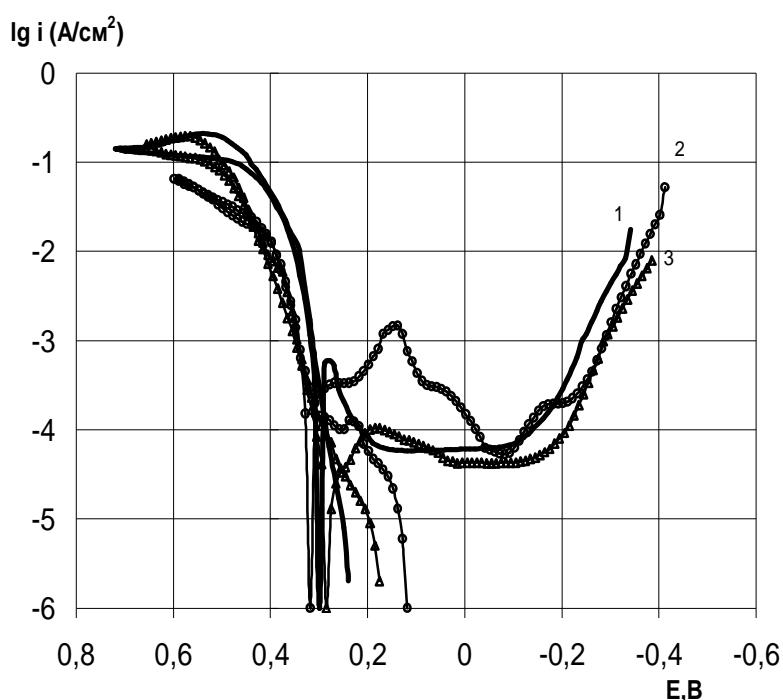


Рис. 2. Поляризаційні криві мідного електрода в розчинах:

- 1 – H_2SO_4 ; 2 – $H_2SO_4 + 2$ г/л цистеїну,
3 – $H_2SO_4 + 2$ г/л метіоніну

корозії міді. Завдяки його формуванню гальмується не тільки корозійний процес, а й знижується швидкість іонізації металу в умовах анодної поляризації (анодні хвилі на кривих 1 і 2, рис. 2). У випадку залізного електрода також повинен утворюватися аналогічний шар, але його поява на поляризаційних кривих маскується хвилею катодного виділення водню.

З рис. 2 видно, що в однакових умовах у присутності метіоніну на поверхні міді формується шар металоорганічних сполук меншої товщини. Якщо прийняти до уваги аналогічну здатність заліза і міді утворювати металоорганічні комплекси, то цим можна пояснити менший інгібуючий вплив метіоніну у порівнянні з цистеїном на корозію заліза (рис. 1 і таблиця). Менша здатність метіоніну утворювати комплексні сполуки пов'язана з тим, що один з основних його координаційних центрів (атом сірки) заблокований метильною групою.

Висновки. Порівняльний аналіз результатів дослідження корозійної та електрохімічної поведінки міді та заліза у сірчаноокислотних розчинах, що вміщують цистеїн та метіонін, показав, що інгібуючий вплив вказаних амінокислот обумовлений утворенням на поверхні металів захисних шарів з металлоорганічних комплексних сполук. Такі сполуки утворюються на межі розподілу електрод/електроліт внаслідок взаємодії амінокислот з катіонами міді та заліза, що з'являються тут внаслідок іонізації металів.

Список літератури: 1. Bick M.V., Vishnevskaya Yu.P., Tkachenko D.A. About role of metal complexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. – 2006. – Abst. S5. – P. 116.

Надійшла до редколегії 15.04.08

УДК 541.135

И.Д. ГОЛОВКО, Д.А. ГОЛОВКО, канд. хим. наук,
Ф.И. ДАНИЛОВ, докт. хим. наук, ГВУЗ "УГХТУ", г. Днепропетровск

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено анодну поведінку сталевого (Ст 3) електроду в лужному середовищі. Досліджено вплив різноманітних чинників (складу електроліту, температури, потенціалу електроду) на кінетику іонізації Fe, що супроводжується утворенням аніонів FeO_4^{2-} . Запропоновано реакційну схему транспасивного розчинення Fe і встановлено параметри електролізу, за яких досягаються найбільш сприятливі умови для накопичення у лужному електроліті аніонів ферату.

Anodic behaviour of steel (Ст 3) electrode in alkaline medium is studied by the cyclic voltammetry. Influence of various factors (electrolyte composition, temperature, electrode potential) on kinetic Fe ionization, which accompanies by FeO_4^{2-} -anions formation, is investigated. It is proposed reaction scheme of Fe transpassive dissolution and established electrolysis parameters, at which most favourable conditions for ferrate anions accumulating in alkaline electrolyte are reached.

В последнее время значительно возрос интерес к ферратам (соединениям Fe(VI)), образующимся в результате транспасивного растворения железа

в щелочных растворах, обусловленный их перспективным применением, прежде всего в экологических целях для очистки воды и воздуха [1, 2] и использованием в качестве активной массы "супер-железных" источников тока [3]. Однако многостадийный процесс $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(\text{VI})$ остается все еще недостаточно изученным. Отсутствие полной информации о кинетических закономерностях и механизме ионизации железа в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов не позволяет эффективно управлять процессом электрохимического синтеза ферратов и сдерживает разработку новых технологий на его основе.

Представленная работа посвящена анализу совокупности электрохимических реакций, протекающих на поверхности железного электрода, в результате которых образуются соединения $\text{Fe}(\text{VI})$.

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной термостатированной ячейке с использованием комплекта импульсного потенциостата ПИ-50.1.1 на стальном (Ст 3) электроде в щелочной среде.

На анодных поляризационных кривых, полученных в растворах с содержанием гидроксида натрия $\sim 2\text{M}$ наблюдаются два четких максимума тока. Увеличение скорости развертки потенциала (dE/dt) способствует росту плотности тока в максимумах (J_{max}) и некоторому смещению потенциала максимума (E_{max}) в анодную область. Линейная зависимость $J_{\text{max}} = f(\sqrt{dE/dt})$ свидетельствует о диффузионных ограничениях, а резкое снижение плотности тока с уменьшением величины dE/dt и смещение E_{max} указывает на определенный вклад в кинетику процесса пассивационных явлений.

Известно, что в области потенциалов первого максимума на поверхности электрода формируется пленка гидроксида железа(II) [4]. По мере увеличения анодной поляризации после первой области пассивности наблюдается подъем тока, который вызван протеканием реакций электрохимического окисления соединений $\text{Fe}(\text{II})$. При этом в растворе накапливаются гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ и образуются фазовые пленки Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}(\text{OH})$, вызывающие вторую пассивацию электрода. Далее экспоненциальный рост анодной плотности тока обусловлен электрохимическим выделением газообразного кислорода, которое происходит на запассивированной поверхности. При развертке в отрицательную область потенциалов регистрируются два катодных пика, которые соответствуют двум последовательным

реакциям электрохимического восстановления соединений, локализованных в пассивной пленке $\text{Fe(III)} + e^- \rightarrow \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe(0)}$.

В более концентрированных растворах NaOH кинетика процесса ионизации железа претерпевает некоторые изменения – при достижении определенного значения потенциала электрода ($E > 0,4 \text{ В}$) в прианодном пространстве обнаруживается пурпурно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием, параллельно выделению кислорода, соединений Fe(VI). В этом случае на инверсионной вольтамперограмме фиксируется катодный пик ($E = -0,37 \text{ В}$) (рис. 1), причем высота его тем больше, чем больше время выдержки электрода при потенциале инверсии. Очевидно, что в этом случае имеет место реакция электрохимического восстановления анионов FeO_4^{2-} .

В результате проведенных экспериментов было установлено, что с ростом концентрации NaOH эффективность процесса по FeO_4^{2-} увеличивается (рис. 2). Обычно эту тенденцию объясняют повышением устойчивости ферратов, обладающих высокой реакционной способностью, с ростом pH. В этой связи можно предположить, что определенный вклад в снижение значений $\text{Вт}(\text{FeO}_4^{2-})$, кроме выделения кислорода, вносит снижение pH прианодного пространства при электролизе, поскольку и образование анионов FeO_4^{2-} , и O_2 протекает со значительным потреблением OH^- -ионов, в связи с чем поверхностная концентрация анионов OH^- при наличии транспортных ограничений может стать меньше объемной. Было установлено, что повышение температуры (выше $\sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$) для ускорения диффузионных процессов нецелесообразно, поскольку это приводит к увеличению скорости разложения ферратов.

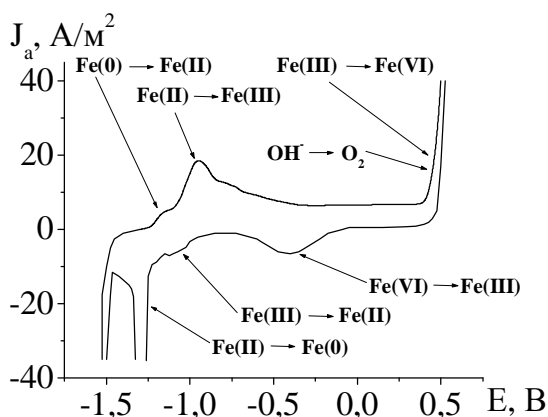


Рис. 1. Инверсионная вольтамперограмма стального электрода (Ст 3) в 10M NaOH. $T = 298 \text{ К}$, $dE/dt = 50 \text{ мВ/с}$.

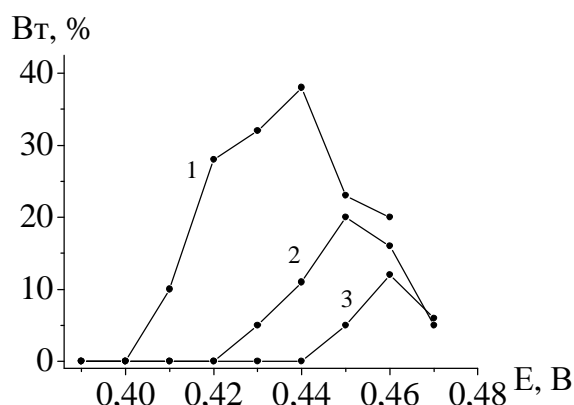


Рис. 2. Влияние потенциала электрода на выход по току феррата. Концентрация NaOH, M: 1 – 14, 2 – 11, 3 – 8. $T = 298 \text{ К}$.

В ходе экспериментов по электрохимическому окислению магнетита в 14М NaOH найдено, что образование феррата протекает достаточно эффективно ($V_{\text{тmax}} = 53 \%$), поэтому предположено, что анионы FeO_4^{2-} образуются из соединений, локализованных в пассивной пленке.

Исходя из анализа полученных результатов с привлечением литературных данных [4], предложена реакционная схема образования соединений Fe(VI): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeOOH} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$ и установлены режимы, при которых достигаются наиболее благоприятные условия для накопления в щелочном электролите анионов феррата.

Список литературы: 1. *Golovko D.A., Goncharova I.V., Golovko I.D., Belyanovskaya E.A., Danilov F.I.* Absorption of NO and CO by the alkaline solutions of sodium ferrate. // 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, September 10 – 14, 2006. – P. 604 – 607. 2. *Sharma V.K.* Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. // *Advances in Environmental Research*. – 2002. – Vol. 6, № 2. – P. 143 – 156. 3. *Yu X., Licht S.* Advances in Fe (VI) charge storage: Part I. Primary alkaline super-iron batteries. // *Journal of Power Sources* – 2007. – Vol. 171, № 2. – P. 966 – 980. 4. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.

Надійшла до редколегії 06.04.08

УДК 621.35 + 621.9.047

В.Ф. ГОЛОГАН, докт. техн. наук, **Ж.И. БОБАНОВА**, канд. хим. наук,
С.Х. ИВАШКУ, научн. сотр., ИПФ АН Молдовы, г. Кишинев

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ПОДКЛЮЧЕНИИ К ИСТОЧНИКУ ПИТАНИЯ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА

У роботі приведені результати дослідження процесу осадження хрому при різних параметрах індуктивно-ємкісного пристрою. Змінюючи значення індуктивності і ємкості можна робити істотний вплив на кінетику осадження, збільшення продуктивності (2,7 – 3 рази) і зносостійкості (2 рази) осадків.

In paper the experimental dates received at various parameters of the inductance-capacitor device. Varying inductance and capacity under identical conditions of electrolysis, it is possible to change kinetics of plating process, increasing productivity of deposition (2 times) and wear resistance of coating (2,7 – 3 times).

В предыдущих исследованиях было установлено, что при подключении последовательно к источнику питания параллельного индуктивно-емкостного контура возможно воздействие на электрохимический процесс изменением значения индуктивности (L) и емкости (C) [1]. Для определения влияния параметров устройства на кинетику осаждения хромовых покрытий и их физико-механические свойства были проведены специальные исследования.

Покрытия осаждались из хорошо изученного универсального электролита следующего состава, г/л: $\text{CrO}_3 - 250$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5$, $T_{\text{эл}} - 55$ °С, который, благодаря высокой износостойкости покрытий, широко используется в промышленности. Однако, в указанном электролите скорость осаждения металла достигает всего 30 мкм/час (выход хрома по току $\eta \sim 13$ %) при оптимальной плотности тока ($i_k = 5,5$ кА/дм²).

В качестве источника питания были использованы 3-х фазный выпрямитель модели ВСЖ-303. Индуктивно-емкостное устройство выполнено из электромагнитных дросселей, параллельно которым подключен блок электролитических конденсаторов. Индуктивность варьировали в пределах 0,006 – 0,456 мГн а емкость с 4000 до 104000 мкФ. Потенциал катода регистрировался при ступенчатом изменении плотности тока, а переменные составляющие в цепи “источник питания – ванна” определялись при помощи анализатора спектров СК4-56. Остальные исследования проводились, используя общепринятые методики.

Исследования показали, что изменением параметров индуктивно-емкостного устройства (L и C) при прочих одинаковых условиях электролиза, поляризационные кривые сдвигались как в отрицательную, так и в положительную область без подключения контура. При плотности тока 1,5 кА/дм², потенциал катода становился более положительным на 110 мВ и отрицательнее на 50 мВ.

О влиянии значений L и C устройства на процесс осаждения также свидетельствует характер изменения спектра переменных составляющих. Если при осаждении покрытий без контура спектр переменных составляющих наблюдался до 4,3 кГц, то в опытах с L и C , сдвигающие потенциал в более положительную область, переменные составляющие регистрировались до 6,5 кГц. Кроме того, при этих условиях амплитуда составляющих возрастала в два раза. В случае более отрицательного потенциала катода ширина спектра изменялась только до 1,5 кГц.

Условия осаждения, при которых наблюдался более широкий спектр частот переменных составляющих, способствовали повышению скорости осаждения до 46 – 52 мкм/час при такой же плотности тока ($i_k = 5,5 \text{ кА/дм}^2$), а в случае минимальной ширины спектра она уменьшалась до 25 мкм/час. Поэтому параметры контура, обеспечивающие максимальную скорость осаждения, были приняты как оптимальные ($L_{\text{опт}}$, $C_{\text{опт}}$).

Эти результаты подтверждают выводы В. А. Тягая об увеличении активности электрохимического процесса с возрастанием амплитуды и частоты “шумов” [2].

С увеличением плотности тока до $i_k = 12,0 \text{ кА/дм}^2$ при $L_{\text{опт}}$ и $C_{\text{опт}}$, были получены гладкие, блестящие покрытия, микротвердость которых изменялась в пределах 7 – 12 ГПа. Наибольшей микротвердостью обладали покрытия полученные при $8,5 \text{ кА/дм}^2$ ($H_{\mu} = 12,3 \text{ ГПа}$), что вызвано особенностью формирования структуры осадка.

Изучение морфологии и структуры покрытий показало, что при оптимальных параметрах контура ($L_{\text{опт}} = 0,119 \text{ мГн}$, $C_{\text{опт}} = 24000 \text{ мкФ}$) были получены более однородная поверхность покрытий и измельчение кристаллических агрегатов по толщине осадка (рисунок).

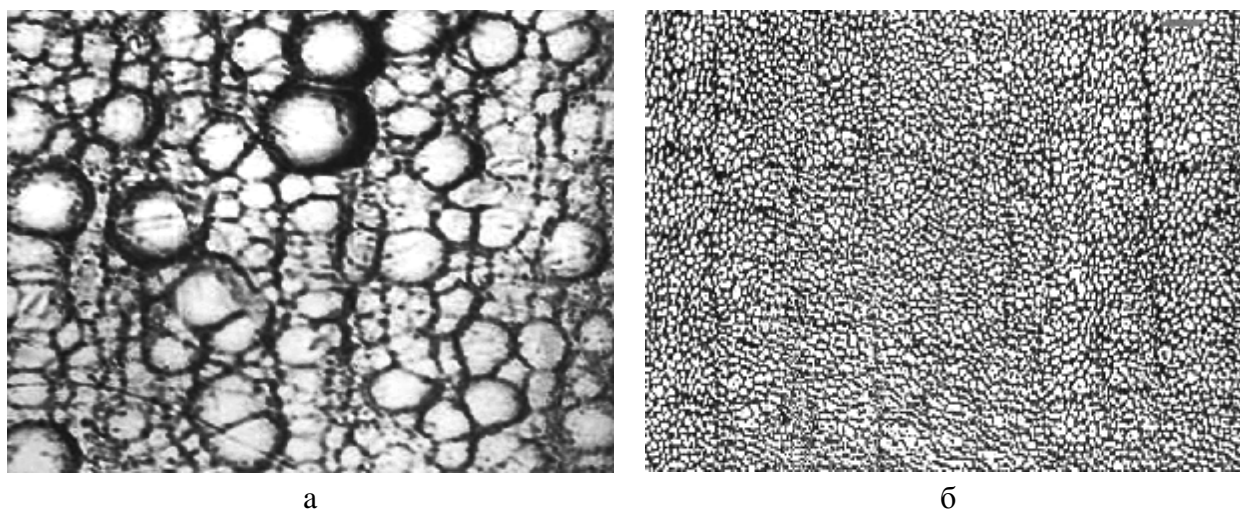


Рисунок – Влияние условий осаждения на морфологию покрытий (x 500):
а – $i_k = 8,5 \text{ кА/дм}^2$, без LC-устройство; б – $i_k = 8,5 \text{ кА/дм}^2$, с устройством ($L_{\text{опт}}$, $C_{\text{опт}}$)

Исследованиями износостойкости покрытий в лабораторных и производственных условиях установлено, что осадки, полученные при одинаковых плотностях тока ($i_k = 5,5 \text{ кА/дм}^2$) в случае подключения контура обладают более высокой износостойкостью (1,3 – 1,5 раза). Повышение плотности тока до $8,5 – 10,0 \text{ кА/дм}^2$, способствовало уменьшению их износа в 2,0 – 2,3 раза,

по сравнению с покрытиями полученными при $i_k = 5,5 \text{ кА/дм}^2$ в обычных условиях.

На основании выше приведенных результатов исследований установлено, что в случае подключения индуктивно-емкостного устройства оптимальная плотность тока может быть принята $i_k = 8,5 - 10,0 \text{ кА/дм}^2$, что обеспечивает скорость осаждения в 2,7–3 раза (выход по току 25 – 28 %).

Таким образом, изменением параметров индуктивно-емкостного устройства можно оказывать существенное влияние на кинетику осаждения покрытий и их физико-механические свойства.

Список литературы: 1. Гологан В.Ф. Управление электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами (обзор). // ЭОМ. – 2005. – № 6. – С. 39 – 43. 2. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем (обзор). // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1974. – Т. 10. – № 1. – С. 3 – 24.

Поступила в редколлегию 10.04.08

УДК 541.136

В.А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ, докт. техн. наук,
В.Ю. СКОСАРЬ, канд. физ.-мат. наук,
А.А. БУРЯК, ИТСТ НАНУ «Трансмаг», г. Днепропетровск,
Д.В. ДЗЕНЗЕРСКИЙ, **М.В. СИРЕНКО**, **В.Н. ЛЕСНИЧИЙ**,
С.В. БУРЫЛОВ, ЗАО «ВЕСТА-Днепр», г. Днепропетровск

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ИХ ПОТОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Запропоновано автоматизований виробничий комплекс для формування та зарядки акумуляторних батарей при їхньому поточному виробництві. Комплекс дає можливість використати при формуванні та зарядці батарей новітні технології прискороеного формування або зарядці імпульсними струмами значної величини з використанням водяного охолодження батарей.

A computerized manufacturing complex providing storage batteries formation and charging in flow line production is proposed. The complex enables use of up-to-date technologies in storage batteries formation and charging ensuring accelerated formation or charging by high-rate pulse currents, based on battery water tank cooling system.

Постановка задачи

Известные производственные комплексы по формированию свинцово-кислотных аккумуляторных батарей [1, 2] имеют следующие недостатки: неэффективный теплоотвод от батарей, что ограничивает величину формирующих токов (до $0,1 - 0,2 C_{\text{ном}}$ А, где $C_{\text{ном}}$ – номинальная емкость) и производительность труда (цикл формирования длится 44 – 48 ч, цикл зарядки – 16 – 20 ч); неравномерное размещение батарей в резервуарах для водяного охлаждения, что создает неодинаковые температурные условия для процесса формирования активной массы батарей и ведет к снижению качества изделий; высокая вероятность механического повреждения корпусов батарей при их сталкивании в резервуары для охлаждения проточной водой, а также внутри резервуаров под действием цепного импульса со стороны толкателей. Поэтому актуальной проблемой является усовершенствование производственного комплекса по формированию аккумуляторных батарей. Эта задача нами и решалась.

Решение задачи

Нами предложен комплекс, включающий следующие участки, машины и устройства: главный технологический участок 1, подготовительный участок 2, участок готовой продукции 3 (Рисунок). Участок 1 содержит ряд резервуаров для охлаждения батарей проточной водой с подвижными управляемыми торцевыми стенками и оснащен вентиляционной системой 4, гидрокommуникационной системой с теплообменником 5, комплектом преобразователей для подачи формирующего и зарядного токов 6, компьютерным узлом управления 7. На дне каждого резервуара 8 расположены направляющие ролики 9 для перемещения поддонов с аккумуляторными батареями. В состав участка 2 входит машина заливки электролита 10. В состав участка 3 входят: машина коррекции уровня электролита 11, машина мойки 12, устройство проверки степени заряженности 13, маркировочная машина 14 и упаковочная машина 15. Участок 1 обслуживается загрузочным рельсовым путем 16 и разгрузочным рельсовым путем 17. Участок 2 обслуживается конвейером 18, а участок 3 – конвейером 19. Для комплектации-разкомплектации батарей на поддонах служат столы 20, 21. Загрузочное устройство 22 предназначено для размещения батарей на поддон на столе 20, а разгрузочное устройство 23 – для снятия батарей с поддона на столе 21 после формирования. Напротив управляемых торцевых стенок каждого резервуара 8 установлены толка-

тели 24 для перемещения батарей в резервуары 8. Транспортирование поддонов с батареями по рельсовым путям 16, 17 осуществляется с помощью передвижных тележек 25. Высота передвижной тележки 25 такова, что ее рабочая верхняя площадка находится на одном уровне с направляющими роликами 9 резервуаров 8.

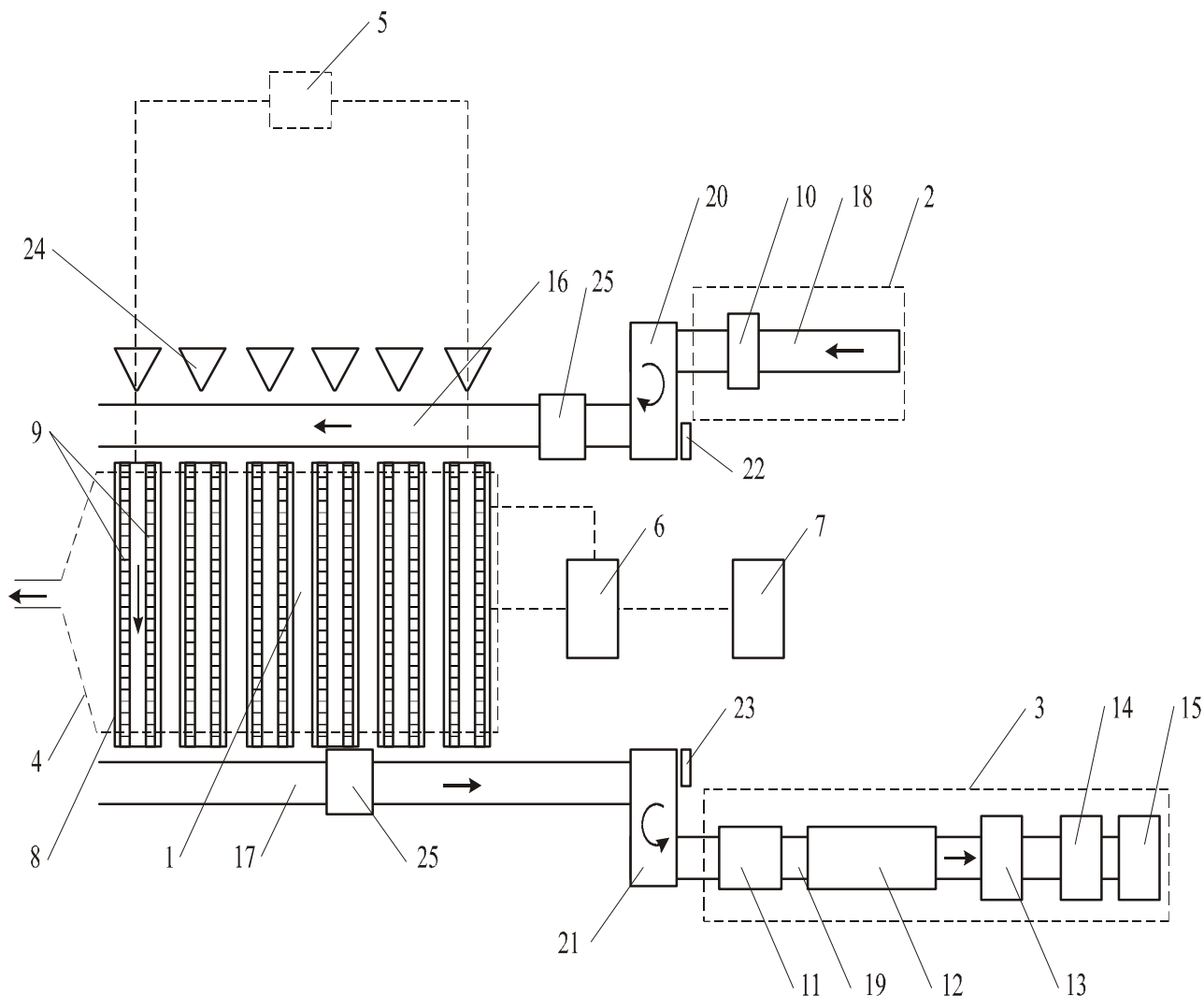


Рисунок – Схема автоматизированного комплекса

Передвижная тележка 25 оборудована колесными парами для перемещения по рельсовому пути и электроприводом (не показаны). Размещение батарей на поддонах позволяет практически исключить повреждение их корпусов при передвижении по автоматизированному комплексу. Конструкция поддона такова, что содержит равномерно размещенные по его поверхности прорези для циркуляции проточной воды, с помощью которой осуществляется охлаждение аккумуляторных батарей. Суммарная площадь прорезей не

менее 0,25 от габаритной площади верхней поверхности поддона. Это обеспечивает эффективный теплоотвод. В частности, поддоны могут быть выполнены в виде решетчатых подставок прямоугольных габаритов, что и применяется в производстве. Расположение поддонов внутри резервуаров на направляющих роликах создает горизонтальный зазор между дном ванны и нижней плоскостью корпусов батарей, что также ведет к улучшению циркуляции проточной воды. Все это способствует выравниванию температурных условий при формировании и зарядке аккумуляторных батарей, а это, в свою очередь, ведет к повышению качества изделий.

Согласование работы машин и устройств комплекса – подстройка темпов транспортирования, загрузки-разгрузки, заливки электролита, коррекции уровня электролита, мойки, проверки степени заряженности, маркировки и упаковки обеспечивается автоматизированной системой управления.

Выводы. Промышленные испытания автоматизированного комплекса для формирования аккумуляторных батарей подтвердили его эффективность в условиях поточного производства. Комплекс обеспечивает формирование и заряд батарей токами до 0,5 – 1,0 $C_{ном}$ А, сокращает цикл формирования до 14 – 16 ч, а цикл зарядки до 6 – 8 ч. При этом снижается количество брака батарей за счет устранения механического повреждения корпусов изделий и неравномерного теплоотвода в процессе формирования.

Список литературы: 1. Патент США № 4604564, МПК H02J 7/00, H01M 10/50. 2. Патент України № 50358А, МПК H02J 7/00, H01M 10/50.

Поступила в редколлегию 14.04.08.

Є.М. ЗАВЕРАЧ, канд. техн. наук,

О.М. МАКОВКІН, Хмельницький національний університет

ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІКЕЛЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено сумісне осадження гальванічного нікелю та дисперсних частинок Al_2O_3 і TiO_2 . Встановлені трибологічні характеристики осаджених покриттів в умовах сухого тертя ковзання. Отримані композиційні електрохімічні покриття характеризуються вищою зносостійкістю в порівнянні з нікелевими покриттями.

Codeposition of galvanic nickel and dispersed particles Al_2O_3 and TiO_2 was investigated. The tribological characteristics of deposited coatings in dry friction sliding conditions were established. The wear resistance of composite coatings was found to be greater than free nickel coatings.

Вступ. Впровадження у матрицю металевих гальванічних покриттів дисперсних частинок різноманітних матеріалів призводить до їх дисперсного зміцнення, що проявляється у зміні таких фізико-механічних характеристик як міцність, твердість, зносостійкість [1 – 3]. Одним з перспективних напрямків застосування нікелевих композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) являється підвищення зносостійкості і терміну служби виробів з інструментальних сталей [4]. Основна мета даного дослідження полягала у встановленні трибологічних характеристик КЕП Ni- TiO_2 та Ni- Al_2O_3 , осаджених на зразки з інструментальної сталі.

Методика експерименту. Нікелеві гальванічні та композиційні покриття отримували в сульфатно-хлоридному електроліті. Умови електролізу: густина струму 1, 1,5, 2 А/дм², температура електроліту 50 – 55 °С, концентрація дисперсних частинок (розмір 3 – 6 мкм) 10, 20 г/л, рН електроліту 4 – 5. Дисперсні частинки у зваженому стані підтримували перемішуванням барботуванням повітрям.

Покриття осаджували на циліндричні зразки з інструментальної сталі У8А. Товщина осаджених покриттів 20 мкм. Вміст дисперсних частинок в покритті визначали ваговим методом. Деякі зразки з осадженими покриттями проходили температурну обробку при 200 °С протягом 2 годин.

Трибологічні дослідження проводили на машині тертя УМТ-2168 за схемою диск-палець в умовах сухого тертя ковзання при силі притискання (Р) і

швидкості ковзання (ω): 60 Н і 50 м/хв. та 60 Н і 40 м/хв. В якості контртіла використовували вуглецеву сталь У10А.

Результати експериментів та їх обговорення. Результати досліджень показують, що на впровадження дисперсних частинок оксидів у нікелеві покриття помітний вплив мають як густина струму, так і концентрація дисперсних частинок у електроліті. В залежності від цих факторів масовий вміст частинок Al_2O_3 в КЕП коливався в межах 2,0 – 4,5 %, а частинок TiO_2 – 7,5 – 25,0 %. Можна зазначити, що масовий вміст частинок оксидів у покриттях корелює з електропровідністю оксиду.

Встановлено, що кращі трибологічні характеристики притаманні КЕП $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ та Ni-TiO_2 , осадженим при концентрації частинок в електроліті 10 г/л та густині струму $1,5 \text{ А/дм}^2$, які відповідно містили 3 – 4 % та 7,5 – 10 % дисперсної фази. Залежності зміни моменту тертя та зношення з пройденим шляхом, отримані при випробуваннях цих покриттів, наведені на рис. 1 та 2.

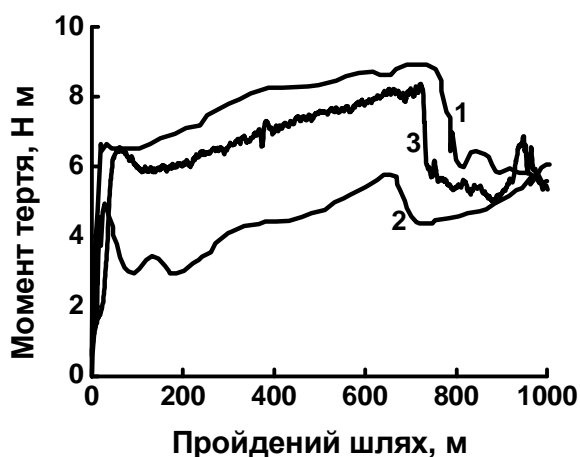


Рис. 1. Зміна моменту тертя з пройденим шляхом: 1 – Ni; 2 – $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$; 3 – Ni-TiO_2 .
Умови випробувань: $P=60 \text{ Н}$, $\omega=40 \text{ м/хв}$.

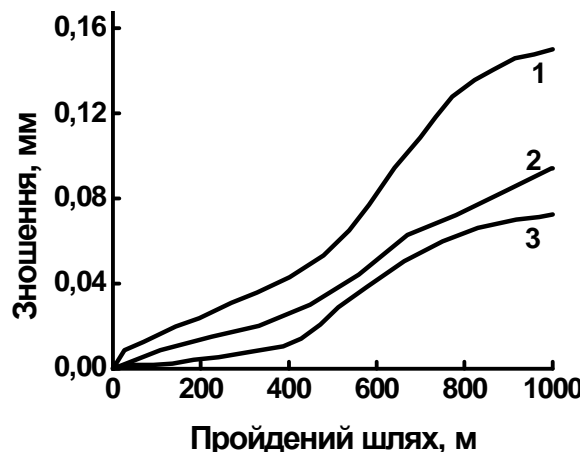


Рис. 2. Зростання зношення з пройденим шляхом: 1 – Ni; 2 – $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$; 3 – Ni-TiO_2 .
Умови випробувань: $P=60 \text{ Н}$, $\omega=40 \text{ м/хв}$.

Як видно з рис. 2, впровадження у нікелеву матрицю дисперсних частинок оксидів призводить до помітного зниження зношення покриттів. При пройденому шляху 1000 м зношення зразків з Ni покриттями становило 0,150 мм, з КЕП $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ – 0,094 мм, з КЕП Ni-TiO_2 – 0,072 мм. Отримані залежності зміни моменту тертя з пройденим шляхом мають вигляд типовий для умов сухого тертя.

Вплив термообробки отриманих покриттів на їх зношення демонструють залежності, представлені на рис. 3 та 4.

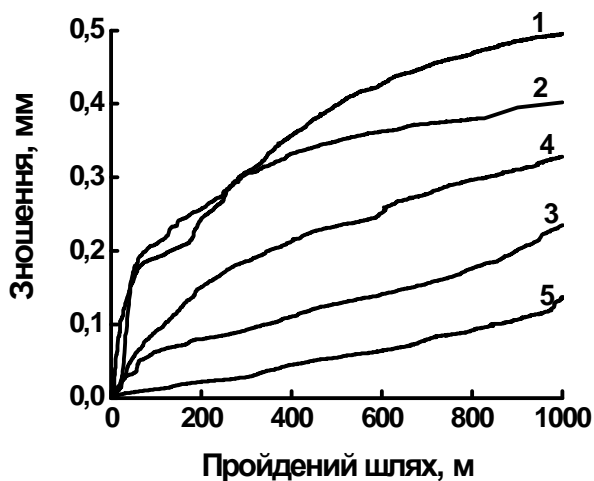


Рис. 3. Зростання зношення з пройденим шляхом: 1– сталь У8А; 2 – Ni; 3 – Ni, термообробка; 4– Ni-Al₂O₃; 5 – Ni-Al₂O₃, термообробка. Умови випробувань:

$P=60$ Н, $\omega=50$ м/хв.

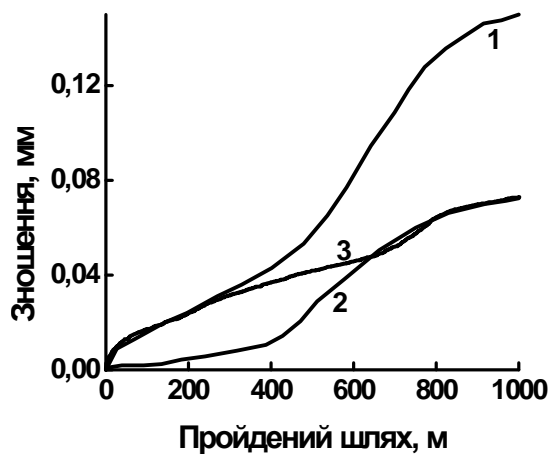


Рис. 4. Зростання зношення з пройденим шляхом: 1 – Ni; 2 – Ni-TiO₂; 3 – Ni-TiO₂, термообробка. Умови випробувань:

$P=60$ Н, $\omega=40$ м/хв.

Модифікування трибологічних характеристик нікелевих покриттів при впровадженні дисперсних частинок оксидів з більш високою твердістю, ніж метал матриці, пов'язано з механізмом дисперсного зміцнення. Цей механізм проявляється у випадку армування металевої матриці дисперсними частинками розміром 0,01 – 10 мкм через взаємодію дислокація-частинка [2, 3]. Металева матриця сприймає на себе навантаження, а дисперсні частинки, рівномірно розподілені по поверхні зони тертя, перешкоджають руху дислокацій. Оскільки при впровадженні у нікелеві покриття дисперсних частинок з низькою електропровідністю в них спостерігається зростання внутрішніх напружень [1], то помітний вплив температурної обробки на зношення КЕП Ni-Al₂O₃ можна пояснити саме зниженням внутрішніх напружень.

Таким чином, впровадження у нікелеві покриття дисперсних частинок Al₂O₃ і TiO₂ сприяє підвищенню їх зносостійкості.

Список літератури: 1. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К.: Техніка, 1986. – 200 с. 2. Ramesh C.S., Seshadri S.K. Tribological characteristics of nickel based composite coatings. // *Wear*, 2003. – V.255, № 7 – 12. – P. 893 – 902. 3. Zhou Y., Zhang H., Qian B. Friction and wear properties of the codeposited Ni-SiC nanocomposite coating. // *Applied Surface Science*, 2007. – V. 253, № 20. – P. 8335 – 8339. 4. Гладкий Я.М., Покришко Г.А., Заверач Є.М., Маковкін О.М. Вплив термічної обробки на зносостійкість покриттів//Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – № 5. – С. 27 – 30.

Поступила у редколегію 14.04.08

Я.А. КАЛИМОН, докт. техн. наук, **О.І. БІЛАНЬ**, аспірант,
О.І. КУНТИЙ, канд. хім. наук, НУ "Львівська політехніка"

СПВОСАДЖЕННЯ ІМПУЛЬСНИМ СТРУМОМ КАДМІЮ ТА ТЕЛУРУ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНИХ РОЗЧИНАХ

Досліджено сумісне електровідновлення кадмію та телуру в 0,5 М CdCl₂ + (0,01...0,1) М TeCl₄ диметилсульфоксидних розчинах за 20...60 °С. Показано, що за потенціалів до -2,5 В в режимі імпульсного струму формуються плівкові покриття. Тривалістю імпульсу та паузи й співвідношення між ними регулюється вміст компонентів системи Cd-Te і розмір частинок осаду.

The electrochemical cosedimentation of cadmium and tellurium in 0,5 М CdCl₂ + (0,01...0,1) М TeCl₄ dimethylsulfoxide solutions at 20...60 °С was investigated. Thin films forming by pulse plating technique at potentials up to -2.5 V was shown. Components content in Cd-Te system and sediment parts dimensions controlling by pulses and pauses duration and they correlation.

Вступ. Освоєння джерел нетрадиційної енергії спричинило активні дослідження у області одержання полікристалічних напівпровідникових плівок. Типовим представником цього класу сполук є кадмію телурид, перевагою якого оптимальна ширина забороненої зони [1].

Метою цієї роботи є дослідження електрохімічного співосадження кадмію та телуру в диметилсульфоксидних (DMSO) розчинах у режимі імпульсного струму. Вона є продовженням досліджень електрохімії напівпровідників у середовищі апротонних розчинників [2, 3].

Експериментальна частина. Дослідження проводили у розчинах 0,5 М CdCl₂ + (0,01...0,1) М TeCl₄ в DMSO за температур 20...60 °С. CdCl₂, TeCl₄, DMSO та ізопропанол брали марки "хч". Електродні процеси вивчали на потенціостаті IPC-Pro зі стандартною триелектродною коміркою, телуровим допоміжним електродом і хлорид-срібним електродом порівняння із швидкістю розгортки 2 мВ/с. Осадження проводили на торець графітового стрижня діаметром 6 мм. Зразки зачищали дрібнозернистим наждаковим папером, полірували оксамитовою тканиною та промивали ізопропанолом.

Тривалість електролізу пропорційна масі покриття товщиною 4 мкм (за ВС = 100 %). Після досліду зразки промивали в DMSO, ізопропанолі і сушили на повітрі за 40 °С. Поверхню осажденного сплаву та кількісний склад досліджували на растровому електронному мікроскопі РЭММА-102-02.

Результати досліджень та їх обговорення. Сумісне осадження кадмію і телуру характеризується багатостадійністю процесу, що підтверджується характером поляризаційних кривих (рис.1). У досліджуваних розчинах за температур 20...60 °С, на усіх кривих можна відзначити головні три ділянки. На ділянці I (0,4...-0,2 В) спостерігаються малі значення густини струму, що можна пояснити зарядженням подвійного електричного шару. Ділянка II (-0,2...-1,2 В), відповідає осадженню телуру [2]. Для ділянки III (-1,2...-2 В), характерне переважно лінійне зростання струму, що спричинене електровідновленням кадмію [3].

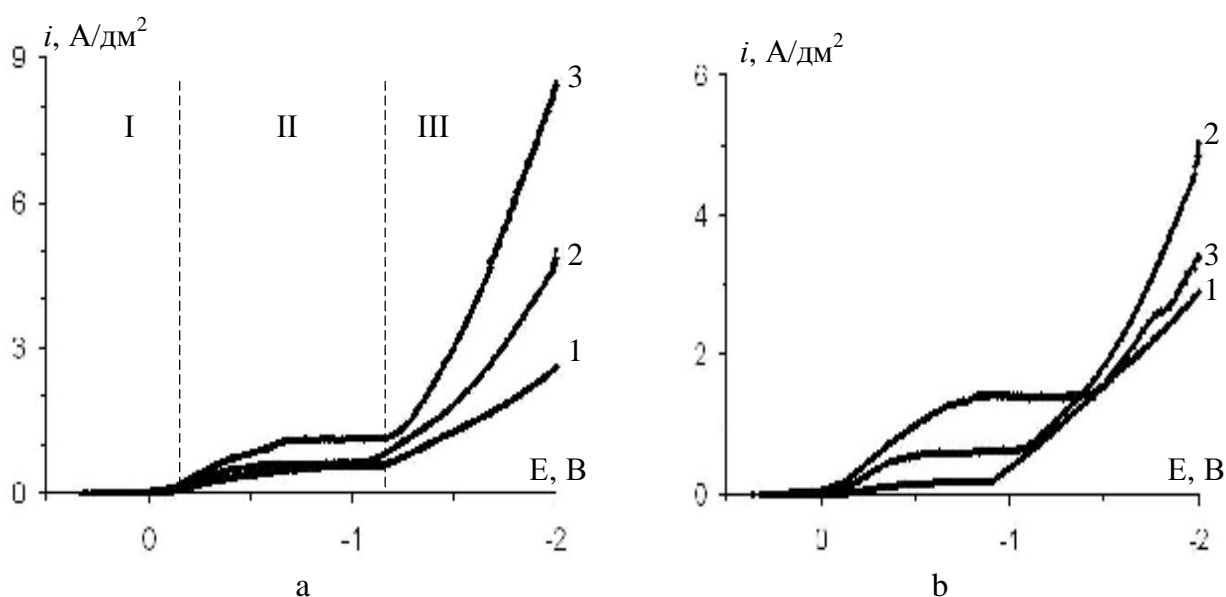


Рис. 1. Катодні поляризаційні криві у 0,5 М CdCl_2 + n М TeCl_4 в DMSO:
 а) n = 0,05 за t (°С): 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; б) 40 °С за n: 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1

Підвищення температури на 10 °С спричиняє зростання катодної густини струму максимально на 50 %. Збільшення концентрації TeCl_4 проявляє неоднозначний вплив на катодне осадження. За вмісту 0,1 М TeCl_4 початок ділянки III зсувається на 0,7 В вправо відносно розчину з 0,01 М TeCl_4 , що є наслідком збільшення густини граничного дифузійного струму.

За стаціонарного режиму електролізу у розчинах з вмістом TeCl_4 0,1 М вдається отримувати плівки за катодних потенціалів нижче -1,25 В. Однак при цьому не вдається регулювати співвідношення компонентів осаду. Зниження концентрації до 0,05 М TeCl_4 у розчині спричиняє зменшення вмісту телуру в покритті, але призводить до утворення крайових дефектів і навіть до формування губчастих осадів. Це є результатом прояву концентраційної поляризації.

За імпульсного режиму електролізу утворення плівок спостерігалось у ширшому діапазоні потенціалів (-1...-2,5 В), окрім розчину з концентрацією TeCl_4 0,01 М. Окрім цього, співвідношення компонентів регулюється тривалістю імпульсів струму (τ_i) та пауз ($\tau_{\text{п}}$). Зростання тривалості імпульсів спричиняє збільшення вмісту кадмію в осаді, а паузи – відповідно телуру. Параметрами імпульсного струму досягається вміст кадмію в покриттях Cd-Te до 33 % ат. Змінюється також морфологія осадів і розміри зерен (рис. 2). Із зменшенням тривалості імпульсу та збільшенням співвідношення $\tau_i/\tau_{\text{п}}$ спостерігається тенденція до формування дрібнокристалічних покриттів з розмірами структурних складових 0,5...3 мкм.

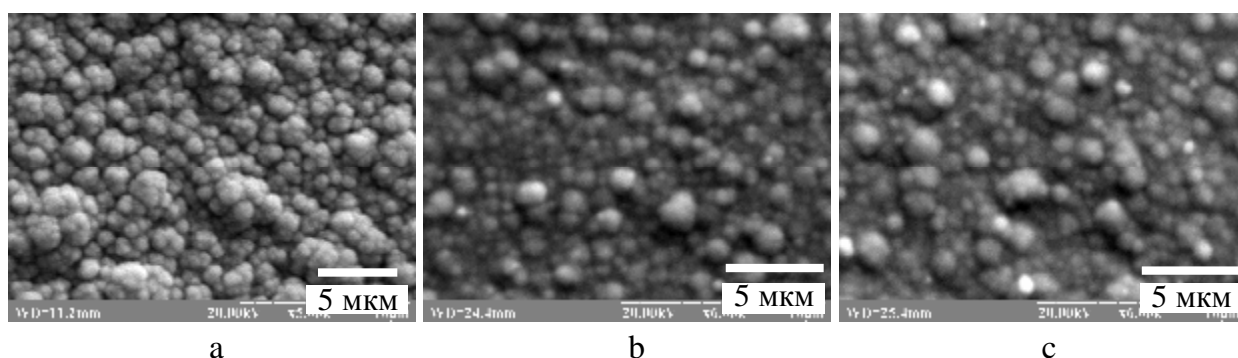


Рис. 2. Морфологія катодного осаду (40 °С, 0,5 М CdCl_2) за електролізу в імпульсному режимі (тривалість імпульсу та паузи у с):

- а – 1,5 В, $\tau_i/\tau_{\text{п}} = 2/5$ (0,05 М TeCl_4); б – 2 В, $\tau_i/\tau_{\text{п}} = 0,2/0,2$ (0,1 М TeCl_4);
 с – 2,5 В, $\tau_i/\tau_{\text{п}} = 0,2/0,2$ (0,1 М TeCl_4)

Висновки. Імпульсний режим струму у розчинах 0,5 М CdCl_2 + (0,01...0,1) М TeCl_4 в DMSO за температур 20...60 °С дає змогу отримувати плівкові покриття системи Cd-Te і впливати на їх кількісний склад. За стаціонарного режиму електролізу щільні плівки утворюються тільки до потенціалів -1,25 В і з низьким вмістом кадмію. Співосадження імпульсним струмом дає змогу отримувати плівки за потенціалів до -2,5 В з розміром зерен 0,5...3 мкм.

Список літератури: 1. Є.В. Кузьмінський, Г.Я. Колбасов, Я.Ю. Тевтуль, Н.Б. Голуб. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. – К.: Академперіодика, 2002. – 182 с. 2. Кунтьий О.И., Охремчук Е.В., Яворский В.Т. Электрохимическое осаждение теллура из растворов TeCl_4 в апротонных растворителях. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, Вып. 8. – С. 1287 – 1290. 3. Orest Kuntiyi, Oleg Bilan, Viktor Yavorskyi and Yevhen Okhremchuk. Cadmium electrochemical reduction in CdCl_2 solutions in dimethylsulfoxide and morphology of cathode deposit // Chemistry & Chemical Technology. – 2007. – V. 1, № 1. – P. 23 – 26.

В.Л. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук,

В.А. КОТОК, В.В. МАЛЫШЕВ, ДВНЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛЬ ГИДРОКСИДА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Проведено вивчення структурних та електрохімічних характеристик зразків нікель гідроксиду, отриманих різними способами: методом «викручування», електрохімічним способом в щілинному діафрагмовому електролізері (ЩДЕ) при різних густинах струму, хімічним способом – Al стабілізований, а також промисловий зразок в якості контрольного. Визначено, що висока кристалічність гідроксиду негативно впливає на електрохімічні властивості. Встановлено, що електрохімічно отриманий гідроксид має в своїй будові як α -, так і β -Ni(OH)₂, та є, вірогідно, подвійно-шаровою гідроксидом. Найкращі електрохімічні властивості мають зразки Al-стабілізований α -Ni(OH)₂ ($K_{\text{викор}} = 110\%$ без активатора Co, $K_{\text{викор}} = 155\%$ з Co), та електрохімічно синтезовані в ЩДЕ при оптимальних густинах струму 10 та 12 а/дм² ($K_{\text{викор}} = 75 - 76\%$ без активатора Co, $K_{\text{викор}} = 90\%$ з Co), тоді як у промислового зразка $K_{\text{викор}} = 65\%$ з активатором Co.

The investigation of structural and electrochemical properties of different samples of nickel hydroxide was carried out. These samples was obtaining by different methods: chemical “twist” method, electrochemical method in he slit diafragm electrolizer (SDE) under different current density, chemical method with Al-stabilized DLH obtaining and industrial hydroxide as refferense sample. Show, that high crystal hydroxide has bad electrochemical properties. Shiw, that electrochemically obtaining samples consist of α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂ and its structure like DLH. These samples and DLH sample have higher electrochemically properties than the industrial sample of hydroxide.

Введение. Щелочные никель-кадмиевые, никель-железные и особенно никель-металгидридные аккумуляторы находятся в тройке наиболее производимых аккумуляторов. Они очень перспективны в качестве источников энергии для электромобилей и гибридных автомобилей. Положительным электродом этих аккумуляторов является окисно-никелевый электрод. Его активное вещество – гидроксид никеля, и от характеристик гидроксида зависят характеристики аккумулятора. Ni(OH)₂ существует в двух модификациях: α -Ni(OH)₂ (формула 3Ni(OH)₂·2H₂O) и β -Ni(OH)₂ (формула β -Ni(OH)₂) [1]. В промышленных образцах щелочных аккумуляторов используют β -Ni(OH)₂ достаточно высокой кристалличности, полученный химическим способом методом обратного синтеза. Целью данной работы является определение наиболее перспективных методов получения, при которых никель гидроксид будет иметь высокие электрохимические характеристики.

Методика экспериментов. Нами изучены характеристики следующих образцов гидроксида никеля:

1) полученных электрохимически из сульфата никеля в щелевом диафрагменном электролизёре (ЩДЭ) при различных плотностях тока [2]. Сущность метода [3]. В процессе электролиза на катоде образовывался ОН⁻, который в объеме реагировал с ионами Ni²⁺ с образованием гидроксида. Полученный осадок выносился из аппарата и сразу отфильтровывался от маточного раствора с помощью вакуум-фильтра;

2) полученных химическим способом «выкручивания»: медленным улетучиванием аммиака из раствора гидроксида тетраамминникеля с разрушением комплекса;

3) слоистый двойной гидроксид никеля (СДГ), стабилизированный алюминием;

4) образец промышленного гидроксида никеля фирмы «Богемия» (Чехия) (контрольный образец).

Таблица 1

Маркировка образцов

Образец	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
Метод получения	Э/х i=4 А/дм ²	Э/х i=6 А/дм ²	Э/х i=8 А/дм ²	Э/х i=10 А/дм ²	Э/х i=12 А/дм ²	Э/х i=15,7 А/дм ²	Промышлен.	СДГ Ал-стаб.	“выкрученный”

Все синтезированные образцы проходили последующую обработку по схеме: первая сушка (70 °С) → размол → рассев на сите 71 мкм → замачивание в дистиллированной воде → фильтрование и вторая сушка.

Методы изучения структуры:

1) снятие рентгеновских дифрактограмм (в Со К α -излучении);

2) термогравиметрический анализ (от 20 до 500 °С при скорости нагрева 5 °С/мин);

3) HR SEM (поэлементный анализ).

Методы изучения электрохимических свойств:

1) циклическая вольтамперометрия. Проводилась в ячейке ЯСЭ-2 на потенциостате ПИ-50-1. Рабочий электрод: основа – никелевая сетка на никелевой фольге; активная масса – 74 % гидроксида, 16 % графита, 10 % ПТФЭ. Электролит – 4,5 М КОН. Скорость развертки 1 мВ/с.

2) гальваностатическое циклирование. Проводилось на специально скон-

струированной ячейке. Рабочий электрод: основа – никелевая сетка на никелевой фольге; активная масса – 81 % гидроксида, 16 % графита, 3 % ПТФЭ. Противозлектрод – кадмиевый. Электролит – 4,5 М КОН. Заряд 18 часов с 20 % перезарядом, разряд в 5-ти часовом режиме.

Обсуждение результатов. Структурные характеристики. Образец И («выкрученный») является высококристаллическим β -Ni(OH)₂ (рис. 1), его можно использовать в качестве эталона β -Ni(OH)₂. Следовательно эндотермический пик (при $t \sim 330$ °С) на DTA кривой дериватограммы (рис. 2) указывает на кристаллический β -Ni(OH)₂. Промышленный образец (Ж) также является достаточно кристаллическим β -Ni(OH)₂. Образец З является α -Ni(OH)₂, на что указывает пик на дифрактограмме при $2\theta = 13 - 15^\circ$ (рис. 1) и отсутствие эндотермического эффекта на DTA кривой (рис. 2). Образцы А-Е, синтезированные в ЩДЭ, имеют в своей структуре как β -Ni(OH)₂, так и α -Ni(OH)₂ (рис.1), при этом отсутствует эндотермический пик на дериватограмме, характерный для β -Ni(OH)₂ (рис.2). Вероятно, эти образцы имеют структуру, подобную СДГ (слоистым двойным гидроксидам). Результаты HR-SEM и качественного анализа показали, что α -структура стабилизируется SO_4^{2-} , которые включены в решётку.

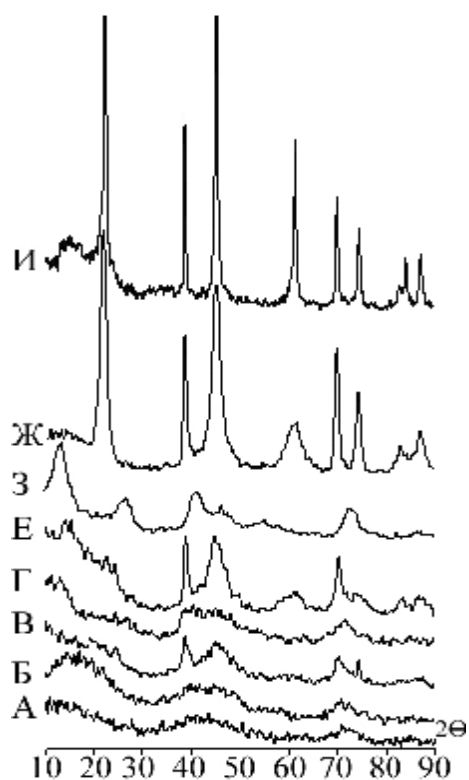


Рис. 1 Дифракто-граммы образцов А – И

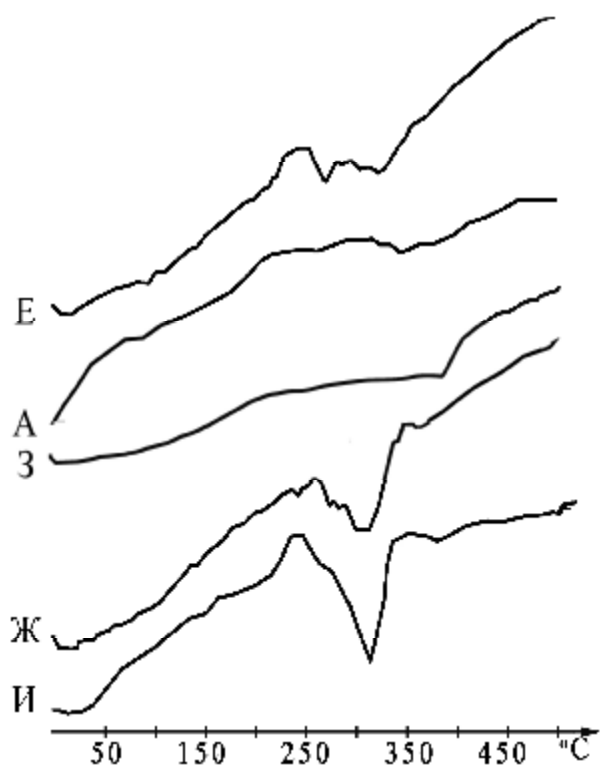


Рис. 2. Деривато-граммы некоторых образцов (DTA-кривые)

Электрохимические характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент использования различных образцов никель гидроксида

Образец	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
$K_{исп}$, %	55	63	67	76	74	66	-	110	46,5
* $K_{исп}$, %	-	-	-	83	90	-	64**	155	-

* – с добавкой активатора Со (5 % Со к Ni), ** – образец Ж изначально содержал Со

Результаты показали, что высококристаллический образец И имеет $K_{исп}$. Для образцов А – Е существует оптимальная плотность тока получения, при которой $K_{исп}$ наибольший (образцы Г и Д, которые имеют в своей структуре чётко выраженные β и α фазы), при этом $K_{исп}$ превышает этот параметр для промышленного образца. Наибольшую $K_{исп}$ имеет образец З, являющийся СДГ. При использовании активатора (Со) $K_{исп}$ наилучших образцов (Г, Д, З) сильно возрастает и существенно превосходит результаты для промышленного образца. Кроме того, показано, что образец З (Al-стабилизированный α -Ni(OH)₂) способен заряжаться более чем на 1 е ($K_{исп} > 100$ %).

Выводы.

- 1) Наилучшие электрохимические свойства проявляют гидроксиды с оптимальной кристаллическостью и слоистой структурой;
- 2) Наиболее перспективными методами получения являются химический с получением стабилизированного СДГ и электрохимический в ЩДЭ при оптимальных плотностях тока.

Список литературы: 1. Вессерман И. М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с. 2. Коваленко В.Л., Коток В.А., Пинизлле И.Д., Кошель Н.Д., Приймак В.В. Получение гидроксида никеля как активного вещества щелочных аккумуляторов в щелевом диафрагменном электролизёре. // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – №. 16. – С. 76 – 79.

Поступила в редколлегию 18.04.08

В.Л. КОРНИЕНКО, докт. хим. наук,

Г.А. КОЛЯГИН, канд. хим. наук, ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА РАСШИРЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТАХ В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Проведений електросинтез з'єднань впровадження графіту ГТ-1 і ГАК-3 в сірчаній і азотній концентрованих кислотах. Виготовлені і досліджені зразки пористих композиційних матеріалів на основі розширеного графіту з гидросульфата графіту ГТ-1, нітрату графіту ГАК-3, і фторопласту-4Д (5 – 15 мас %) з об'ємною щільністю 650-800 г·л⁻². Проведено дослідження відновлення кисню на розширеному природному графіті в кислих і лужних електролітах.

Intercalation compounds of GT-1 and GAK-3 graphites were electrically synthesized in concentrated sulfuric and nitric acids. Porous composite samples based on thermally expanded graphite produced from GT-1 graphite hydrosulfate, GAK-3 graphite nitrate and fluoroplastic-4D (5 – 15 wt %), with a volume density of 650-800 g·l⁻², were fabricated and studied. Reduction of oxygen on the expanded natural graphites in acid and alkaline electrolytes it was research.

Расширенный природный графит (РПГ) является одним из новых, широко исследуемых материалов в плане применения в электрохимических системах [1 – 3]. В связи с этим, представляет интерес исследовать электрохимическое восстановление кислорода на РПГ как в прикладном плане, так и в теоретическом, тем более что ранее электровосстановление кислорода на РПГ не проводилось и не исследовалось.

Електролизёр для електросинтеза соединений внедрения, характеристики используемых графитов, методика получения ПРГ, изготовление электродов и описание экспериментов приведены в [1, 3]. Электрохимические измерения проводили в 3 м. КОН и 0,2 м. K₂SO₄ + 0,3 м. H₂SO₄ (рН 0,6) водных растворах при 20°С и атмосферном давлении.

Исследование электропроводности электродов на основе РПГ и фторопласта показали, что они по сравнению с электродами из ацетиленовой сажи обладают большей электропроводностью (2 и 90 См·см⁻¹ соответственно) [1].

В [3] методом циклической вольтамперометрии нами была определена ёмкость двойного слоя электродов из ПРГ (1,1 – 0,24 Ф·г⁻¹) и по литературным данным о удельной ёмкости ПРГ (13,7 мкФ·см⁻²) была оценена истинная площадь, смоченная электролитом поверхности электродов, которую исполь-

зовали для расчёта тока обмена из значений коэффициентов уравнения Тафеля. Для электрода из ГАК–3 она равна примерно $1.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ в расчёте на вес графита или $0,059 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2}$, в расчёте на габаритную поверхность электрода, и для электрода из ГТ–1 $1,7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0,056 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Средний радиус смоченных электролитом пор варьируется от 43 до 330 нм. С увеличением плотности электродов уменьшается ёмкость площадь смоченной поверхности габаритная плотность тока и увеличивается средний диаметр гидрофильных пор, что обусловлено блокировкой мелких пор частицами фторопласта–4Д.

Некоторые полученные и рассчитанные данные для электродов с 10 масс. % политетрафторэтилена приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на расширенных графитах в кислом и щелочном электролитах

Марка графита	Среда	Коэффициенты в уравнении Тафеля, В		Ток обмена на единицу габаритной поверхности электрода, $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	Ток обмена на единицу рабочей поверхности электрода, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	Коэффициент переноса α
		<i>a</i>	<i>b</i>			
ГАК-3	щелочная	0,15	0,078	0,013	$2 \cdot 10^{-4}$	0,4
	кислая	0,28	0,12	0,0044	$0,8 \cdot 10^{-4}$	0,25
ГТ-1	щелочная	0,1	0,062	0,023	$4 \cdot 10^{-4}$	0,46
	кислая	0,25	0,12	0,0065	$1 \cdot 10^{-4}$	0,25

Качественно значения наклонов на РПГ совпали со значениями, полученными на пирографите [4]: 80 мВ в 0.1 м. КОН и 160 мВ при рН 0.6, что позволяет предположить, что механизм электровосстановления O_2 на расширенном графите не отличается от механизма на пирографите [4]. Восстановление идёт без разрыва связи в молекуле кислорода до пероксида водорода, что подтверждается присутствием в электролите H_2O_2 , и дальнейшим восстановлением H_2O_2 до воды. Как и на других углеродных материалах, первоначальный наклон на РПГ в кислой среде больше, чем в щелочной. На графитовых электродах наклон примерно в 2 раза больше чем на электродах из ацетиленовой сажи. Коэффициент переноса α в щёлочи примерно в два раза больше, чем в кислом растворе.

Методом полуэмпирического моделирования [5, 6] сделана оценка диапазонов токов работы электродов с преимущественным преобладанием кинетического, омического или диффузионного режимов. Так в щёлочи в диапазоне габаритного тока $0,8 \leq i \leq 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ предполагается омический режим, при меньшем и большем токе соответственно кинетический и диффузионный. Последний, видимо, определяется концентрационной поляризацией связанной с трудностями по отводу H_2O_2 из пор электрода и защелачиванием в них электролита. Преобладанию диффузионных затруднений по отводу H_2O_2 над диффузией кислорода способствует соотношение газовой и электролитной пористостей 52,3 об% и 7,3 для ГАК и 47,3 и 11,1 об. % для ГТ соответственно. Для кислого электролита омический режим находится в диапазоне $0,1 \leq i \leq 0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. В щелочном растворе омический режим начинается при больших токах по сравнению с кислым электролитом, так как электропроводность 3 м. КОН ($50 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) больше электропроводности кислого раствора ($10 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$).

Проведённые исследования показали, что механизм восстановления кислорода на ПРГ не отличается от механизма восстановления O_2 на обычных углеродистых материалах, а электрохимическая активность гидрофобизированных электродов из ПРГ очень низкая, из-за неразвитости поверхности трёхфазного контакта. Какого-либо влияния условий приготовления РПГ на их электрохимические характеристики не обнаружено.

Список литературы: 1. Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Кузнецов Б.Н. и др. Электрическая проводимость гидрофобизированных электродов из терморасширенного графита и их активность при электровосстановлении кислорода. // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 10. – С. 1653 – 1658. 2. Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Левченко А.В. и др. Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 83 – 94. 3. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Ёмкость двойного слоя газодиффузионных электродов из сажи и расширенных природных графитов и оценка площади поверхности, смоченной электролитом. // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 8. – С. 1302 – 1306. 4. Тарасевич М.Р., Сабиров Ф.З., Буштейн Р.Х. Механизм электрохимического восстановления кислорода на пирографите. // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1971. – Т. 7, № 3. – С. 404 – 407. 5. Alcaide F., Brillas E., Cabot P.-L. Oxygen reduction on uncatalyzed carbon-PTFE gas diffusion cathode in alkaline medium. // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, № 2. – P. E64 – E70. 6. Xia Z.T., Chan S.H. Analysis of carbon-filled gas diffusion layer for H_2 /air polymer electrolyte fuel cells with an improved empirical voltage-current model. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32, № 7. – P. 878 – 885.

Поступила в редакцию 14.04.08

Л.М. КОРОТАЕВА, канд. хим. наук,
Т.Я. РУБИНСКАЯ, канд. хим. наук, *И.А. РЫБАКОВА*, канд. хим. наук,
В.П. ГУЛЬТЯЙ, докт. хим. наук, Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИЛПИРИДИЛСУЛЬФОНОВ

Методами полярографии и препаративного электролиза изучено электрохимическое восстановление (ЭВ) серии алкилпиридилсульфонов на ртутном катоде при различных составах фонового электролита. Найдены условия препаративного электролиза, приводящие к селективному расщеплению $C_{py}-S$ связи. Показано, что наличие адамантильного заместителя в пиридиновом цикле влияет на направление процесса ЭВ, вследствие изменений характера взаимодействия сульфонов и полупродуктов их ЭВ как с растворителем (сольватация), так и с электродом (адсорбция).

Electrochemical reduction (ER) of a series of alkylpyridylsulfonylnes at the mercury cathode was studied by polarography and preparative electrolysis. The conditions for selective $C_{py}-S$ bond cleavage during preparative electrolysis were determined. It was shown, that the presence of the adamantyl substituent in the pyridine cycle affects the ER process direction owing to the changes in the character of the interaction of sulfones and their ER by-products with both the solvent (solvation) and with the electrode (adsorption).

Высокая биологическая активность органических соединений, имеющих адамантильную группу хорошо известна [1], поэтому изучение таких соединений электрохимическим методом представляет как научный, так и практический интерес.

В частности, при синтезе адамантилпиридинов [2] по реакции гомолитического адамантирования пиридина, для защиты положений 2 и 4 пиридинового цикла, была использована алкилсульфонильная группа. Это позволило существенно увеличить выход продуктов реакции – соответствующих адамантилзамещенных алкилпиридилсульфонов, а также селективность процесса. Требовалось найти приемлемые условия для удаления этой защиты.

Методами полярографии и препаративного электролиза изучено электровосстановление (ЭВ) серии сульфонов: модельных – 2-(алкил-сульфонил)пиридинов (Alk = Me (1), *t*-Bu (2)) и адамантилзамещенных – 4-(1-адамантил)-2-(алкилсульфонил)пиридинов (Alk = Me (3), *t*-Bu (4)) и 2-(1-адамантил)-4-(*t*-Bu-сульфонил)пиридина (5).

В условиях полярографических измерений в ДМФА на фоне ТБАП (табл. 1) высоты первых волн сульфонов **1 - 5** несколько ниже двухэлектронного уровня. При добавлении воды к ДМФА растворам или в 96% EtOH высоты первых волн приближаются к двухэлектронному уровню, что указывает на протонирование первоначально образующихся анион-радикалов (AP). Отметим, что небольшие добавки соли лития к растворам сульфонов **1 - 5** в апротонной среде также приводят к росту первых волн до двухэлектронного уровня, но без сдвига $E^{I}_{1/2}$. По-видимому, в присутствии катиона лития (Li^+) в растворе происходит образование ионных пар $AP...Li^+$, что способствует переносу второго электрона при потенциале первой волны – E^I .

Таблица 1

Потенциалы первых волн восстановления сульфонов (**1 – 5**) на Hg-капающем элетроде

№	Состав фонового электролита	$-E^{I}_{1/2}$, В сульфонов (отн. нас.к.э.)				
		1	2	3	4	5
1.	ДМФА, 0.1 М ТБАП	1.95	2.02	2.12	2.04	1.88
2.	85 % ДМФА – H ₂ O, 0.1 М ТБАП	1.87	1.79	1.99	2.08	1.75
3.	96 % EtOH, 0.1 М ТБАП	1.79	1.73	1.82	1.98	—**
4.	96 % EtOH, 0.1 М LiClO ₄	1.68*	1.69*	1.80	1.96	—**

*растворитель – MeOH, **Соединение **5** в EtOH не растворяется.

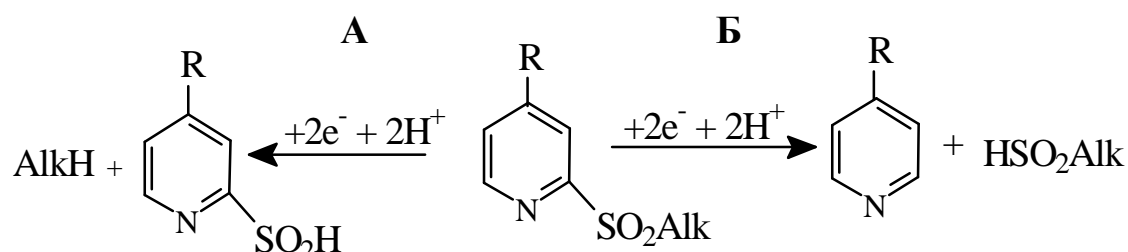
Более низкое значение $E^{I}_{1/2}$ сульфона **5** в условиях опыта 1 связано, очевидно, с наличием электроноакцепторной алкилсульфонильной группы в положении 4 пиридинового цикла; увеличивается поляризуемость молекулы, что и облегчает ее восстановление.

В условиях опытов 2 и 3 наблюдается заметный сдвиг $E^{I}_{1/2}$ сульфонов **1, 2, 3, 5** в область менее катодных потенциалов. Причиной этого сдвига, по нашему мнению, является сольватация протогенным растворителем. Очевидно, что алкилпиридилсульфоны способны образовывать водородные связи за счет свободных электронных пар атома азота гетероцикла как с EtOH, так и с молекулами воды или ее ассоциатами с ДМФА. Отметим, что для сульфона **4**, имеющего два объемных заместителя, в этих случаях сдвиг $E^{I}_{1/2}$ незначителен.

Как известно [3], межмолекулярные взаимодействия в жидкостях подразделяют на специфические (донорно-акцепторные) и неспецифические (уни-

версальные) за счет ван-дер-ваальсовых сил. В большинстве случаев более сильные специфические взаимодействия – водородные связи, определяют структуру растворителя, а также его взаимодействие с растворенными веществами и тем более с заряженными частицами (катионами, анионами, анион-радикалами). Очевидно, что наличие объемного алкильного заместителя может привести к усилению влияния неспецифических взаимодействий и, как следствие, заметно повлиять на электрохимические характеристики.

Исходя из классических представлений [4], в условиях препаративного ЭВ алкилпиридилсульфонов **1** – **4** возможны два направления расщепления C–S связи – А и Б, аналогично и для сульфона **5**.



R = H, Alk = Me (**1**), *t*-Bu (**2**)

R = Ad, Alk = Me (**3**), *t*-Bu (**4**)

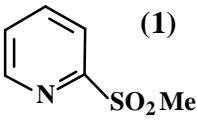
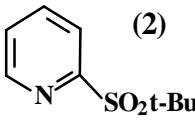
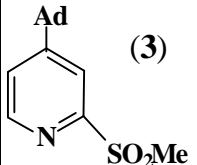
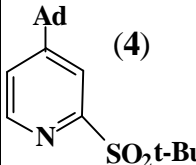
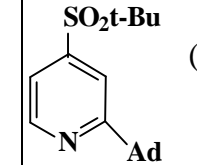
При изучении ЭВ модельных сульфонов **1** и **2** нами было установлено [5], что в зависимости от условий проведения электролиза (в частности природы и состава растворителя) возможны оба направления с отщеплением как гетероароматического, так и алкильного фрагментов. Важная роль неспецифических взаимодействий выявилась при ЭВ сульфона **2** с объемным *t*-Бу-заместителем. Оказалось, что на направление и селективность расщепления C–S связи оказывает влияние даже длина алкильного радикала спирта – растворителя.

Нами показано, что при ЭВ на Hg-катоде сульфонов **1** и **2** еще одним возможным направлением приэлектродных реакций является образование Hg-органических соединений. Классические описания и рассмотренные ранее механизмы катодного расщепления различных сульфонов не предусматривали такое направление процесса. Более того, обнаружено, что в безв. ДМФА или 96 % EtOH (фон – LiClO₄) проведение электролиза сульфонов **1** и **2** абсолютно невозможно из-за образования дробной ртути. Напротив, при ЭВ адамантилзамещенных сульфонов **3** – **5** на Hg-катоде в неводном растворителе образование дробной ртути не наблюдается [6]. Однако из-за их низкой растворимости ограничен выбор растворителя для проведения электро-

лиза. Эмпирически найденные условия препаративного ЭВ, приводящие к селективному расщеплению $C_{py}-S$ связи для каждого из сульфонов **1** – **5**, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия препаративного ЭВ сульфонов **1** – **5**, приводящие к селективному расщеплению $C_{py}-S$ связи на Hg-катоде

Соединение	 (1)	 (2)	 (3)	 (4)	 (5)
Растворитель	60 % EtOH – H ₂ O	60 % MeOH – H ₂ O,	80% EtOH – H ₂ O	90% EtOH – H ₂ O	ДМФА
Фоновая соль	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiClO ₄
<i>E</i> , В (отн. нас.к.э.)	– 1.85 В	–1.65 В	–1.85	–1.9	–1.9

Обнаружено, что направление расщепления сульфонов **3**, **4** и **5** практически не зависит от условий ЭВ и, главным образом, определяется структурой соединений. Однако при этом на селективность ЭВ влияет взаимное расположение адамантильного и алкилсульфонильного заместителей в пиридиновом цикле. В частности, нами показано [6], что при ЭВ сульфонов **3** и **4** в зависимости от условий ЭВ могут происходить и более глубокие превращения – образование гидрированных продуктов.

По нашему мнению, введение объемного алкильного заместителя в молекулу органического соединения существенно влияет на его реакционную способность. С одной стороны, очевидно, меняется характер взаимодействия с растворителем (сольватация), т.е. уменьшается способность к специфическим взаимодействиям, а к неспецифическим увеличивается. С другой стороны, это неизбежно приведет к снижению адсорбции на электроде, что предотвратит образование Hg-органических соединений, т.е. возникновение дробной ртути. В результате этого протекание и направление процесса ЭВ могут кардинально измениться.

В работе [7] описано ЭВ на Hg-катоде (ДМФА, Bu₄NBF₄) алкил-2-пиридилсульфонов с объемным алкильным заместителем при сульфониальной группе (Alk = n-C₄H₉, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₈H₃₇), которое приводит к селективному расщеплению $C_{py}-S$ связи. В этом случае образования Hg-органических со-

единений не отмечено. Эти данные подтверждают предлагаемую нами трактовку влияния структуры сульфонов с объемным алкильным заместителем на направление ЭВ.

Методика эксперимента. Полярографические измерения проводились на полярографе ПУ-1 по трехэлектродной схеме включения ячейки: ртутный капающий электрод ($m = 1.05$ мг/с, $t = 0.8$ с), вспомогательный электрод – донная ртуть, электрод сравнения – насыщенный каломельный (нас.к.э.).

Препаративный электролиз при контролируемом потенциале проводили с использованием потенциостата П-5848 с пористой стеклянной диафрагмой в атмосфере аргона. Катод – донная ртуть, анод – Pt-сетка, электрод сравнения – нас.к.э.

Выход пиридина и адамантилпиридинов оценивался непосредственно в растворах после окончания электролиза методами ГЖХ, ТСХ и УФ-спектрофотометрии. Строение адамантилпиридинов подтверждено спектрами ПМР, которые совпадают с описанными ранее [8].

Выводы. В работе сопоставлены результаты изучения ЭВ серии алкилпиридилсульфонов методами полярографии и препаративного электролиза. Наглядно продемонстрировано влияние объемного алкильного заместителя на потенциал и направление расщепления C–S связи сульфонов. В результате детального исследования предложены мягкие условия препаративного электрохимического удаления алкилсульфонильной защиты – заключительной стадии синтеза 2- и 4-адамантилпиридинов.

Список литературы: 1. Ковалев И.Е. // Хим. Фарм. Журн. – 1977. – № 11. – С. 19. 2. Рыбакова И.А., Прилежаева Е.Н., Коротаева Л.М., Стрельцова Е.Д., Литвинов В.П. // Докл. АН. – 2005. – Т. 400. – С. 206. 3. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. Сб. – М.: Наука, 1989. – С. 36. 4. Органическая электрохимия. Под ред. М. Байзера и Х. Лунда (перевод с англ.). – М.: Химия, 1988. – 1023 с. 5. Коротаева Л.М., Рубинская Т.Я., Рыбакова И.А., Гультай В.П. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1228. 6. Коротаева Л.М., Рубинская Т.Я., Рыбакова И.А., Гультай В.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 1, (в печати). 7. Delaunay J., Mabon G., Chaquiq el Badre M., Orliac A. and Simonet J. // Tetrahedron Lett. – 1992. Vol. 33. – P. 2149. 8. Рыбакова И.А., Прилежаева Е.Н., Литвинов В.П. // Журн. Орган. Химии. – 1995. – Т. 31. – С. 670.

Поступила в редколлегию 25.04.08

В.А. КОТОК, аспирант, **Н.Д. КОШЕЛЬ**, докт. хим. наук,
А.А. ГРЕЧАНЮК, студент, УДХТУ, г. Днепропетровск,
М.В. КОСТЫРЯ, канд. техн. наук,
Е.В. КАШЕВАРОВА, Институт транспортных систем и технологий
НАН Украины «ТРАНСМАГ», г. Днепропетровск

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ

У роботі розглянуті порівняльні кінетичні характеристики гідроксида нікелю як активної речовини лужних акумуляторів. Дані отримані методом прискореного імпульсного розряду. Метод розроблено для порівняння характеристик матеріалів, отриманих різними способами.

Comparative kinetic characteristics of nickel hydroxide as active substance of the alkaline accumulators have been examined during the investigation. The results have been received by a method of intensive pulse discharge. The said method was worked out for comparison of characteristics of materials received by various ways.

Метод ускореного імпульсного розряду (УИР) тонких (100 мкм) пористих електродов, описаний в [1 – 3], дозволяє визначати найбільш повну характеристику активного речовини NiOOH – «структурну активність» [3], представляючу собою произведение коефіцієнта дифузії протона в кристаллической решетке на квадрат удельной поверхности пористого електрода DS_0^2 , с^{-1} . При известной величине удельной поверхности можно определить эффективный коэффициент дифузії протонов. В настоящем сообщении приведены результаты исследования структурной активности материалов на основе системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученных различными способами.

Експериментальна частина. Активну масу, що містить невелике кількість фторопластової емульсії, запресовували в нікелеву сітку товщиною 100 мкм. Загальна маса чистого гідроксида нікелю (II) в різних електродів становила 0,03 – 0,05 г. Противоелектродом в герметизованій клітинці служив електрод з суміші оксиду кадмію з графітом, з багаторазовим перевищенням кількості кадмію по відношенню до нікелю. Кадмієвий електрод заряджали неповністю. Між електродів розміщувався се-

паратор из полимерной ткани толщиной 150 мкм, пропитанный электролитом 6М КОН. Заряд электродов производили в 18-часовом режиме с коэффициентом перезаряда 1,2. Разрядные кривые снимали при повышенной плотности тока 6 А/см^3 в гальваностатическом режиме с короткими (2 с) отключения тока для измерения равновесного потенциала и токовыми импульсами 20 с. Для оценок использовали параметры второго разрядного цикла, выполненного при плотности тока 6 А/см^3 , изменения потенциала записывали в память ПК с шагом дискретизации 1 с. Некоторые материалы оценивали также методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рисунке приведены разрядные кривые для промышленного ГЗН, рассеянного на две части с «крупными» (фракция 40 – 70 мкм) и «мелкими» (фракция 0 – 40 мкм) частицами. Электрод из «мелких» частиц разряжается дольше и отдает большую емкость. Это отличие связано с меньшей истинной (поверхностной) плотностью тока разряда на мелких кристаллах. В обоих случаях активное вещество одно и то же, коэффициент диффузии одинаковый, поэтому различие в значениях DS^2 ($5,71 \cdot 10^{-4}$ и $2,29 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) связано только с величиной внутренней поверхности. Для «крупных» однородных частиц фракции 40 – 70 мкм рассчитанная приблизительно удельная поверхность равна $S \approx 1090 \text{ см}^{-1}$. Отсюда можно оценить и величину коэффициента диффузии протонов числом $D \approx 1,7 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ [4].

На электроде из «крупных» частиц имеет место большая «электрохимическая» поляризация, которая фиксируется как высота пиков на 2-секундных отключениях тока. В точках полуразряда ($\tau = 0.5 \tau_{\text{MAX}}$) она для кривых 1 и 2 равна соответственно около 20 и 80 мВ. Этот эффект качественно тоже понятен, поскольку истинная плотность тока обратно пропорциональна величине удельной поверхности частиц ГЗН. В действительности «электрохимическая» поляризация представляет собой сумму омического падения напряжения в твердой фазе, истинной электрохимической и части концентрационной поляризации.

На электроде из крупных частиц наблюдается постепенное возрастание «электрохимической» поляризации по мере разряжения, тогда как на электроде из частиц 0 – 40 мкм поляризация сохраняется постоянной практически

до конца разряда. Это указывает на значительный вклад падения напряжения на омическом сопротивлении частиц в поляризацию.

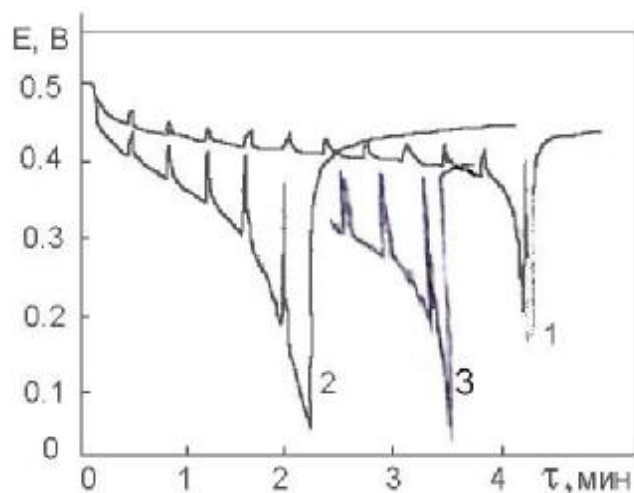


Рисунок – Разрядные кривые УИР на электродах, изготовленных из порошков 0 – 40 мкм (1) и 40 – 70 мкм (2). $i = 6 \text{ А/см}^2$.

$\alpha = 0,320$ (1) и $0,124$ (2).

3 – конечный участок разрядной кривой для ГЗН «Богемия», 0 – 70 мкм.

ГЗН производства предприятия «Богемия», с фракцией частиц 0–70 мкм, показал значение $DS^2 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, среднее между двумя описанными выше вариантами. Этот результат согласуется с предыдущими результатами, так как фракция 0 – 70 мкм должна иметь среднюю между двумя остальными удельную поверхность. «Электрохимическая» поляризация этого материала также повышена, как и у крупной фракции 40 – 70 мкм.

Исследовали также образцы ГЗН, синтезированные методом быстрого химического осаждения [4] из концентрированных горячих растворов NaOH и $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (тип «М» – мелкие) и методом медленного осаждения из холодных разбавленных растворов (тип «К» – крупные). Для обоих материалов были использованы широкие фракции порошков 0 – 70 мкм. Значения критерия DS^2 у этих свежеприготовленных образцов оказались значительно выше, чем у промышленных типов, и равны для ГЗН типа «М» – $(6 \div 8) \cdot 10^{-4}$ и для ГЗН типа «К» – $(11 \div 12) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Эта закономерность оказалась противоположной ожидаемой, т.к. у ГЗН типа «К» должен быть больший средний размер микрокристаллов и меньшая удельная поверхность. Причина, по-видимому, заключается в том, что у ГЗН типа «К» повышенное содержание внутрикристаллической воды (осадок ГЗН сильно гидратированный, гелеоб-

разный), поэтому должна иметь место повышенная подвижность протонов, что формально выражается в повышенном значении экспериментально определяемого коэффициента диффузии.

Исследовали ГЗН, синтезированный в присутствии адсорбирующихся добавок. Предполагалось, что адсорбция органического вещества на кристаллах в процессе осаждения может затормозить их рост. Был испытан ГЗН, синтезированный методом «М» с добавкой КМЦ в раствор в процессе осаждения. Однако критерий структурной активности полученного ГЗН $DS^2 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ оказался невысоким, хотя электрохимическая поляризация очень низкая (5 – 10 мВ), высокий средний потенциал разряда (0,46 В в точке полуразряда) и высокий положительный потенциал конца разряда (0,44 В). Напротив, синтезированный в присутствии бутиндиола ГЗН показал очень высокое значение $DS^2 = (9,5 - 10,3) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, вдвое большее по сравнению с простым типом ГЗН «М». Можно предположить, что адсорбирующийся полимер включается в структуру осадка и тормозит транспорт протонов, тогда как мономер бутиндиол действительно выполняет ожидаемую функцию торможения роста кристаллов.

Высокое значение критерия активности $DS^2 = (8 - 9) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, близкое к свежему химически синтезированному ГЗН типа «М», оказалось у ГЗН, синтезированного электрохимическим способом в щелевом электрокоагуляторе [5]. Этот перспективный метод позволяет осуществлять получение ГЗН в широком интервале условий, которые легко регулируются в процессе синтеза.

Список литературы: 1. Кошель Н.Д., Коток В.А. Разрядные характеристики оксидно-никелевого электрода. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2006. – № 2. – С. 104 – 106. 2. Кошель Н.Д., Коток В.А. Математическое моделирование кинетических закономерностей быстрого разряда однородного пористого оксидно-никелевого электрода. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2006, – № 3. – С. 128 – 132. 3. Кошель Н.Д., Коток В.А. Определение кинетической активности редокс-системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2008. – № 1. – С. 165 – 167. 4. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с. 5. Кошель Н.Д., Коваленко В.Л., Пинизелле И.Д. Электрокоагуляция с нерастворимыми анодами как метод извлечения цветных металлов из сточных вод. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1999. – № 1. – С. 191 – 193.

Поступила в редакцию 14.04.08

О.В. ЛИНЮЧЕВА, канд. тех. наук,

И.Г. КОЛБАСОВА, аспирант, НТУУ “КПИ”, г. Киев,

В.С. ВОРОБЕЦ, канд. хим. наук, Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ZnO

Були досліджені електрокаталітичні властивості електродів на основі нанодисперсного оксиду цинка, отриманих електрохімічним методом, в процесі електровідновлення розчиненого кисню. Середній розмір наночастинок ZnO визначався за допомогою фотоелектрохімічних досліджень і склав $d=4-5$ нм. Показано, що сумісне електрохімічне осадження наночастинок ZnO і барвника еозина Н приводить к зменшенню перенапруги виділення кисню. Також електроди на основі нанодисперсного ZnO мають стабільні характеристики в процесі електровідновлення кисню в фізіологічному і ізотонічному розчині NaCl.

Electrocatalytic properties of electrodes based on nanodispersed zinc oxide obtained by an electrochemical method, at dissolved oxygen electroreduction are investigated. The mean size of ZnO nanoparticles in a film determined from photoelectrochemical investigation was $d=4-5$ nm. It is shown, that co-deposition of ZnO nanoparticles and eosine H results in decrease of O_2 reduction potential. It is established, that electrodes based on nanodispersed ZnO have stable characteristics during O_2 electroreduction in physiological and isotonic NaCl solution.

Оксиды металлов известны как катализаторы многих химических процессов. Их каталитическая активность может существенно увеличиваться при использовании наночастиц этих материалов [1 – 3]. В настоящей работе исследованы электрокаталитические свойства тонкопленочных электродов на основе наночастиц оксида цинка в процессе электровосстановления кислорода, лежащего в основе работы электрохимического сенсора растворенного кислорода.

Экспериментальная часть. Пленки ZnO осаждали на титановую подложку электрохимическим методом в потенциостатическом режиме из электролита, содержащего: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 0.06 моль/л; KNO_3 – 0.3 моль/л; ПАВ (натрий лаурил сульфат) – 0.01 %; $E_i = -1.0$ В (отн. х.с.э.); $t = 70$ °С; $\tau = 20$ мин. Нами проводилось также совместное электрохимическое осаждение пленок оксида цинка с красителем эозином Н. Толщина полученных пленок составляла 0,5 – 1,5 мкм. Средний размер полупроводниковых наноча-

стиц ZnO d в пленках находили, исходя из значения ширины запрещенной зоны полупроводниковой пленки [1 – 4], определяемой из измерений спектров фотоэлектрохимического тока [5].

Электрохимические измерения проводили по трехэлектродной схеме в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Как вспомогательный электрод использовали платину, электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Измерения проводили в физиологическом (0,9 %) и изотоническом (7,5 %) растворах NaCl.

Результаты и их обсуждение. На поляризационных кривых восстановления кислорода на электродах на основе ZnO (рисунок, кривая 1) наблюдали одну полярографическую волну тока при потенциалах - 0,45 ÷ - 0,9 В (отн. хсэ). При потенциалах $E < - 1$ В на пленках ZnO протекала реакция выделения водорода. Нами получено, что изученные электроды обладают хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала, о чем свидетельствует постоянство их вольтамперных характеристик после 3-го цикла (рисунок, кривая 2).

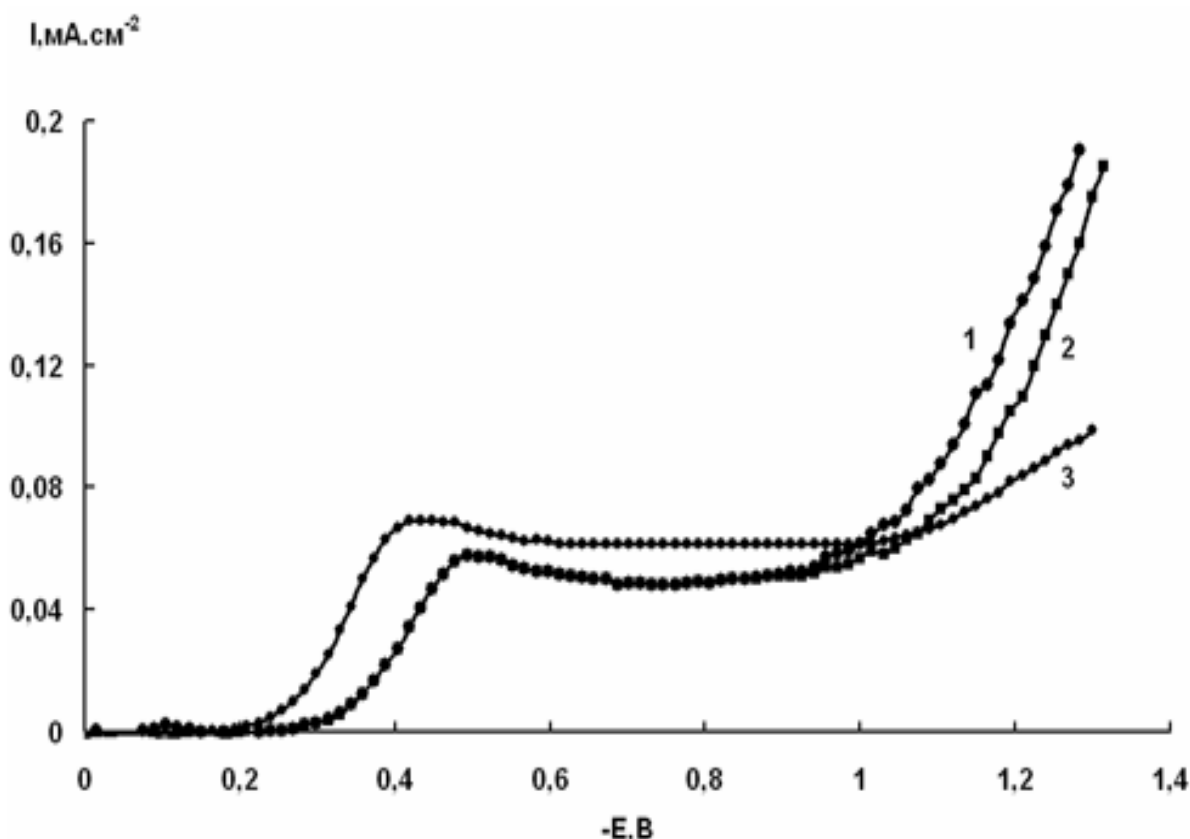


Рисунок – Вольтамперные кривые электровосстановления кислорода в физиологическом растворе NaCl на электроде на основе наночастиц ZnO:

1 – первый цикл, 2 – 3 ÷ 10-ый циклы, и на электродах, модифицированных эозином Н-3.

Для определения среднего размера полупроводниковых наночастиц ZnO d в полученных пленках исследовалась спектральная зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока η [5]. Из этой зависимости была определена ширина запрещенной зоны E_g для наночастиц ZnO, а из её значений – средний диаметр d (таблица).

Таблица

Значения E_g , d и $E_{1/2}$ для пленок на основе наночастиц ZnO

Образец	E_g , эВ	d , нм	Перенапряжение выделения кислорода, В	$E_{1/2}$, В
ZnO	3,67	4	- 0.16	- 0,39
ZnO + эозин Н	3,55	5	- 0.10	- 0,32

Важной характеристикой электродов для анализа концентрации растворенного кислорода является потенциал восстановления кислорода, либо потенциал полувольты тока восстановления $E_{1/2}$ на катодной поляризационной характеристике, значение которого должно быть минимальным для исключения протекания побочных электрохимических реакций при измерении концентрации O_2 . Полученные нами значения $E_{1/2}$ для пленок на основе наночастиц ZnO (таблица) на ~ 300 мВ меньше, чем, например, для пленок на основе наночастиц оксидов Ti и W [6], что является важной особенностью пленок ZnO при их использовании в электрохимическом сенсоре кислорода. Модифицирование нанодисперсных пленок оксида цинка красителем эозином Н путем совместного электрохимического осаждения повышало электрокаталитическую активность пленок ZnO в процессе электровосстановления кислорода, проявляющуюся в смещении потенциала полувольты тока восстановления O_2 $E_{1/2}$ в анодную сторону на ~ 70 мВ (рисунок, кривая 2; таблица). Кроме того, для таких электродов происходило смещение в катодную сторону потенциала выделения водорода, что приводило к расширению области потенциалов, при которых можно анализировать содержание кислорода в растворе.

Механизм восстановления кислорода на исследуемых электродах определяется смешанной кинетикой. Нами показано, что предельный ток восстановления кислорода для полученных пленок является предельным диффузионным током, при этом его зависимость от концентрации растворенного кислорода в растворе NaCl была линейной.

Из измерений электрохимического шума установлено, что чувствительность изученных электродов к кислороду составляла $(2 - 3) \cdot 10^{-6}$ г/л, что срав-

нимом с чувствительностью Pt-электродов, применяемых в электрохимических сенсорах кислорода, в то же время стабильность электродов на основе наночастиц ZnO выше, чем у Pt-электродов.

Выводы. Получено, что электроды на основе нанодисперсных частиц ZnO обладают хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала, отличаются высокой электрокаталитической активностью в процессе восстановления кислорода и являются перспективными для создания электрохимических сенсоров растворенного кислорода.

Список литературы: 1. A. Hagfeld, M. Grätzel // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 49. 2. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 69. 3. P.Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – 1998. – № 67. – С. 125. 4. E.M. Wong, P.G. Liang, B.M. Shi, G.I. Meyer, P.S. Searson. Langmuir. – 2001. – V. 17. – P. 8362. 5. N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobets, I. Kolbasova, O. Linyucheva // International J. Photoenergy. – 2006. – V. 1. – P. 224. 6. Г.Я. Колбасов, В.С. Воробец и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворённого кислорода // Журн. Прикл. Химии. – 2006. – № 79. – С. 605.

Поступила в редколлегию 14.04.08

УДК 544.726+544.622+546.76

Л.С.ЛЫСЮК, канд. хим.наук,
В.М. ОГЕНКО, член-корреспондент НАН Украины,
С.В. ВОЛКОВ, академик НАН Украины,
Ю.С. ДЗЯЗЬКО, канд. хим. наук,
ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины, г. Киев

СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Методом імпедансної спектроскопії досліджені зразки оксидованого алюмінію, попередньо модифіковані сполуками нікелю як при анодній, так і при катодній поляризації. Методом комп'ютерного моделювання розраховані відповідні еквівалентні схеми, ідентифіковані області, що відповідають морфології поверхні й просторовому заряду. Показано, що анодно модифіковані зразки характеризуються більше високою корозійною стійкістю в порівнянні з катодно активованими.

Samples of oxidized alumina, which had been previously modified under both anodic and cathodic polarization, were investigated with an impedance spectroscopy method. Corresponding equivalent schemes have been calculated by computer simulation, the field, which are related to surface morphology and space charge, have been identified. It was shown that the sample modified under anodic polarization are more stable against corrosion comparing with those, which had been activated under cathodic polarization.

Введение. Перспективным является направление, связанное с созданием магнитных нанокompозитов, при этом в качестве матриц используют различные нанопористые подложки. В порах можно получать наночастицы, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды [1]. Мезопористый оксид алюминия, полученный анодным окислением металла, уникален тем, что в процессе его получения можно контролировать расстояние между центрами соседних пор, толщину пористого слоя и диаметр пор [2]. Одним из методов получения магнитных нанокompозитов в матрице оксида алюминия является электрохимическое осаждение в порах магнитных металлов, например, никеля, включения которого располагаются в матрице перпендикулярно поверхности подложки [3]. Для исследования свойств поверхностных слоев на металлах целесообразно использовать метод импедансной спектроскопии [4].

Методика эксперимента. Травление алюминия осуществляли в концентрированной H_2SO_4 , содержащей 10 мас. % $NiSO_4$, при плотности тока 12 – 30 A/m^2 . Осаждение соединений Ni происходило и на катоде, материалом которого также служил алюминий. Состав поверхностных слоев определяли при помощи рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной микроскопии.

Измерения импеданса проводили при помощи импедансной системы Autolab по трехэлектродной схеме с использованием смешанного раствора, который содержал $NaCl$ и Na_2SO_4 (концентрация каждого электролита составляла 7 $г/дм^3$). Импеданс измеряли при заданных потенциалах после предварительной выдержки 15 мин. Противоеlectрод был изготовлен из гладкой платиновой фольги.

Результаты и обсуждение. Согласно данным электронной микроскопии анод характеризуется более развитой поверхностью по сравнению с катодом. Элементный состав поверхности по данным РФЭС приведен в таблице. В поверхностных слоях как катода, так и анода Ni и Al находятся в виде оксидов. На аноде оксидная пленка образовывалась в результате электрохимиче-

ского травления Al, а на катоде – в основном, как следствие химического взаимодействия Al с H₂SO₄ и восстановления адсорбированных ионов Ni²⁺.

Таблица

Состав поверхностного слоя (≈50 нм) электрохимически модифицированного алюминия по данным РФЭС

Элемент	Анод		Катод	
	Энергия связи, эВ	Содержание, %	Энергия связи, эВ	Содержание, %
Ni	855,9	1.0	855,9	0.4
O	532,4	71.1	532,4	82,8
Al	74,5	25,3	74,6	14,2
S	169,4; 162,4	2,6	169,7	2,6

Адсорбция Ni выше на более высокоразвитой поверхности анода. Спектры импеданса для всех образцов (рис. 1) можно условно разделить на 3 частотные диапазона. В высокочастотной области (выше 10⁵ Гц) спектр заметно изменяется при 0.4 (катод) и 0.6 (анод) В. Структурными элементами эквивалентной схемы (рис. 2) в данном диапазоне частот являются R₁ и CPE₁, характеризующие морфологию поверхности.

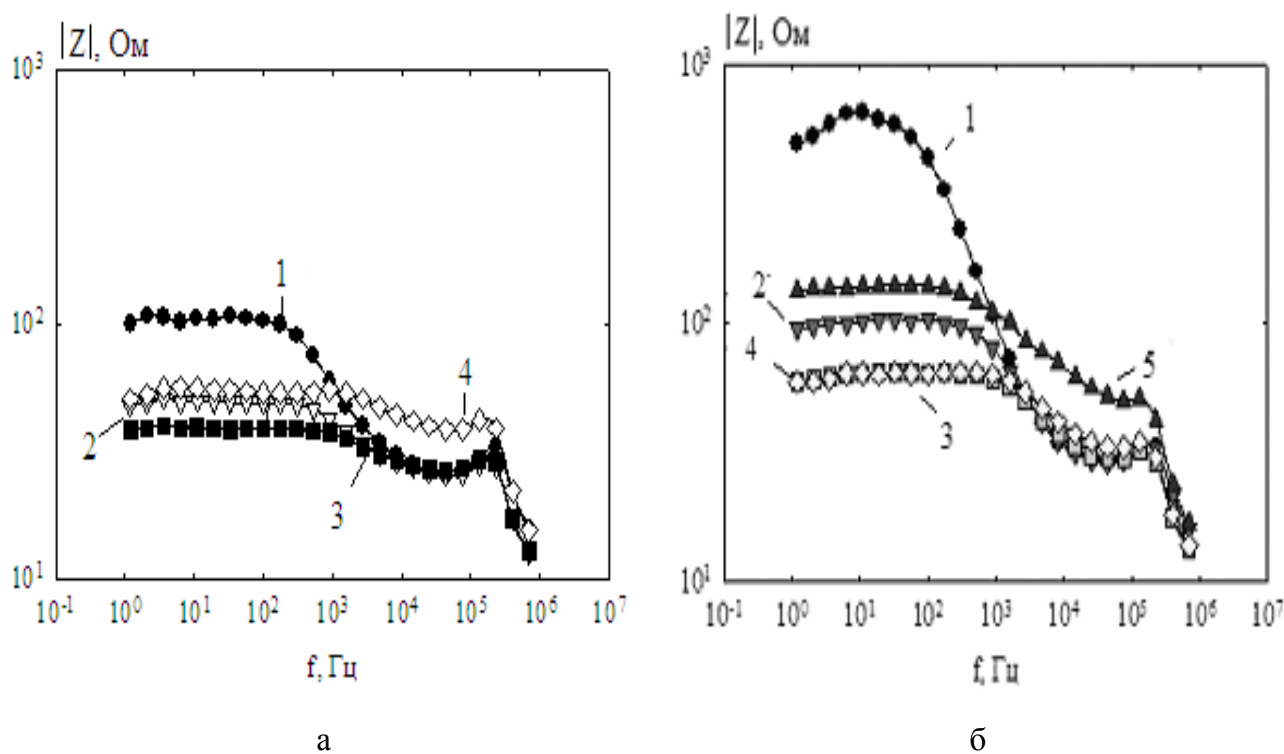


Рис. 1. Диаграммы Бode для катода (а) и анода (б).
Потенциалы: - 0.2 (1), 0.01 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5) В
относительно водородного электрода.

В среднечастотном интервале ($10 - 10^5$ Гц) спектры изменяются с потенциалом, что связано с протеканием фарадеевских процессов. Этому диапазону отвечают элементы R_2 и CPE_2 . Наибольшие значения импеданса наблюдаются для анода. В низкочастотной области (ниже 10 Гц) характер частотных зависимостей импеданса является результатом более низкого сопротивления, обусловленного более высокой концентрацией носителей заряда в приповерхностном слое раствора. Вследствие небольшого частотного интервала этот участок не может быть адекватно отображен в эквивалентной схеме.

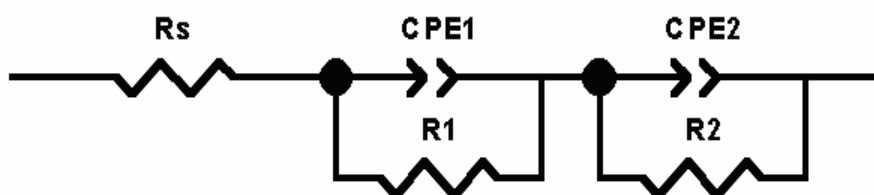


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема (элемент R_s соответствует раствору).

Выводы. Оксидная пленка, полученная при анодном травлении характеризуется более высокой коррозионной устойчивостью по сравнению с катодной, что, вероятно, связано с большим содержанием Ni.

Список литературы: 1. Напольский К.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В. // Наноструктурированные материалы – М.: МГУ, 2006. – С. 7 – 9. 2. Nagaura T., Takeuchi F., Inoue S. // Electrochim. Acta. – 2008. – V. 53, № 1. – С. 2109 – 2114. 3. Bund A., Thiemig D. // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 201, № 16 – 17. – P. 7092 – 7099. 4. Гнеденков С.В., Синябрюхов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 8. – С. 971.

Поступила в редколлегию 07.04.08

К.В. ЛИХНИЦКИЙ, В.В. КРЮКОВ, канд. хим. наук,

В.И. ЛЫСИН, канд. хим. наук,

В.З. БАРСУКОВ, докт. хим. наук, КНУТД, г. Киев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ЗАВАЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

З метою створення високоефективних енергогенеруючих пристроїв досліджені електрохімічні властивості стандартних та доочищених в КНУТД деяких графітів Заваллівського родовища в якості активних матеріалів Li-іонних акумуляторів. Для підвищення електрохімічних характеристик таких матеріалів була розроблена технологія доочистки графітів хімічними методами до величини зольного залишку нижчого за 0,1 %. Це дало можливість підвищити питому електричну ємність та стабільність циклювання електродних матеріалів на основі графітів до значень, що відповідають світовим стандартам.

The electrochemical properties of purified by KNUTD some Zavalye graphites as active materials for Li-ion batteries were investigated with the purpose to create the high efficient power sources. The technology of graphite purification by the chemical methods to the ash lower then 0.1 % was developed in order to improve the electrochemical characteristics of such materials. It has allowed to increase up to the world-wide standards the specific electrical capacity and to stabilize the cycling performance of graphite base electrode materials for Li-ion application.

Введение.

Химически очищенный натуральный чешуйчатый графит обычно получают с уровнем чистоты 99.5 – 99.8 %. Подобные материалы вырабатываются в таких странах как Китай, Бразилия, Украина и т.д. Однако недостаточно высокое качество и стабильность параметров конечного продукта препятствуют широкому использованию химически очищенного графита в высокотехнологических устройствах, таких как литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), топливные элементы, электрохимические конденсаторы и т.п.

Для повышения эксплуатационных свойств чешуйчатых графитов была предложена методика двухступенчатой очистки графитов, которая включала в себя первую стадию химической обработки кислотами (HCl, HF, HNO₃ или их смесями) с последующей среднетемпературной обработкой с Na₂CO₃.

Эксплуатационные характеристики графита обусловлены как его физико-химическими свойствами, так и технологическими режимами предварительной обработки.

При изготовлении отрицательных электродов для ЛИА существенным является не только количество примесей, но и их электрохимические свойства, то есть способность оказывать влияние на поведение электрода при длительном циклировании. Ставилась задача определить – каким образом электрохимические характеристики графитов зависят от способа дополнительной химической очистки.

Экспериментальная часть.

В качестве объектов исследований были выбраны стандартные графиты производства Завальевского графитового комбината (ЗГК) марок ГЛ-1 и ЭУЗ-М, а также доочищенный в КНУТД графит марки ГЛ-1, обработанный смесью $\text{HCl} + \text{HF}$ (ГЛ-1А) и смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (ГЛ-1Б) с последующей среднетемпературной щелочной обработкой при $t = 900$ °С. В качестве стандартного контрольного образца при испытаниях использовался графит марки LBG-73 фирмы Superior Graphite Co. Из графитов отсеивались фракции с размером частиц от 25 до 55 мкм, которые использовались для электрохимических испытаний. Электроды состояли из 92 % графита соответствующего типа, 8 % связующего – полифинилиденфторида (ПВДФ) производства Kureha Co. и медного токового коллектора толщиной 20 мкм (Hohsen Corp. (Japan)). Количество активной массы на отрицательном электроде составляло 10 ± 1 мг/см². Толщина слоя активной массы после прокатывания через вальцы – 80 мкм. Плотность графитового слоя 1.4 – 1.6 г/см³. Полуэлементы с литиевым электродом типоразмера 2016 собирали с использованием электродов с рабочей площадью поверхности 2 см², полипропиленового сепаратора (Celgard), электролита LP-71 (Merck). Все элементы собирались в аргоновом боксе (MBraun, USA) с содержанием воды и кислорода не выше 2 ppm. Испытания проводились в гальваностатическом режиме на 32-канальном батарейном тестере MSTAT (Arbin Instruments, USA). Электроды циклировались в диапазоне потенциалов 0.01 – 1.50 В против литиевого электрода в режимах C/20 (первые 3 формировочных цикла), а затем C/15 (при последующем циклировании), где C – теоретическая емкость графитового электрода, отвечающая удельной теоретической емкости $Q_T = 372$ мА·ч/г.

Результаты и их обсуждение.

Из сопоставления данных рисунка и таблицы можно сделать совершенно очевидный вывод, что чем более чистым является графит, тем лучше по-

ведение графитов при циклировании. С этой точки зрения графит LBG-73 производства Superior Graphite Co. (зольность – 0.1 %) показывает более высокую емкость (кривая 1), крайне неудовлетворительные характеристики у ГЛ-1 (кривая 5), серийный графит ЭУЗ-М, с зольностью 0.34 % имеет более или менее приемлемые начальные характеристики и удовлетворительное поведение при циклировании (кривая 3).

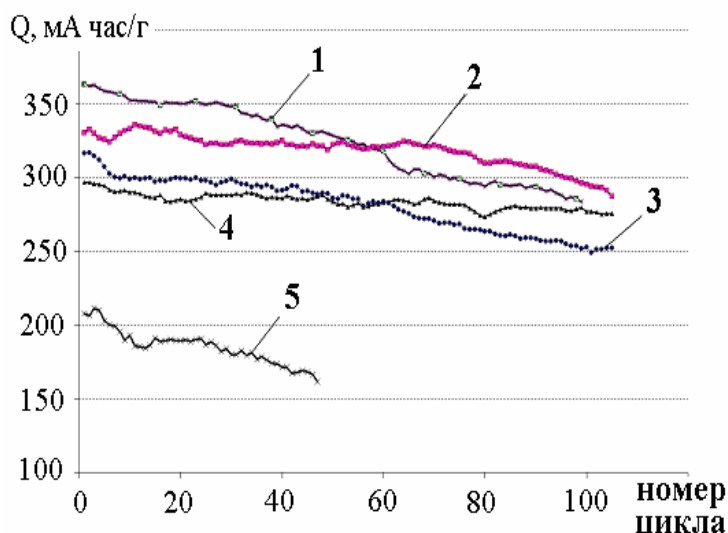


Рисунок – Зависимость удельной емкости от количества заряд-разрядных циклов в режиме C/15 для графитов различных марок:

1 – LBG-73; 2 – ГЛ-1Б; 3 – ЭУЗМ; 4 – ГЛ-1А; 5 – ГЛ-1.

Наличие в графитах примесей, которые со временем переходят из твердой фазы в раствор, а потом, осажаясь при заряде-разряде на поверхности электродов, могут блокировать, а иногда и химически отравлять часть поверхности, вызывает ухудшение емкостных и поляризационных характеристик при длительном циклировании.

Таблица

Зольность и потеря емкости для графитов разных марок

Марка графита, Производитель	Зольность, %	Потеря Q после 1-го цикла, %	Потеря Q после 10-го цикла, %
LBG-73 (SGC, USA)	0,10	7 – 8	3 – 5
ЭУЗ-М (ZGK, Ukraine)	0,34	6 – 7	6 – 8
ГЛ-1 (ZGK, Ukraine)	8 -13	14 – 16	28 – 45
ГЛ-1А (КНУТД)	0,16	8 – 11	3 – 5
ГЛ-1Б (КНУТД)	0,10	8 – 11	3 – 5

Несомненно, что существенное влияние на стабильность электрохимических свойств может оказывать элементный состав конкретных примесей. Этим, вероятно, и можно объяснить то обстоятельство, что графиты, полученные с использованием HNO_3 (кривая 2), обладают более высокой зарядной и разрядной ёмкостью, чем образцы, для очистки которых использовали HF (кривая 4).

Вывод.

Изучены основные электрохимические характеристики стандартных графитов производства ЗГК, а также доочищенных в КНУТД графитов. Показана возможность использования доочищенных графитов в качестве активных материалов для литий-ионного аккумулятора.

Благодарность.

Авторы благодарны компании Superior Graphite Co. (Чикаго, США) за предоставление контрольных образцов графитов для испытаний, а также IPR программе и Научно-технологическому Центру в Украине (НТЦУ) за финансовую поддержку данных исследований в рамках проекта P-154.

Поступила в редколлегию 09.04.08

Е.В. МАГДЫЧ, аспирант, *А.М. АКИМОВ*, канд. техн. наук, СНУЯЭиП
Н.Д. КОШЕЛЬ, докт. хим. наук, УДХТУ

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В роботі аналізується можливість прискорення процесу регенерації іоніту в іонообмінних колонах через накладання слабкого постійного електричного поля. Прискорення базується на ефекті виникнення міграційної складової поряд з іонними потоками дифузії в зернах іоніту.

In work possibility of acceleration of process of regeneration of ionit is analysed in columns through imposition of the weak permanent electric field. An acceleration is based on the effect of origin of migratory constituent next to the ionic streams of diffusion in the corns of ionit.

Одной из наиболее эффективных технологий водоподготовки в современной промышленной энергетике является обессоливание воды с помощью ионитных фильтров, заполненных мелкими шариками из синтетических ионообменных смол. Процесс ионного обмена хорошо изучен [1 – 3]. Скорость ионного обмена контролируется диффузией и зависит от свойств самого ионообменного материала (его диффузионной проницаемости) и режима потока. После цикла очистки ионообменный материал регенерируется путем проточной промывки. Однако вследствие медленности диффузии в твердой фазе частиц ионита регенерационный процесс длителен и составляет несколько часов.

Задача.

Некоторые возможности ускорения процесса регенерации представляет наложение внешнего электрического поля на ионитную загрузку [4, 5]. Для проверки эффективности этого метода нами были выполнены эксперименты на лабораторной колонке сечением 14.3 см^2 , содержащей слой ионита высотой 4.7 см, при относительной скорости потока раствора $\nu = 0.0078 \text{ см/с}$ (400 мл/час, 5.95 час^{-1}). Скорость потока выбрана несколько большей по сравнению с условиями стандартного технологического режима (число смен раствора – $3 \div 5 \text{ час}^{-1}$). Для анализа опытных данных и понимания особенностей кинетики межфазного обмена нами была разработана математическая модель процесса регенерации.

Математическая модель сформулирована для катионита в виде дифференциального уравнения баланса катионов металла в регенерирующем растворе. Структуру слоя ионита описано двумя параметрами – средним диаметром частиц d и объемной долей твердой фазы γ . Для слоя толщиной dx и площадью 1 см^2 величина поверхности раздела фаз равна:

$$S = \rho d^2 \cdot [dx \cdot g / (\rho d^3 / 6)] = 6 dx \cdot g / d. \quad (1)$$

Принимали, что локальная плотность потока ионов через границу фаз пропорциональна разности средних концентраций поглощенного ионного компонента в фазе ионита (C_{MC}) и в растворе (C_{MP}). Тогда кинетическое уравнение примет форму уравнения стационарной диффузии:

$$g = D_{ef} \cdot (C_{MC} - C_{MP}) / d,$$

где D_{ef} – эффективное значение коэффициента диффузии. Однако в процессе регенерации меняется кинетика массообмена [3], что было формально представлено в модели в виде постепенного уменьшения эффективного коэффициента диффузии, как степенной функции межфазного скачка концентрации ионов ($C_{MC} - C_{MP}$):

$$g^* = [((C_{MC} - C_{MP}) / C_{MC}^{MAX})^\psi \cdot k_D] \cdot (C_{MC} - C_{MP}) / d,$$

где C_{MC}^{MAX} – максимальная концентрация ионов в ионите (обменная емкость), константа k_D – эмпирический коэффициент, количественно характеризующий локальную скорость процесса и имеющий размерность коэффициента диффузии. Показатель степени ψ у межфазного скачка концентрации представляет собой величину, которая должна зависеть от скорости потока регенерирующего раствора. При выбранной постоянной скорости потока значение ψ фактически является константой, и его можно определить по опытными данным.

Полное уравнение баланса катионов в растворе записывается таким образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} + S \cdot g^*. \quad (2)$$

Левая часть уравнения (2) – скорость изменения концентрации ионов Cu^{2+} в растворе в слое dx , а правая – сумма трех слагаемых. Первое – сумма диффузионных потоков обмена на верхней и нижней границах слоя dx . Она может играть существенную роль при очень малых скоростях протока v или при значительной нелинейности распределения концентрации по высоте слоя. Второе слагаемое – разность потоков через верхнюю и нижнюю границы слоя dx , обусловленная неодинаковыми концентрациями на границах. Третье слагаемое представляет собой межфазный ионный поток, и именно он определяется реальными кинетическими закономерностями процесса, которые обычно являются предметом моделирования

Начальное условие – нулевая концентрация поглощенных ионов в растворе, заданное максимальное значение концентрации (константа C_{MC}^{max}) в ионите, и нулевая концентрация на верхней границе, куда подается регенерационный раствор: $(C_{MP})_{t=0} = 0$; $(C_{MC})_{t=0} = C_{MC}^{max}$; $(C_{MC})_{x=0} = 0$.

Решение модели находили численным методом. В решениях для лабораторной ячейки с указанными выше параметрами варьировали значения эмпирических констант модели ψ и k_D таким образом, чтобы полученные расчетные зависимости совпадали с экспериментальными. Результаты сравнения представлены на рисунке 1.

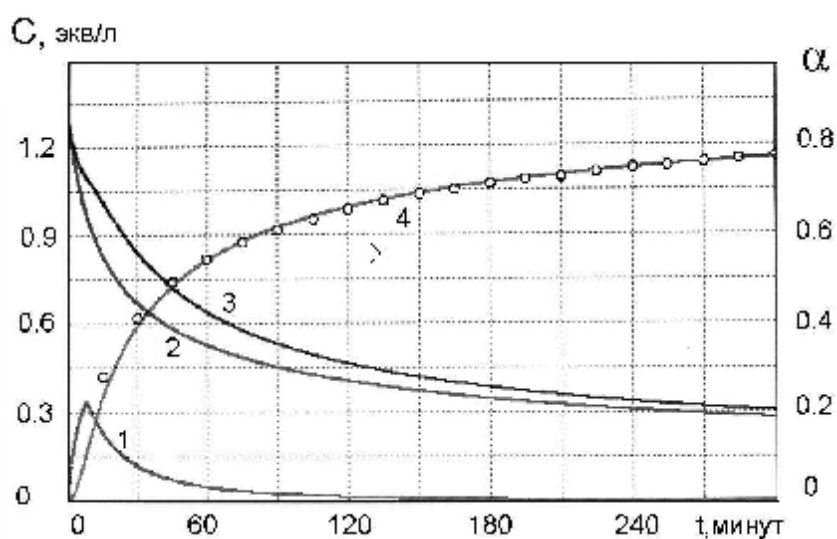


Рис. 1. Рассчитанная динамика изменения концентраций ионов меди в растворе на выходе лабораторной колонки (1), в ионите на входе (2) и на выходе (3), и степени регенерации ионита α (4). Точки – данные эксперимента.

Наилучшее соответствие опытных и расчетных данных установлено при $y = 2.5$ и $k_D = 1.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Анализ модельных данных показал, что наиболее точно можно зафиксировать действие различных факторов на скорость массообмена по времени достижения определенной степени извлечения ионов, например $\alpha = 0.5$ (время извлечения 50 % ионов).

Электрическое поле в лабораторной колонке формировали путем пропускания постоянного тока в вертикальном направлении вдоль потока регенерирующего раствора. Использовали катионит КУ-2-8 с эффективным размером частиц $d = 0.04$ см, статической обменной емкостью по ионам меди 1.33 г-экв/л, порозностью слоя $(1 - \gamma) = 0.4$. В опытах на выходе колонки регистрировали изменения концентрации раствора ионов Cu^{2+} , которыми предварительно был насыщен ионит. Интегрированием первичной кривой $S_{\text{MP}}(\tau)$ получали зависимость от времени степени регенерации ионита (α - отношение количества извлеченной меди в определенный момент времени к общему количеству поглощенных ионов, т.е. к статической обменной емкости ионита).

На рисунке 2 представлены опытные кривые динамики изменения степени регенерации промышленного катионита. Можно видеть, что при наложении слабого электрического поля наблюдается четко выраженный эффект ускорения процесса регенерации (сокращение времени регенерации при достижении $\alpha = 0.7$ более чем в два раза). Характерно, что при увеличении

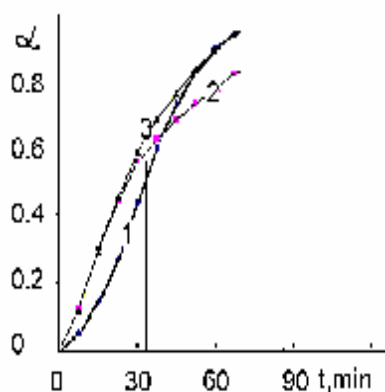


Рис. 2. Динамические кривые регенерации катионита КУ-2-8, насыщенного ионами меди, 5 % серной кислотой:
1- химическая регенерации,
2 и 3 – регенерация при наложении электрического поля. Плотность тока в поперечном сечении потока:
2 – 14, 3 – 28 mA/cm^2

плотности тока (и расхода энергии) в три раза по сравнению с наименьшей 0.2 mA/cm^2 прирост эффекта оказался несущественным. На начальном участке (до 30 мин) наблюдается перегиб на кривой регенерации. Он связан с особенностями конструкции и работы ячейки, где ионит располагался в тканевом мешке, а между моментом заполнения ячейки порцией чистого раствора кислоты и началом протока имел место некоторый разрыв по времени (1 – 2 мин). Вследствие этого на выходе вначале концентрация меди была существенно занижена, и это отклонение при интегрировании включается во все последующие значения интеграла, постепенно уменьшаясь.

Список литературы: 1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 680 с. 2. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. – М.: Химия, 1980. – 256 с. 3. А.И. Волжанский, В.А. Константинов. Регенерация ионитов. – Л: Химия, 1990. – 240 с. 4. Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая. Электрохимия ионитов. – Новосибирск: Сиб. отд. изд. «Наука», 1972. – 200 с. 5. Н.Д. Кошель, Е.А. Магдыч, А.М. Акимов. О возможности ускорения процесса регенерации ионообменных смол в электрическом поле// Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2007. – № 5. – С.180 – 182.

Поступила редколлегию 05.04.08

УДК 541.13

О.Н. МУСТЯЦА, канд. хім. наук, НТУ,

В.І. ЛИСІН, канд. хім. наук, КНУТД, м. Київ, Україна

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ ХАЛЬКОГЕНІДВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Наводяться дані з піроелектрохімічної переробки халькогенідвмісної сировини за замкненим циклом: плавка первинної та вторинної сировини з домішками різних гетерополярних сполук (що широко застосовуються у металургійних виробництвах) в залежності від складу сировини з наступним електрохімічним розкладанням розплавів у цьому ж агрегаті на метал і уловлюванням анодних продуктів; з подальшою утилізацією шлакового матеріалу і одержанням будівельних матеріалів (цемент, керамічна плитка та ін.). У замкненому циклі багато складових, що міститься у сировині і у звичайних методах її переробки втрачається, забруднюючи оточуюче середовище, перетворюються у товарний продукт. Компактність, висока продуктивність, інтенсивність процесів, разом з покращенням економіки і екології оточуючого середовища – основні ознаки запропонованої технології.

Data for pyroelectrochemical processing of chalcogenide raw materials by closed cycle are given. Such cycle consists of: 1) melting of primary and secondary raw materials with the additives of heteropolar compounds with following electrochemical decomposition of melts on metal and catching of anode products; 2) following utilization of slag material and receiving the building materials. Many components of raw materials transform into commodity output by this closed cycle. Such components in usual processing methods are losing and pollute the environment. The technology proposed raises the productivity and intensivity of processes, improves the economies of production and ecology of environment.

Мета роботи. Велика кількість металів, що є кінцевим (товарним) продуктом металургійних виробництв відносяться до халькофільних елементів [1, 2]. До халькофільних відносяться мідь, срібло, цинк, олово, свинець, миш'як, сурма, вісмут і інші елементи. Існування в природі великої кількості мінеральної сировини кольорової металургії обмежується хімічним складом сполук, що їх утворюють. Як правило, це оксиди, халькогеніди і галогеніди. В зв'язку з цим, для переробки таких реагентів з метою одержання з них металів розроблено велику кількість технологій: гідро-, пірометалургійні, електрохімічні та ін. Сьогодні необхідно винайти найбільш вигідну в економічному відношенні і екологічному плані універсальну технологію.

Розробка електролітичного способу переділу халькогенідних розплавів і вивчення їх властивостей є цікавою і актуальною проблемою тому, що окрім спрощення і здешевлення технології, розв'язання такої задачі не пов'язано із забрудненням навколишнього середовища, що є неминучим при звичайно вживаних методах. Високотемпературний електроліз халькогенідної сировини дозволить інтенсифікувати виробництво кольорових металів. Важливість і актуальність освоєння сульфідних руд знайшла своє відображення і в комплексній програмі з освоєння природних запасів України.

Нами запропоновано універсальний, піроелектрохімічний метод переробки халькогенідвмісних концентратів і вторинної сировини кольорової металургії за замкненим циклом. Фізично цей метод здійснюється внесенням певної кількості реагентів іонної природи (солі, оксиди та гідроксиди лужних та луно-земельних елементів), так званих гетерополярних домішок (ГД), у розплави халькогенвмісних матеріалів, які трансформують природу провідності останніх у бік визначальної її іонної складової, тобто у бік електролітичної здатності. На прикладах високотемпературного електролізу сульфідних, сульфідно-оксидних і сульфідно-галогенідних розплавів принципово доведено можливість електрохімічного розкладання халькогенідвмісних матеріалів з високими виходами електродних продуктів за струмом (табл. 1 – 3).

Оскільки, все ж таки, основу халькогенідвмісної рудної сировини кольорової металургії складають сульфідні сполуки, то приклади електролізу розглянуто на сірковмісних матеріалах.

Показано, що електродними продуктами можуть бути не тільки кольорові низькоплавкі метали (Tl, Sn, Pb, Sb, Bi), а і високоплавкі метали (Fe, Ni) і напівпровідники (Ge, Si). Весь технологічний процес за замкненим циклом відбувається у комплексній електропечі, розробленій за участю авторів.

Таблиця 1

Електроліз халькогенідно-халькогенідних розплавів

№ п/п	Система	Т, К	τ , хв	d_k , А/см ²	$V_{сер.}$, В	η , %
1	0,6Ag ₂ S - 0,4Na ₂ S	1243	30	2,5	4,0	56,0
2	0,75Cu ₂ S - 0,25Na ₂ S	1373	30	8,0	4,0	8,3
3	0,75Sb ₂ S ₃ - 0,25Na ₂ S	973	30	1,25	2,75	62,0
4	0,56SnS - 0,44Na ₂ S	953	60	1,5	4,0	32,3
5	0,46PbS - 0,54Na ₂ S	1073	60	1,75	6,75	45,6
6	0,65Tl ₂ S - 0,35Na ₂ S	748	60	1,75	3,75	45,0
7	0,35FeS - 0,65Na ₂ S	1248	60	1,5	7,5	28,8
8	0,04Ni ₃ S ₂ - 0,96Na ₂ S	1173	60	0,5	3,1	14,0
9	0,15Cu ₂ FeSnS ₄ -0,85Na ₂ S	1013	60	2,25	7,0	6,5

Таблиця 2

Електроліз сульфідно-оксидних розплавів ($\tau=60$ хв)

№ п/п	Система	Т, К	d_k , А/см ²	$V_{сер.}$, В	S_{Me} , %	$\alpha_{зар} \cdot 10^{-2}$, см/м	v_i , %	η , %
1	0,65Sb ₂ S ₃ -0,35Sb ₂ O ₃	973	2,0	3,0	7,5	0,35	60,0	80
2	0,6Sb ₂ S ₃ -0,4Na ₂ CO ₃	973	2,0	3,0	0,5	1,08	73,5	82
3	0,33Sb ₂ S ₃ -0,67NaOH	973	2,0	3,0	1,0	1,10	94,0	74
4	0,60Sb ₂ S ₃ -0,24Na ₂ CO ₃ - 0,16CaCO ₃	973	2,0	1,9	0,3	0,70	85,0	88
5	0,5Sb ₂ S ₃ -0,5Na ₂ CO ₃	1073	2,0	2,0	0,4	1,54	77,6	79
6	0,5Sb ₂ S ₃ -0,5NaOH	1073	2,0	3,0	4,3	1,60	69,2	63
7	0,76Na ₃ SbO ₄ -0,24Sb ₂ S ₃	1073	1,2	3,0	9,0	0,55	-	70
8	0,66Na ₃ SbO ₄ -0,34NaSbS ₂	1073	2,0	3,0	16,0	0,20	-	50
9	0,6Na ₃ SbO ₄ -0,4Na ₂ FeS ₂	1073	2,0	3,0	6,0	1,82	-	50

Таблиця 3

Електроліз халькогенід-галогенідних розплавів (при катодній поляризації халькогенідів у хлоридній евтектичній суміші NaCl-KCl); МЕВ=3 см; $d_k = 0,5$ А/см²; $\tau = 60$ хв.

№ п/п	Сульфід	Т, К	$V_{сер.}$, В	η , %*	Вилучення, %
1	Cu ₂ S	1373	6,0	97,4	54,8
2	ZnS	1013	4,1	98,2	65,6
3	CdS	973	4,3	97,0	90,0
4	SnS	973	3,7	98,5	85,7
5	PbS	1053	3,5	98,0	80,0
6	Sb ₂ S ₃	1013	3,3	96,3	53,0
7	NaSbS ₂	993	3,0	87,6	95,0
8	Bi ₂ S ₃	973	4,5	107,4	96,3

*- Виходи металу за струмом у всіх випадках не нижче за 87 %.

Список літератури: 1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.;
2. Делмарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1980. – 327 с.

Поступила в редколлегию 09.04.08

УДК 544.725.2

Д.Г. МЕДЯНЦЕВА,

С.В. ШИШКИНА, канд. техн. наук, ВятГУ, г. Киров, Россия

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ НИТРАТА АММОНИЯ

З метою вивчення можливості застосування електродіалізу для знесолення стічних вод, що містять з'єднання аміаку вивчена електрохімічна поведінка гетерогенних іонообмінних мембран МК-40 і МА-40 у розчинах нітрату й хлориду й амонію. Показане, що в розчинах нітрату амонію структурні й транспортні характеристики мембрани МА-40 перетерплюють зміни, що не приводять, однак, до зниження її ефективності в процесі електродіалізу.

With the purpose of study of an opportunity of application electro dialysis for desalination of waste water containing of ammonia compounds the electrochemical behaviour heterogeneous ion-exchange membranes MC-40 and MA-40 in ammonium nitrate and ammonium chloride solutions is investigated. Is shown, that in solutions of ammonium nitrate the structural and transport characteristics of a membrane MA-40 are undergone by changes which are not resulting, however, in decrease of its efficiency in the electro dialysis process.

Эффективность электродиализной переработки растворов солей аммония показана в ряде работ [1 – 3]. Однако транспортные свойства ионообменных мембран в аммиакатных растворах изучены недостаточно. Ранее [2] нами было показано, что в растворах NH_4Cl существенно снижается предельный ток вольтамперной характеристики (ВАХ) анионитовой мембраны и она становится ограничителем рабочей плотности тока электродиализатора.

Целью настоящей работы было изучение транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в растворах нитратов и хлоридов натрия и аммония методом вольтамперометрии, позволяющим оценить свойства мембран в условиях, близких к условиям их эксплуатации, и методом кондуктометрии, позволяющим получить данные, связывающие поведение мембран с их структурой.

Методика эксперимента. Для снятия ВАХ мембран применялась точная четырехкамерная ячейка с двумя рабочими камерами, разделенными исследуемой мембраной, потенциостат П-5848 и высокоомный вольтметр ВР-11. Сопротивление мембран измерялось ртутно-контактным методом с помощью прибора Е7-20 на частоте переменного тока 200 кГц. Электропроводность растворов измерялась кондуктометром «Анион-4120».

Обсуждение результатов. Полученные значения предельных токов в исследуемых растворах для мембраны МК-40 можно расположить в следующий ряд: $i_{np,NH_4NO_3} > i_{np,NH_4Cl} > i_{np,NaCl}$, а для мембраны МА-40: $i_{np,NH_4NO_3} > i_{np,NaCl} > i_{np,NH_4Cl}$.

Величина предельного тока определяется свойствами системы, состоящей из мембраны и прилегающих к ней диффузионных пограничных слоев [5] и в первом приближении может быть описана известным уравнением: $i_{np.} = FDC / d(\bar{t}_i - t_i)$, где F – константа Фарадея; D – коэффициент диффузии растворенной соли; C – концентрация раствора; d – толщина диффузионного пограничного слоя; \bar{t}_i, t_i – числа переноса i -го вида ионов в фазе мембраны и в растворе соответственно. Тогда для идеально селективной мембраны ($t \approx 1$) в различных электролитах [6] можно записать:

$$\frac{i_{np}^A}{i_{np}^B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{(1 - t_{\pm}^B)}{(1 - t_{\pm}^A)} \quad (1)$$

То есть изменение величины предельного тока при переходе от одного электролита к другому обусловлено кинетическими характеристиками ионов в растворе и может быть рассчитано (таблица).

Таблица

Экспериментальные и расчетные значения $i_{np,A}/i_{np,B}$

Тип мембраны	$i_{np,NH_4NO_3} / i_{np,NH_4Cl}$		$i_{np,NH_4NO_3} / i_{np,NaCl}$		$i_{np,NH_4Cl} / i_{np,NaCl}$	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
МА-40	2,08	2,48	3,00	3,66	1,50	4,11
МК-40	1,82	3,07	1,33	2,04	2,91	3,40

Расчетные значения отличаются от экспериментальных, что может быть связано с изменением электропроводности мембран (рисунок).

Для катионообменной мембраны $\overset{v}{c}_{NH_4NO_3} > \overset{v}{c}_{NaCl}$, что связано, по-видимому, с более низкой подвижностью ионов Na^+ (52 [7]) по сравнению с ионами NH_4^+ (76). Снижение проводимости мембраны МА-40 при переходе к аммиакатным растворам может быть связано с депротонированием ее функциональных групп образующимся в результате гидролиза гидратом аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ [2], необменно поглощаемым мембраной, что снижает количество активных функциональных групп. В растворах NH_4NO_3 помимо депротонирования, по-видимому, играет роль более низкая подвижность иона NO_3^- (74) по сравнению с ионом Cl^- (80).

Согласно микрогетерогенной модели строения набухшей мембраны [5] ее электропроводность χ^* связана с электропроводностью равновесного раствора c и гелевой фазы $\overset{v}{c}$ уравнением $c^* = \overset{v}{c}^{f_1} c^{f_2}$, где где $f_1 + f_2 = 1$ – объемные доли гелевой и межгелевой фаз соответственно. По определенным из полулогарифмических зависимостей (рис.) значениям объемной доли межгелевой фазы f_2 можно заключить, что переход к раствору нитрата аммония не приводит к структурным изменениям в мембране МК-40, а в мембране МА-40 объемная доля межгелевых промежутков резко снижается, возможно, из-за низкой гидратации ионов NO_3^- [7]. Это делает мембрану гораздо более селективной, что в большей степени отвечает условию, принятому нами для уравнения (1) ($t \approx 1$). Возможно, именно вследствие этого расчетные значения соотношений предельных токов в этих условиях ближе к экспериментальным (таблица).

Вывод: в растворах нитрата аммония структурные и транспортные характеристики мембраны МА-40 претерпевают изменения, не приводящие, однако, к снижению ее эффективности в процессе электродиализа.

Список литературы: 1. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.А. и др. // Мембраны. – 1999. – № 4. – С.4 – 27 2. Шишкина С.В., Масленникова И.Ю. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – Т. 6, № 3. – С. 41 – 47 3. Комплексная переработка минерализованных вод. Сб. науч. тр. под ред. Пилипенко А.Т. – К.: Наук. думка, 1989. – 284 с. 4. Медянцева Д.Г., Шишкина С.В. Электродиализное концентрирование растворов нитрата аммония // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Российская конференция с международным участием. Туапсе, Россия, 29 мая – 3 июня 2006 г. – С. 117 – 118. 5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Транспорт ионов в мембранах. - М.: Высшая школа, 1996. – 392 с. 6. Лоза Н.В., Березина Н.П., Кононенко Н.А. и др. Мембранная вольтамперометрия для характеристики ионообменных мембран. //

Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Российская конференция с международным участием. Краснодар, Россия, 17 – 20 мая 2005г. – С. 74 – 76; 7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 349 с.

Поступила в редколлегию 08.04.2008

УДК 541.138.2

Н.В. НАСТАПОВА, канд. хим. наук, **В.В. ЯНИЛКИН**, докт. хим. наук,
А.С. СТЕПАНОВ, **В.А. МАМЕДОВ**, докт. хим. наук,
А.А. КАЛИНИН, канд. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ ТРИОКСАДИХИНОКСАЛИНА- ДИИНДОЛИЗИНОЦИКЛОПЕНТАДЕКАФАНОМ И ЕГО АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ

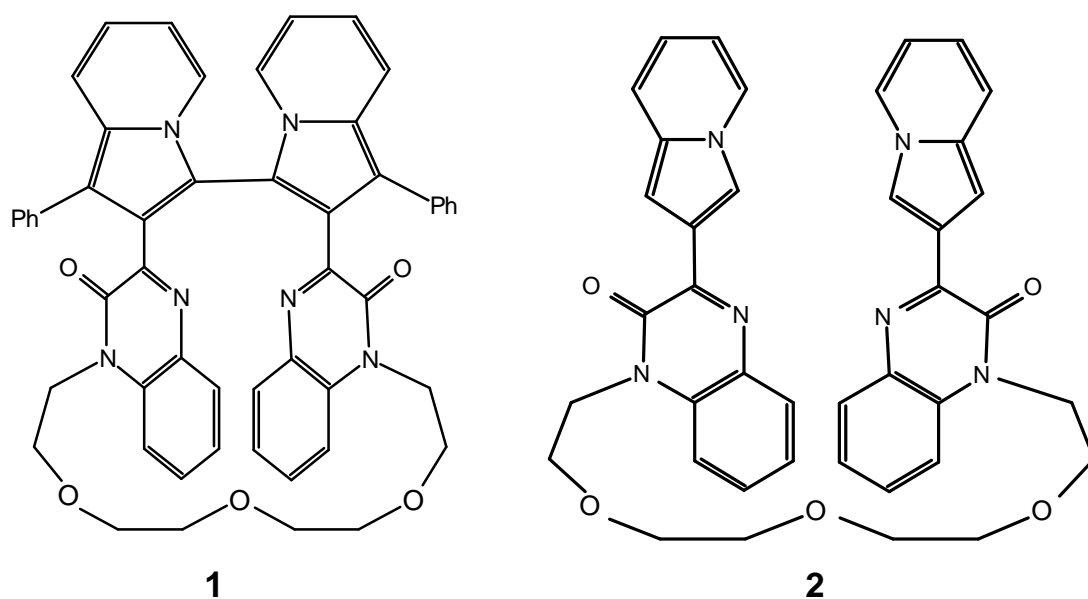
Методом циклической вольтамперометрии исследовано связывание ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (I группа), H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} (II группа), Ca^{2+} , Pb^{2+} (III группа) 2¹,3¹-дифенил-1²,4²-диоксо-7,10,13-триокса-1,4(3,1)-дихиноксалина-2(2,3),3(3,2)-дииндолизинациклопентадекафаном (**1**) и его ациклическим аналогом (**2**) в среде MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄. Сделан вывод, что ионы I группы не связываются этими соединениями, для ионов II группы наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание карбамоильными группами хиноксалиновых фрагментов, а ионы III группы связываются 3,6,9-триоксиундекановым фрагментом не только исходными соединениями и катион-радикалами **1**, **2**, но и дикатионом **1**. Такое связывание ионов Ca^{2+} , Pb^{2+} приводит к стабилизации дикатиона **1**.

The binding of cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (group I), H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} (group II), Ca^{2+} , Pb^{2+} (group III) by 2¹,3¹-diphenyl-1²,4²-dioxo-7,10,13-trioxa-1,4 (3,1) -diquinoxalina-2 (2,3), 3 (3,2) -biindolizincyclopentadecaphane (**1**) and by its acyclic analogue (**2**) was studied by the method of cyclic voltammetry in MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄. The investigation reveals that the compounds **1**, **2** do not bind the ions of the first group. For the ions of the group II reversible redox-switched linkage by carbamoyl groups of quinoxalines fragments is observed. The ions of the group III can be bonded not only by initial compound **1**, **2**, but also by radical cations and dication **1**. Such a binding of ions Ca^{2+} , Pb^{2+} results in stabilization of dication **1**.

Редокс-переключаемое (электропереключаемое) молекулярное связывание молекулами рецепторов (хозяев) субстратов (гостей) представляет интерес с точки зрения создания систем молекулярного распознавания, селективных сенсоров и экстрагентов, молекулярных устройств и машин и т.д. [1 – 8].

Описаны дву- и мультикомпонентные редокс-переключаемые системы, в которых наблюдается различное сочетание свойств рецептора, хозяина, субстрата и гостя. Редокс-переключение и одновременно детектирование этого переключения зачастую достаточно просто осуществляется методами вольтамперометрии.

Ранее [9] нами синтезировано новое макроциклическое бииндолизинхиноксалиновое соединение **1** с электронодонорными функциональными группами, потенциально способными к связыванию катионов. В данном сообщении представлены результаты исследования связывания гетероциклопентадекафаном **1** и его ациклическим аналогом **2** одно- (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+) и дву- (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) и трех- (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+}) зарядных ионов в среде $\text{MeCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$. Процесс связывания контролировали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) по двум пикам окисления индолизиновых фрагментов макроцикла **1** ($E_{\text{p,ox}}^1 = 0.36 \text{ V}$, $E_{\text{p,ox}}^2 = 0.56 \text{ V}$ отн. $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$), первый из которых обратим ($E_{\text{p,red}}^1 = 0.30 \text{ V}$), а второй необратим [9], и необратимому [10] пику окисления бисиндолизина **2** ($E_{\text{p,ox}} = 0.29 \text{ V}$).



Прежде всего необходимо оговориться, что попытка использования Fe^{3+} была неудачной, оказалось ионы Fe^{3+} окисляют макроцикл. Остальные исследованные ионы по влиянию на первые две степени окисления макроцикла **1** на стеклоуглеродном электроде в среде $\text{MeCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ можно разделить на три группы. Одну группу составляют однозарядные ионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ и двухзарядные ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Введение этих ио-

нов в раствор совершенно не влияет на потенциалы двух пиков окисления и ре-восстановления макроцикла **1**. Никак не проявляют себя эти ионы и в растворе ациклического бисиндолизина **2**. По-видимому, ионы этой группы в данной среде и при данных конкретных условиях (температура, концентрация) в заметной степени не связываются соединениями **1**, **2**, их катион-радикалами и дикатионом **1**.

В другую группу, которая оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение макроцикла **1**, причем практически одинаковым образом для всех ионов, входят одно- (H^+), дву- (Mg^{2+}) и трех- (Al^{3+} , Ga^{3+}) заряженные ионы. Типичные для этой группы ионов ЦВА-кривые представлены на рис. 1.

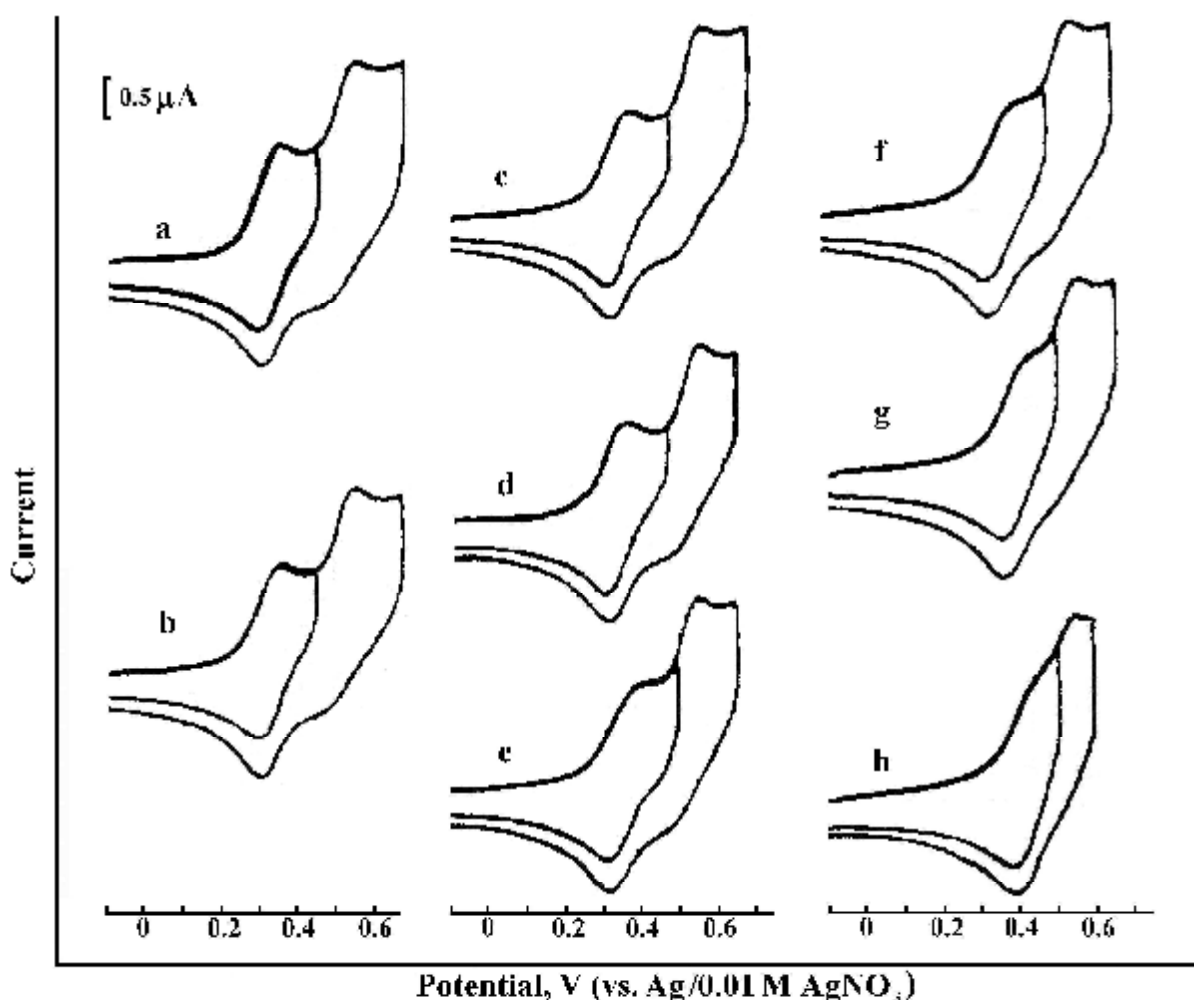


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы макроцикла **1** ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ M) на стеклоуглеродном электроде в среде MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄ в отсутствие (a) и в присутствии ионов Al³⁺ различной концентрации (моль·л⁻¹): $5 \cdot 10^{-5}$ (b), $1 \cdot 10^{-4}$ (c), $2 \cdot 10^{-4}$ (d), $4 \cdot 10^{-4}$ (e), $1 \cdot 10^{-3}$ (f), $2 \cdot 10^{-3}$ (g), $5 \cdot 10^{-3}$ (h). $\nu = 100$ мВ·с⁻¹.

При малых концентрациях ионов ($5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$ М) пики окисления и ре-восстановления индолизиновых единиц макроцикла проявляются при тех же потенциалах, что и в отсутствие ионов. Но при увеличении концентрации ионов потенциал первого пика окисления гетероциклофана до катион-радикала и пика обратного восстановления катион-радикала сдвигаются в сторону положительных значений. В то же время форма и параметры второго необратимого пика окисления макроцикла не зависят от концентрации ионов и по всем параметрам этот пик окисления катион-радикала до дикатиона полностью соответствует свободному макроциклу **1**. Сильное влияние ионы металлов этой группы оказывают и на свойства растворов соединения **2**. С увеличением концентрации катионов снижается высота пика, меняется форма вольтамперограммы от пика до пологой волны с потенциалом предельного тока более положительным, чем потенциал пика отдельно взятого соединения **2**. Очевидно, что ионы второй группы обратимо связываются соединениями **1** и **2**. После одноэлектронного окисления комплексы быстро разрушаются. В случае соединения **1** по второй ступени окисляется свободный катион-радикал до дикатиона, исходный комплекс снова также быстро образуется после обратного одноэлектронного восстановления катион-радикала. Совокупность этих процессов обеспечивает сдвиг потенциала первого пика окисления и ре-восстановления в сторону положительных значений и постоянство потенциала второго пика окисления с увеличением концентрации катионов. Таким образом, наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание этой группы ионов соединением **1**.

Третья группа ионов менее многочисленна и включает в себя только двузарядные ионы Ca^{2+} и Pb^{2+} . Эта группа ионов также влияет на анодное поведение макроцикла **1**, но иным образом. При введении этих ионов потенциалы пиков окисления и ре-восстановления сохраняются, однако при определенной концентрации иона металла второй необратимый пик окисления макроцикла становится обратимым (рис.2). Ионы Ca^{2+} делают вторую ступень окисления обратимой уже при концентрациях, в два раза меньших концентрации макроцикла, а ионы Pb^{2+} только при пятикратном количестве. Превращение необратимого пика в обратимый в присутствии ионов Ca^{2+} и Pb^{2+} означает стабилизацию дикатионов макроцикла **1** этими ионами. Такая необычная стабилизация органического дикатиона неорганическими дикатионами возможна только в случае связывания ионов металлов не только исходным соединением и его катион-радикалом, но и дикатионом макроцикла.

Влияние этих ионов на контролируемые свойства соединения **2** практически такое же, что и ионов второй группы.

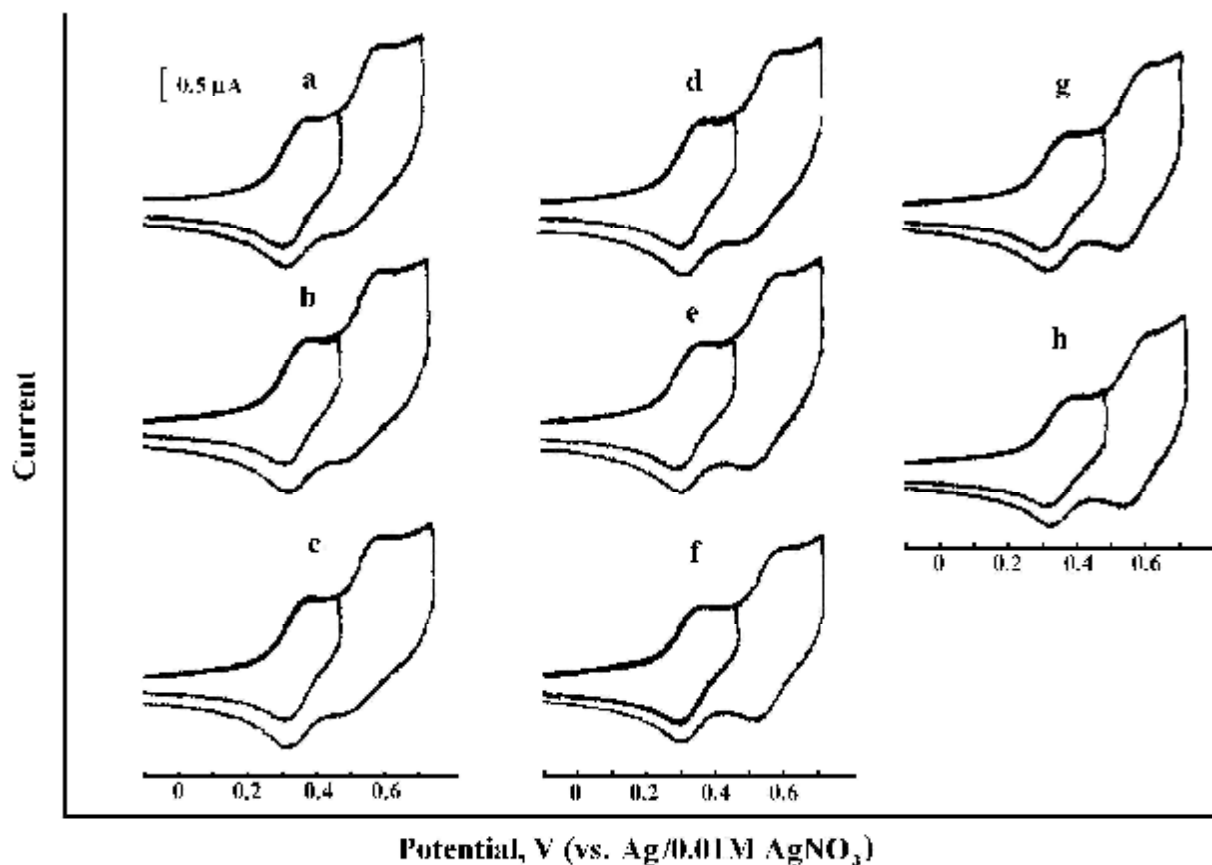


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы макроцикла **1** ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ M) на стеклоуглеродном электроде в среде MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄ в отсутствие (a) и в присутствии ионов Pb²⁺ различной концентрации (моль·л⁻¹): $5 \cdot 10^{-5}$ (b), $1 \cdot 10^{-4}$ (c), $2 \cdot 10^{-4}$ (d), $4 \cdot 10^{-4}$ (e), $1 \cdot 10^{-3}$ (f), $2 \cdot 10^{-3}$ (g), $5 \cdot 10^{-3}$ (h). $\nu = 100$ мВ·с⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00391).

Список литературы: 1. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995. – 281 p. 2. *Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M.* Supramolecular Electrochemistry. Wiley-VCH, 1999. – 256 p. 3. *Boulas P.L., Gomez-Kaifer M., Echegoyen L.* Angew. Chem., Int. Ed, 1998. – V. 37. – P. 216. 4. *Niemz A., Rotello V.M.* Acc. Chem. Res, 1999. – V. 32. – P. 44. 5. *Kaifer A.E.* Acc. Chem. Res, 1999. – V. 32. – P. 62. 6. *Beer P.D., Gale P.A., Chen G.Z.* J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1999. – P. 1897. 7. *Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart F.S.* Angew. Chem., Int. Ed, 2000. – V. 39. – P. 3348. 8. *Ticker J.H.R., Collinson S.R.* Chem. Soc. Rev, 2002 – V. 31. – P. 147. 9. *Мамедов В.А., Калинин А.А., Янилкин В.В. и др.* Изв. АН. Сер. хим, 2007. – №1 0. – С. 1991. 10. *Янилкин В.В., Мамедов В.А., Настапова Н.В., и др.* Электрохимия, 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1187.

Поступила в редколлегию 07.04.08

С.В. НЕСТЕРЕНКО, канд. техн. наук, ХНАГХ,
В.А. КАЧАНОВ, канд. хим. наук, УКРНИИХиммаш, *В.И. ГРИГОРОВ*,
Л.Д. КАНЦЕДАЛ, АТЗТ “Харьковский коксовый завод“

ИНГИБИРОВАНИЕ И БАКТЕРИЦИДНАЯ ОБРАБОТКА ПОДПИТОЧНОЙ ВОДЫ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ КОРРОЗИИ В СИСТЕМЕ ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В статті наводяться результати досліджень по впливу інгібіторів корозії (фосфатно- силікатної суміші) та біоцида на основі похідних роданистоводневої кислоти на корозійну активність оборотної води циклу охолодження коксового газу при використанні очищених стічних фенольних вод. Використання інгібіторів та біоцидів значно гальмує корозійний процес і це дає можливість значно зменшувати використання чистої природної води за рахунок утилізації фенольних вод коксохімічних підприємств.

The results of investigation the influence of corrosion inhibitors (phosphate –silicate mixture) and biocide (on the base derivatives of thiocyanate acide) on the corrosion activity of cyclic water of coke gas cooling by using purred run-off water containing phenol are given in this article. Application inhibitors and biocides reduced the corrosion process largely (corrosion of carbon steel proceeds uniformly on the surface) this fact causes the possibility to decrease the using of pure natural water at the expense of utilization water containing phenol of coke chemical plant.

В практике работы коксохимических заводов наиболее широко применимы биологические методы очистки воды на биохимустановках (БХУ). Практически на всех коксохимических заводах в той или иной степени эти воды используются для пополнения оборотной системы охлаждения первичных газовых холодильников (ПГХ). При использовании фенольных сточных вод в оборотном водоснабжении необходимо широкое использование ингибиторов коррозии и биоцидов которые, тормозят процессы коррозии и биоценоз микроорганизмов [1].

Целью данной работы является разработка методов ингибиторной и бактерицидной защиты теплообменного оборудования коксохимического производства (ПГХ) при использовании в оборотном водоснабжении фенольных сточных вод.

Коррозионную активность оборотных вод оценивали потенциостатиче-

ским методом при помощи установки, моделирующую условия теплопередачи. Исследование процессов коррозии в промышленных условиях проводили с помощью измерителя скорости коррозии Р-5126, а также гравиметрическим методом. Гравиметрические испытания образцов – свидетелей из углеродистой стали в оборотной воде показали, что коррозионная активность воды по отношению к углеродистой стали достигает 2,2 – 2,4 мм/год, при неравномерном характере разрушений достигающих в язвах 1,5 – 2 мм (время испытаний образцов один месяц).

На испытательном стенде моделировали: температуру среды 50 – 55 °С; гидродинамические условия; добавки ингибиторов коррозии; условия теплопередачи. При испытании различных ингибиторов коррозии был определен защитный эффект ингибиторов при концентрации их в воде 100 – 200 мг/л. Результаты электрохимических исследований влияния ингибиторов на коррозионный процесс приведены в табл. 1. и рисунке. Анализ анодных и катодных поляризационных кривых (рисунок) показывает, что при вводе ингибиторов коррозии: жидкого стекла и фосфата натрия приводит к торможению электрохимических процессов коррозии. На основании электрохимических исследований было установлено, что наиболее эффективной, доступной и технологической, композицией для снижения коррозионной активности оборотной воды являются, композиция жидкое стекло – ортофосфат натрия при соотношении (5 : 1). Для четкого количественного определения действия биоцидов проводился высеv исследуемых образцов на питательные среды по известным методикам [2]. Результаты исследований представлены в табл. 2 и табл. 3.

Таблица 1

Влияние ингибиторов коррозии на коррозионную активность оборотной воды

Ингибиторы	Концентрация ингибитора, мг/л	Защитное действие, %	Скорость коррозии, г/м ² час.
Бензоат натрия	100	30	1,53
Na_3PO_4	100	55	0,85
	200	60	0,72
Na_2SiO_3	100	45	0,95
	500	58	0,78
Na_2SiO_3 Na_3PO_4	100	83	0,21
	200	89	0,11

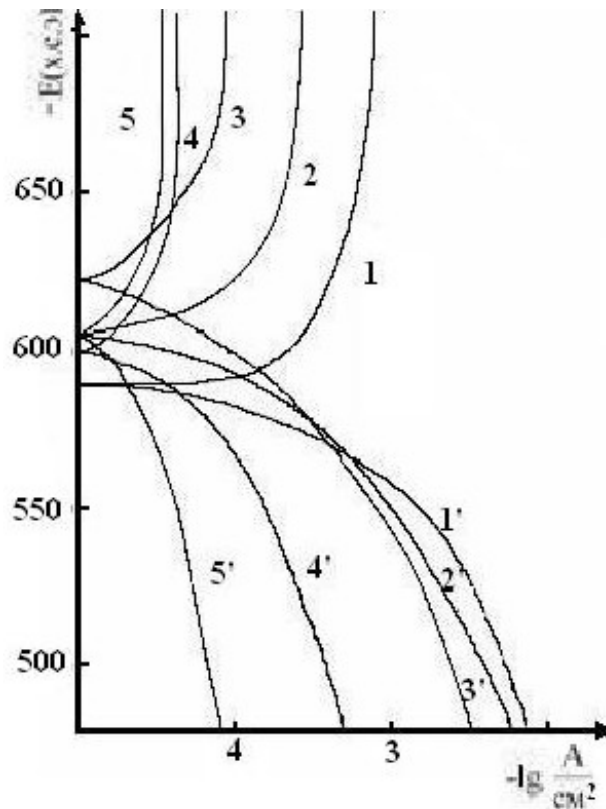


Рисунок – Поляризационные кривые углеродистой стали ВСт 3 в оборотной воде Харьковского коксового завода при добавлении ингибиторов коррозии.
 1, 1' – без добавлений ингибиторов коррозии; 2, 2' – с добавкой силиката натрия 50 мг/л;
 3, 3' – с добавкой силиката натрия 100 мг/л; 4, 4' – с добавкой силиката натрия и полифосфата натрия в соотношении 5 : 1 при концентрации 50 мг/л;
 5, 5' – тоже при концентрации 100 мг/л.

Таблица 2

Определение бактерицидного действия ТФ и КВ на общую численность бактерий воды обортного водоснабжения Харьковского коксохимзавода

Варианты опыта	Количество живых клеток микроорганизмов в 1 мл		Микробное число	Выживаемость, %	Гибель, %
	ККЗ	КВ			
1. Обратная вода КХЗ без добавок	1024	1040	$1 \cdot 10^3$	100	0
2. Обратная вода ККЗ+КВ	6	8	7	0,8	99,2
2. Обратная вода ККЗ+ТФ	0	0	0	0	100

Из данных табл. 3 видно, что количество кишечных палочек, которое является косвенным санитарно-бактериологическим показателем возможности загрязнения воды патогенными микробами и прямым показателем фекального загрязнения, без добавок велико: в 1 мл содержится 50000 клеток.

Такая вода по санитарно-бактериологическим показателям может быть отнесена к очень загрязненным водам, требующим обеззараживания. Добавление к оборотной воде КВ значительно снижает количество бактерий кишечной группы, и вода по их содержанию может быть отнесена к малозагрязненным, а добавление к оборотной воде ТФ убивает все жизнеспособные клетки микроорганизмов.

Таблица 3

Определение бактерицидности ТФ и КВ на бактерии кишечной палочки

Варианты опыта	Коли-индекс	Коли-титр	Санитарная оценка воды на бактериологическим показателям
1. Оборотная вода без добавок	$5 \cdot 10^5$	менее 0,00001	Очень загрязнена
2. Оборотная вода ККЗ+КВ 0,01%	$2,5 \cdot 10^2$	менее 0,2	Умеренно загрязненная
3. Оборотная вода ККЗ+ТФ 0,01%	менее 3	более 333	Очень чистая

Результаты мониторинга состава коррозионной среды при промышленных испытаниях на заводе приведены в табл. 4.

Таблица 4

Исследования оборотной воды при испытании ингибиторов коррозии

Параметры	Д а т а					
	13.11.07	14.12.07	05.01.08	06.01.08	9.02.07	19.02.08
рН	7,1	7,1	7,0	7,2	6,8	7,0
Роданиды, мг/дм ³	3,6	4,0	3,6	5,0	13,5	5,9
Взвеш. в-ва, мг/дм ³	445	354	250	125	7,0	87
Силикаты, мг/дм ³	383	407	83	127	80	86
Фосфаты, мг/дм ³	-	3,6	12,6	18,2	13,5	11,8
Хлориды, мг/дм ³	1564	1520	1542	1456	1345	1520
Железо, мг/дм ³	18,4	5,2	1,4	1,3	1,2	1,0

Выводы. Установлено, что применение ингибиторов коррозии (фосфатов и силикатов) совместно с бактерицидами (производные роданистоводородной кислоты [3]) в оборотном водоснабжении коксохимического завода, при использовании очищенных сточных вод после БХУ, позволяет снизить скорость коррозии углеродистой стали в оборотной воде до допустимых пределов 0,2 – 0,3 мм/год при равномерном характере процесса коррозии.

Список литературы: 1. *Винарский Н.С., Костенко В. Ф. и др.* Особенности подготовки подпиточной воды и охладительной системы оборотного водоснабжения при использовании фенольных сточных вод коксохимпроизводства. // Международная конференция «Экология и здоровье человека», 2002 г. – Бердянск; – С. 624 – 628. 2. *Нестеренко С.В., Игнатов И.И.* Бицидные ингибиторы коррозии // Коммунальное хозяйство городов: Сборник. – Киев, 2002 г. – Вып. № 45. – С. 130 – 132. 3. Пат. России № 2019519; С02F 1/50 / Способ подавления роста сульфат восстанавливающих бактерий : Пат. 2019519; С02F 1/50 / *Нестеренко С.В., Стасенко .С.П., Бондаренко В. М.*; УХИН, – № 4789989/27; Заявл. 21.11.89; Опубл. 20.04.96, Бюл. № 11 – С. 7.

Поступила в редколлегию 09.04.08

УДК 541.136

О.В. ПОТАПЕНКО, Н.І. ГЛОБА, канд. техн. наук,
В.Д. ПРИСЯЖНИЙ, член-кор. НАН України, МВЕЕ НАН України

ЛІТІЄВА СІЛЬ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТИ ЯК ІОНОГЕННИЙ КОМПОНЕНТ В ЕЛЕКТРОЛІТАХ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

В роботі наводяться дослідження фізичних та електрохімічних характеристик електролітів на основі розчинів бензолсульфонату літію в апротонних розчинниках. Встановлений інтервал електрохімічної стабільності 1 морярного розчину бензолсульфонат літію в диметилсульфоксиді та проведені електрохімічні дослідження з катодами на основі ванадату літію, марганцевої шпінелі.

Researches of physical and electrochemical characteristics of solutions of lithium benzenesulfonate in dimethylsulfoxide have been performed. Solutions are electrochemically stable up to 4,5 V. Studies of electrochemical characteristics of cathodes based on lithium vanadate and lithium manganese spinel have been made.

Вступ. Літієві хімічні джерела струму (ЛХДС) характеризуються високою питомою ємністю та можливістю отримання елементів з напругою більше 4 В. Тому пошук нових та вдосконалення вже існуючих компонентів ЛХДС, в тому числі і компонентів електроліту є актуальним. Основні вимоги до електролітів ЛХДС включають достатній рівень електропровідності (не менш за 10^{-3} См/см), інертність по відношенню до всіх компонентів ЛХДС, забезпечення екологічної та експлуатаційної безпечності, та вигідності з

економічної точки зору. За звичай як розчинники для ЛХДС використовують циклічні ефіри (γ -бутиролактон), прості ефіри (глім та диглім), органічні карбонати (пропіленкарбонат, диметилкарбонат, етиленкарбонат), або їх суміші. Менш використовується в ЛХДС диметилсульфоксид (ДМСО). Але розчинність солей з органічним аніоном, таким як бензолсульфон обмежена в основних найбільш використовуваних органічних розчинниках. В той же час, розчинність солей бензолсульфонової кислоти в ДМСО дозволяє отримувати електроліти з електропровідністю, достатньою для використання в ЛХДС [1]. В роботі приведені результати досліджень розчинів бензолсульфонату літію ($\text{LiO}_3\text{SC}_6\text{H}_5\text{-BcLi}$) в ДМСО або його суміші з іншими органічними розчинниками як електролітів для ЛХДС.

Методика експерименту. BcLi був синтезований згідно методики описаної в [2]. Термічну стабільність BcLi визначали на Derivatograph Q-1000. Диметилсульфоксид (фарм. «Химлаборреактив»), перед приготуванням електроліту був перегнаний над аргоном і зберігався над гідридом кальцію. Електропровідності розчинів розраховували з результатів аналізу активної складової повного імпедансу, який отримували за допомогою Імпедансметр Z2000, (компанії Елінс, Росія). Електрохімічні дослідження проводили в 3-х електродних скляних комірках, або в макетах елементів дискової конструкції 2016. Всі роботи по приготуванню електроліту та складання комірки проводилися в сухому боксі.

Результати та обговорення. На рис. 1 наведено ДТА-, ДТГ- і ТГ- залежності бензолсульфонату літію в інтервалі температур від 30 до 800 °С. Зміна маси та тепловий ефект розкладу зразка починається при температурі вищій за 400 °С.

Дослідження розчинності солі в цілому ряді розчинників показали, що найбільшу розчинність ця сіль має в ДМСО, диметилформаміді та диметилацетаміді. В інших розчинниках BcLi розчинялась з утворенням низько концентрованих розчинів, або не розчинялась в загалі. На рис .2 показані залежності питомої електропровідності BcLi в розчині ДМСО в залежності від її концентрації та температури. Максимум електропровідності розчинів ДМСО-BcLi знаходиться близько до 1 молярних розчинів і складає для 15 °С – 2,9 для 25 – 3,8 і для 40 – 5,2 мСм/см. Ці значення є достатнім для практичного використання цих розчинів як електролітів в ЛХДС.

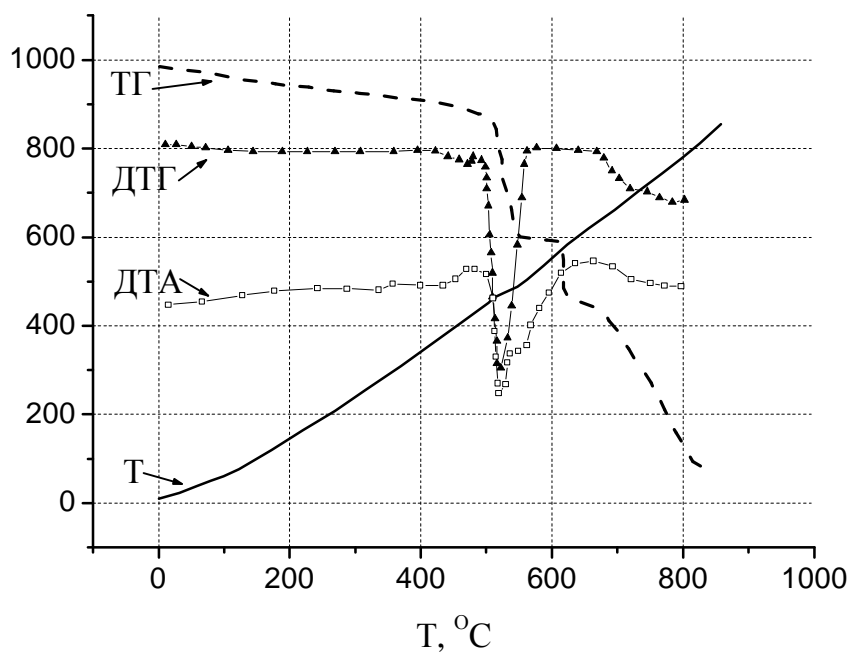


Рис. 1. ДТА-, ДТГ- і ТГ-залежності бензолсульфонату літію.

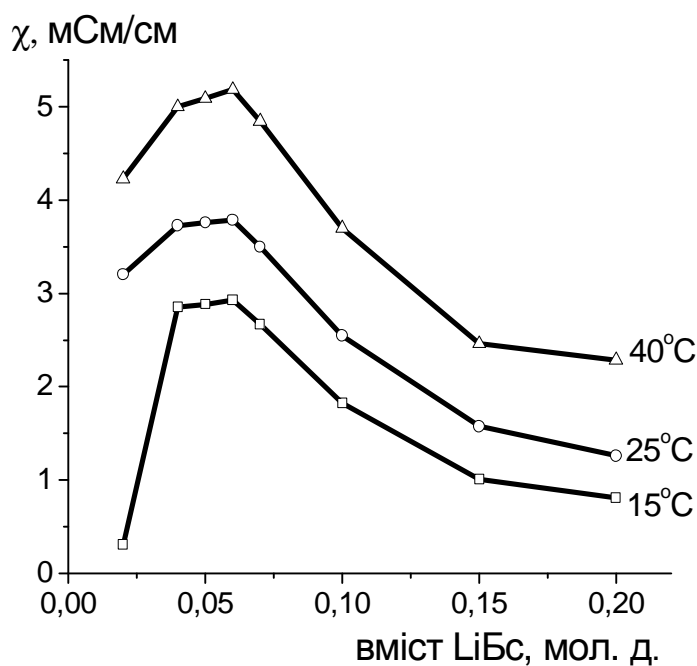


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності БСЛі від концентрації.

Діапазон потенціалів електрохімічної стабільності електроліту є також важливою характеристикою, оскільки визначає можливість його використання в ЛХДС і забезпечує високу ефективність прямого електрохімічного процесу окислення-відновлення катодного та анодного матеріалів. Отримані за-

лежності показали, що електроліти мають достатньо високу стабільність в інтервалі потенціалів до 4,5 В відносно Li електроду. Введення до складу електроліту ДМСО-БсLi таких розчинників, як γ -бутиролактон, диметилкарбонат, пропіленкарбонат, та етиленкарбонат дещо знижували розчинність солі та електропровідність електроліту. Але використання сумішей електролітів було пов'язане з необхідністю підвищення електрохімічної стабільності електроліту при роботі ЛХДС, до складу яких входять катодні матеріалів на основі оксидів. Електроліти були випробувані в елементах дискової конструкції з катодами на основі ванадату літію та марганцевої шпінелі. Отримані результати показали, що БсLi може бути використаний як іоногенний компонент в ЛХДС.

Список літератури: 1. *V.I. Sirenko et al.* Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 175, – P. 581 – 585. 2. Електроліт для літійових джерел струму на основі бензолсульфонату літію та диметилсульфоксиду: *Сіренко В.І., Потапенко О.В., Змієвська Т.А. та інші.* Заявка на винахід а 2006 09385 МПК(2006) Н01М6/14. Дата подання 28.08.2006 р.

Надійшла до редколегії 06.04.08

УДК 544.726+544.622+546.76

Л.М. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ, канд. хим. наук,
Ю.С. ДЗЯЗЬКО, канд. хим. наук, **С.Л. ВАСИЛЮК**,
В.Н. БЕЛЯКОВ, член-корреспондент НАН Украины ИОНХ
им. В.И.Вернадского НАН Украины, г. Киев.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ Cr (VI) –СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ИОНООБМЕННИКА

Досліджено рухливність іонів Cr (VI) в неорганічному наноструктурованому іоніті на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) під дією електричного струму та в аніонообмінних мембранах різної природи. Знайдено, що найкращим для електродеіонізації розбавлених розчинів Cr (VI) є використання іоніту ГДЦ з керамічними композиційними мембранами на основі ГДЦ.

The mobility of Cr (VI) ions in the inorganic nanostructure ion exchanger based on hydrated zirconium dioxide (ZHD) under influence of electric field and in the anion exchange membrane with different nature. It was found the best condition for electrodeionization of diluted Cr (VI) solutions is the usage of ZHD with ceramic composite membranes based on ZHD.

Введение. Гальванические процессы предполагают образование жидких стоков, содержащих, в частности, токсичные ионы Cr (VI). Метод электродеионизации, при котором одновременно реализуется извлечение токсичного компонента ионитом и регенерация последнего, является одним из перспективных направлений для решения этой задачи [1]. Рассмотрена возможность использования в процессах электродеионизации неорганического ионита на основе наноструктурированного гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), проявляющего анионообменную способность и устойчивого в агрессивных средах [2]. Эффективность применения ионитов в процессах электрохимической очистки определяется подвижностью поглощенных ионов в фазе ионообменника [3-5], определяемой электромиграционным методом [3, 4].

Методика эксперимента. Образцы были синтезированы через стадию золь с последующим осаждением гидрогеля ГДЦ. Полученные материалы представляли собой амфотерные гидрогелевые иониты с содержанием воды 85 % и полной анионообменной емкостью 300 моль/м³.

Экспериментальная установка состояла из трехкамерной электродиализной ячейки, трех независимых жидкостных цепей, источника тока и измерительных приборов [3, 5]. Электродные камеры отделялись от камеры обессоливания мембранами: катионообменной *Nafion-117* и анионообменной *AMI-7001* либо керамической, содержащей ГДЦ. В центральном отделении располагался слой ионита толщиной 1 см, через который в проточном режиме пропускали деионизированную воду либо раствор, содержащий 0,1 моль/м³ Cr (VI) (в этом случае использовали керамическую мембрану). Площадь мембран (S) составляла 8 см². Начальная концентрация Cr (VI) в ионите ($C_{Cr,u}$) составляла 160 моль/м³. В ходе электрорегенерации контролировали содержание ионов Cr (VI) в анолите.

Результаты и обсуждение. Величины потока ($N_{Cr,u}$) и коэффициент диффузии ($D_{Cr,u}$) рассчитывали из зависимостей количества Cr(VI) в анолите ($n_{Cr,an}$) от времени (t), учитывая падение напряжения в слое ионита ($grad E$):

$$N_{Cr,u} = \frac{1}{S} \frac{dn_{Cr,a}}{dt} = \frac{D_{Cr,u} F}{zRT} C_{Cr,u} grad E \quad (1)$$

По мере увеличения напряжения величины $N_{Cr,u}$ и $D_{Cr,u}$ уменьшались (рис. 1), что было обусловлено химическим взаимодействием ионов Cr (VI) и материала полимерной органической мембраны.

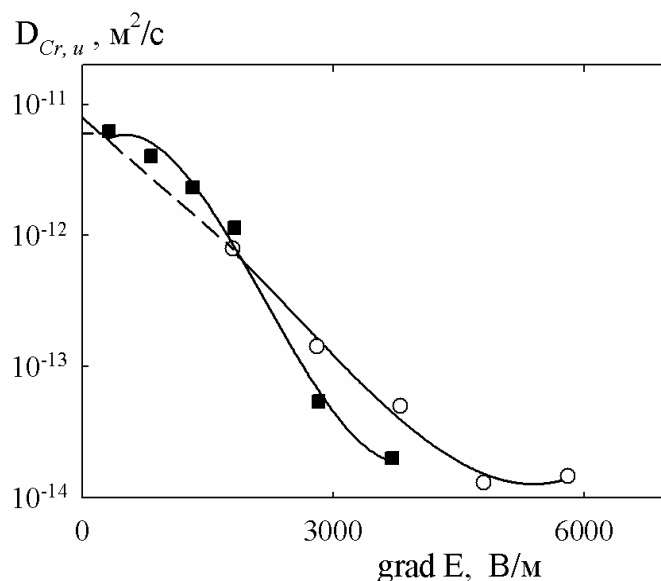


Рис. 1. Коэффициент диффузии ионов Cr(VI) через фазу ионита как функция $grad E$:
 ■ – полимерная мембрана, ○ – неорганическая композиционная мембрана.

В случае керамической мембраны возникал дополнительный потенциал, обусловленный диффузией электролита из анолита в католит, что приводило к увеличению сопротивления мембраны и, как следствие, к снижению $grad E$. При этом следует учитывать коэффициент диффузии в самой мембране ($D_{Cr,m}$), который был определен в условиях разомкнутой цепи на основании зависимостей концентрации Cr (VI) в анолите от t (рис. 2) по уравнению: $D_{Cr,m} = l_m^2 / 6t_a$, где $l_{M\bar{b}}$ – толщина мембраны, м, t_a – приведенное время, экстраполированное на $C_{Cr} = 0$. Установлено, что значение $D_{Cr,m}$ для полимерной мембраны составляло $4,68 \cdot 10^{-11} m^2/c$ ($l_{M\bar{b}} = 0,48$ мм), а для неорганической – $1,8 \cdot 10^{-10} m^2/c$ (2,75мм). Подвижность ионов Cr(VI) в органической мембране была на была порядок меньше, чем в керамической композитной. Тем не менее, значения подвижности сорбированных ионов Cr (VI), полученные экстраполированием $D_{Cr,u}$ на $grad E=0$ (рис. 1) практически одинаковы для различных типов мембран ($- 8,36 \cdot 10^{-12} m^2/c$).

Изучена возможность использования неорганических наноструктурированных ионитов ГДЦ для обессоливания растворов, содержащих Cr (VI). При прокачивании очищаемого раствора через камеру обессоливания (линейная

скорость 0,08 см/с) процесс включал в себя поглощение Cr (VI) ионитом и перенос в анодное отделение (таблица).

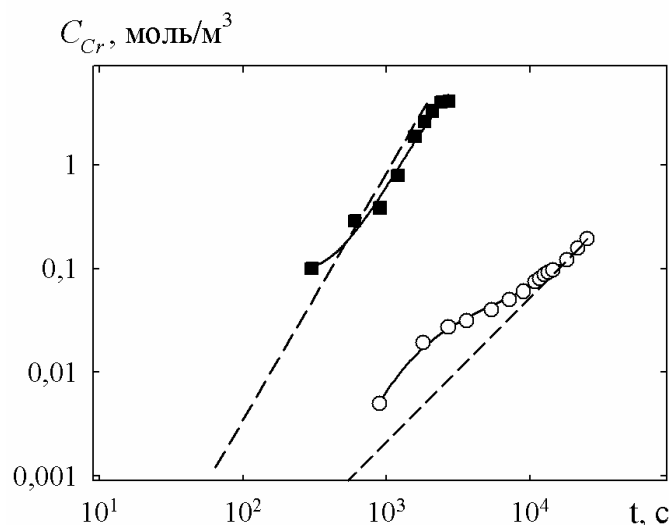


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Cr(VI) в анолите от времени диализа:
 ■ – полимерная мембрана, ○ – неорганическая композиционная мембрана.

Таблица

Электродеионизация Cr (VI)-содержащих растворов

	Керамическая композиционная мембрана			АМІ-7001
Напряжение, В	5	10	20	10
$n_{Cr, a}$, моль (за 8 ч.)	0,14	0,18	0,05	0,03
N_{Cr} , моль/м ² ·с * 10 ⁻⁷	22,8	13,5	9,6	2,7
Степень очистки, %	50	45	28	25

Выводы. Наилучшие показатели очистки достигались при использовании ГДЦ в сочетании с керамической мембраной. При этом транспорт ионов осуществлялся как через раствор, так и через ионит.

Список литературы: 1. Заболоцкий В.И., Цаплин И.И., Никоненко В.В. и др. // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1999. – Т. 35, № 5. – С. 630 – 640. 2. Бортун А.И., Малиновский Г.А., Хайнаков С.В., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 1. – С. 7 – 10. 3. Dzyazko Yu. S., Belyakov V. N. // Desalination. – 2004. – V. 162. – P. 179 – 189. 4. Spoor, P.B., ter Veen, W.R., Janssen L.J.J. // J. Appl. Electrochem. – 2001. – V. 31. – P. 1071 – 1077. 5. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. хим. – 2005. – Т. 78, № 3. – С. 418 – 424.

Поступила в редколлегию 15.04.08

В.В. СМОЛЕНСКИЙ, докт. хим. наук,

А.В. НОВОСЕЛОВА, канд. хим. наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

А.Г. ОСИПЕНКО,

М.В. КОРМИЛИЦЫН, ФГУП ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград, Россия,

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИХЛОРИДА ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl – KCl

Досліджено електрохімічну поведінку YbCl_3 у розплавленій LiCl-KCl евтектиці. Показано, що іони Yb(III) відновлюються зворотно до іонів Yb(II) . Даний процес контролюється дифузією. Розраховані коефіцієнти дифузії іонів Yb(III) методом циклічної вольтамперометрії. Залежність коефіцієнтів дифузії $\log(D)$ від зворотної температури описується рівнянням Арреніуса. Вимірний умовний стандартний окисно-відновний потенціал Yb(III)/Yb(II) в інтервалі температур 723–973 К. Були розраховані термодинамічні властивості окисно-відновної реакції $\text{YbCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{YbCl}_3$.

The electrochemical behaviour of YbCl_3 in molten LiCl-KCl eutectic has been investigated. It has been shown that Yb(III) is reduced to Yb(II) ions by a reversible mechanism. Diffusion coefficients of $[\text{YbCl}_6]^{3-}$ -ions were determined using cyclic voltammetry for reversible soluble-soluble system. The dependence of $\log(D)$ versus the reverse of the absolute temperature obeys by the Arrhenius's law. The apparent standard potential of the redox couple of Yb(III)/Yb(II) was determined at the range 723–973 K and the thermodynamic properties of the redox reaction $\text{YbCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{YbCl}_3$ were calculated.

Концепция разделения и трансмутации (P&T) рассматривается в настоящее время как эффективный способ снижения активности радиоактивных отходов. Ее суть заключается в выделение долгоживущих продуктов деления из отработавшего ядерного топлива и внедрение их в инертную матрицу (свободную от урана) с целью последующей трансмутации в соответствующих реакторах [1, 2].

Задача данных исследований состоит в том, чтобы оптимизировать эффективность разделения трансплутониевых элементов и минимизировать содержание в них продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами. Для решения данной задачи важно знать электрохимические и термодинамические свойства актинидов и лантаноидов.

Цель настоящих исследований состояла в изучении электрохимических свойств соединений иттербия в расплавленной эвтектике LiCl-KCl.

Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в тигле из стеклоуглерода под атмосферой Ar на потенциостат-гальваностате Autolab PGSTAT 30 (Eco-Chimie) с программным обеспечением версии 4.9 в области температур 723 – 973 К. В качестве рабочего электрода применяли вольфрамовую проволоку фирмы Godfellow диаметром 1 мм. Противоеlectродом служил стержень из стеклоуглерода диаметром 3 мм фирмы Sofacel S.A. Измерения осуществляли относительно хлорного электрода сравнения.

Циклическая вольтамперограмма расплава LiCl-KCl-YbCl₃ имеет один катодный и один анодный пик относительно хлорного электрода сравнения (рисунок).

Используя стандартные диагностические критерии, было установлено, что электродная окислительно-восстановительная реакция $Yb(III) + e^- \rightleftharpoons Yb(II)$, протекающая в исследуемом диапазоне потенциалов, обратима и контролируется процессом массопереноса.

Коэффициенты диффузии ионов $[YbCl_6]^{3-}$ в расплавленной эвтектике LiCl-KCl рассчитывали по уравнению Рендлса-Шевчика (1)

$$I_p = 0.446 (nF)^{3/2} C_0 S \left(\frac{D n}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Эмпирическая зависимость коэффициентов диффузии ионов $[YbCl_6]^{3-}$ от температуры описывается уравнением Аррениуса (2):

$$D_{[YbCl_6]^{3-}} = D_0 \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right) \pm \Delta \quad (2)$$

Величина энергии активации (E_A) процесса диффузии равнялась - 38,3 кДж/моль, а величина предэкспоненциального множителя (D_0) составляла $6.2 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

Суммарная температурная зависимость условного стандартного редокс-потенциала пары Yb(III)/Yb(II) в расплавленной эвтектике LiCl-KCl рассчитывали по уравнению (3):

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = \frac{(E_p^C + E_p^A)}{2} \quad (3)$$

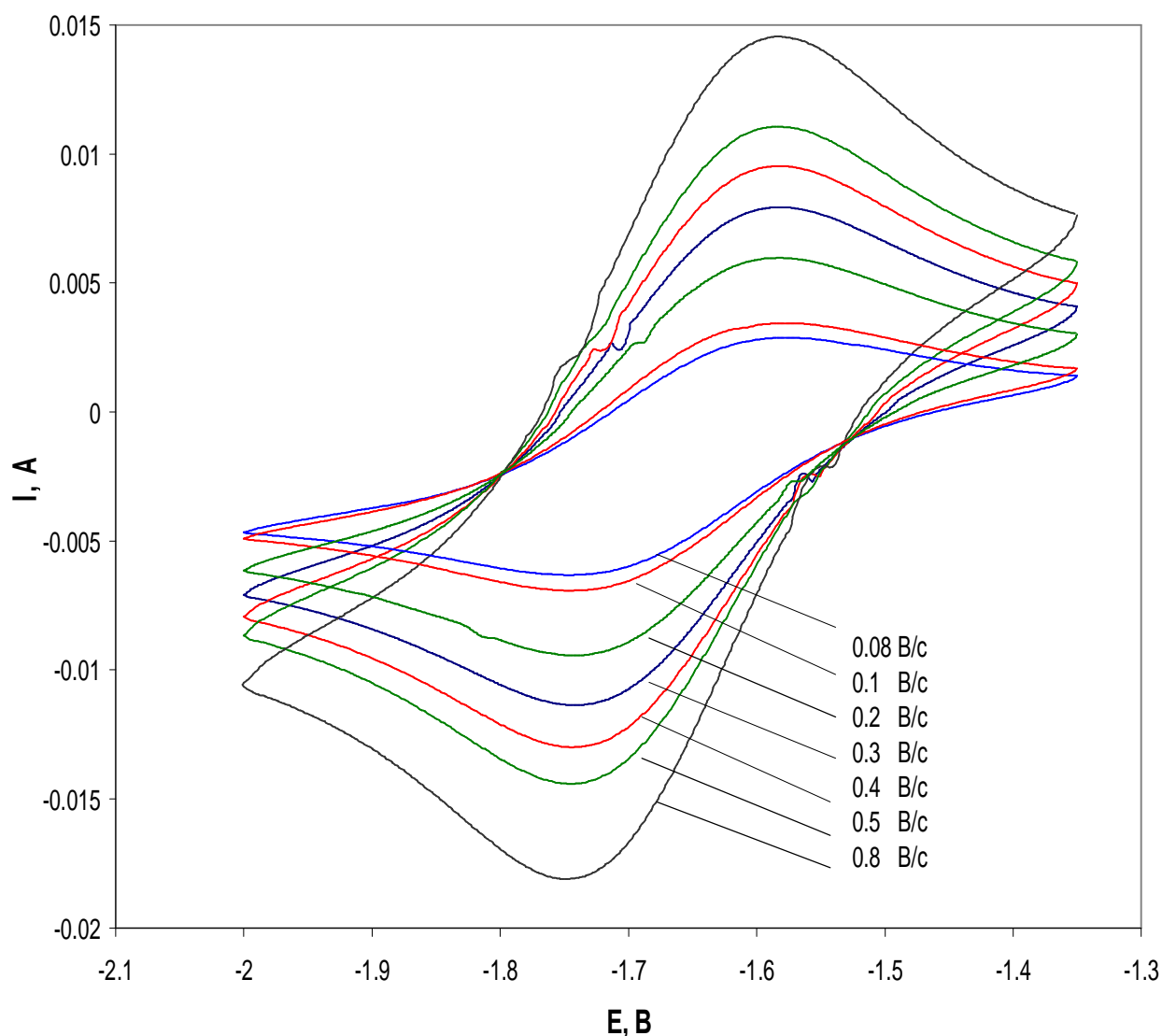


Рисунок – Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-YbCl_3 ($m_{YbCl_3} = 9,41 \times 10^{-2} \text{ моль / кг}$) в зависимости от скорости сканирования при $T = 723 \text{ К}$.

Она описывается следующим эмпирическим уравнением (4):

$$E_{Yb(III)/Yb(II)}^* = -(1.915 \pm 0.005) + (3.5 \pm 0.2) \times 10^{-4} T, \text{ В} \quad (4)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции $\text{YbCl}_{2(\text{p})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{YbCl}_{3(\text{p})}$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta G_{YbCl_3}^* = nFE_{Yb(III)/Yb(II)}^* \quad (5)$$

Ее температурная зависимость выражается уравнением:

$$\Delta G_{YbCl_3}^* = \Delta H_{YbCl_3}^* - T\Delta S_{YbCl_3}^* \quad (6)$$

Для расплавленной эвтектической смеси LiCl – KCl эта зависимость имеет следующий вид:

$$\Delta G_{YbCl_3}^* = -184.80 + 0.033 \cdot T \pm 2.46, \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

Выводы. Впервые исследовано электрохимическое поведение $YbCl_3$ в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Рассчитаны кинетические параметры реакции восстановления ионов Yb(III) до Yb(II) и определены условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы Yb(III)/Yb(II) в интервале температур 723 – 973 К.

Список литературы: 1. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твёрдых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с. 2. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Н.думка, 1980. – 327 с.

Поступила в редколлегию 09.04.08

Н.В. СТЕФАНЯК, канд. хим. наук,

К.А. КАЗДОБИН, докт. хим. наук, ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН
Украины, г. Киев.

ВКЛАД ТОКОВ МИГРАЦИИ В МАССОПЕРЕНОС К ЭЛЕКТРОДУ В СЛОЕ ИНЕРТНЫХ ЧАСТИЦ

Показано, що електровідновлення катіонів кольорових металів в умовах інтенсивного перемішування, забезпеченого застосуванням псевдозрідженого шару інертних часток дозволяє не тільки збільшити загальну швидкість масопереносу, але і значно підвищити внесок міграційної складової при рівних швидкостях потоку електроліту. При електровідновленні негативно заряджених комплексних іонів з розчинів з низькою концентрацією фону міграційні струми знижують величину загальних граничних струмів. Визначено величини граничних концентрацій, при яких вплив міграційної складової нівелюється, і струм наближається до граничного дифузійного.

It is shown, that electroreduction of cations of non-ferrous metals in conditions of the intensive agitating provided with application of a fluidized bed of inert corpuscles allows not only to increase over-all mass-transfer rate, but also considerably to increase the contribution of a migration component at equal flow rates of electrolyte. At electroreduction of negatively charged complex ions from solutions with low concentration of a background the migration currents reduce magnitude of over-all limiting currents. Magnitudes of limiting concentration at which the effect of the migration component is negligible and the current comes nearer to limiting diffusive one are specified.

Постановка задачі. Законы миграции для классических электрохимических систем установлены давно [1, 2]. В отсутствие индифферентного электролита весь предельный ток определяется как алгебраическая сумма предельного диффузионного и миграционного токов. Таким образом, величина предельного тока зависит от знака заряда электроактивного иона. При электровосстановлении положительно заряженных ионов миграционные токи суммируются с диффузионными токами, отрицательно заряженных - вычитаются.

При извлечении металлов из растворов с переменной концентрацией солевого фона, токи миграции могут вносить существенный вклад в массоперенос, отличный от известного. Это связано с условиями интенсивного перемешивания в электрохимических реакторах динамического типа. При проведении электровосстановления в условиях интенсивного электролиза следует

ожидать значительных изменений предельных токов в растворах с низкой концентрацией индифферентного (фонового) электролита.

Для подтверждения справедливости принятых допущений нами измерены скорости массопереноса при электровосстановлении ионов металлов из различных ионных форм в псевдооживленном слое инертных стеклянных частиц (ПОС СЧ) в режиме равномерного оживления.

Методика эксперимента. Экспериментальная установка, состоявшая из реактора, системы подачи электролита и потенциостата ПИ-50-1 для измерений, подробно описана в [3]. Использован плоский электрод площадью $S_e = 10,5 \text{ см}^2$, описанный в [4]. Оптимальный режим псевдооживления обеспечивали при помощи предраспределителя потока оригинальной конструкции, который реализовал функцию переменного гидродинамического сопротивления потоку. Это позволило исключить возможность возникновения флуктуаций в слое частиц и обеспечить оптимальные гидродинамические условия при проведении электролиза в диффузионном режиме.

Использованы узкие гранулометрические фракции инертных частиц – стекла Баллотини. Детальное описание составов электролитов и размеров частиц слоя приведено на рис. 1 – 3.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Показано, что электровосстановление ионов меди из сернокислотного электролита в ПОС СЧ позволяет не только увеличить общую скорость массопереноса, но и значительно повысить вклад миграционной составляющей при равных скоростях потока электролита по сравнению с потоком без частиц (рис. 1, а). При электровосстановлении ионов кадмия из сернокислотного электролита повышение вклада миграционной составляющей в общую величину предельного тока оказывается еще большим (рис. 1, б).

В то же время установлено, что при электровосстановлении отрицательно заряженных комплексных ионов серебра из растворов с низкой концентрацией фонового электролита вклад миграционной составляющей приводит к снижению общей величины предельных токов

Целесообразно определить величины пороговых концентраций, при которых влияние миграционной составляющей нивелируется, и ток приближается к предельному диффузионному.

Как видно из рис. 2 и рис. 3, при электровосстановлении ионов серебра в потоке без частиц как из отрицательно заряженного цианидного комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, так и в виде катиона Ag^+ , влияние концентрации фонового элек-

тролита практически нивелируются при достижении концентрации фона порядка $5 \cdot 10^{-2}$ М.

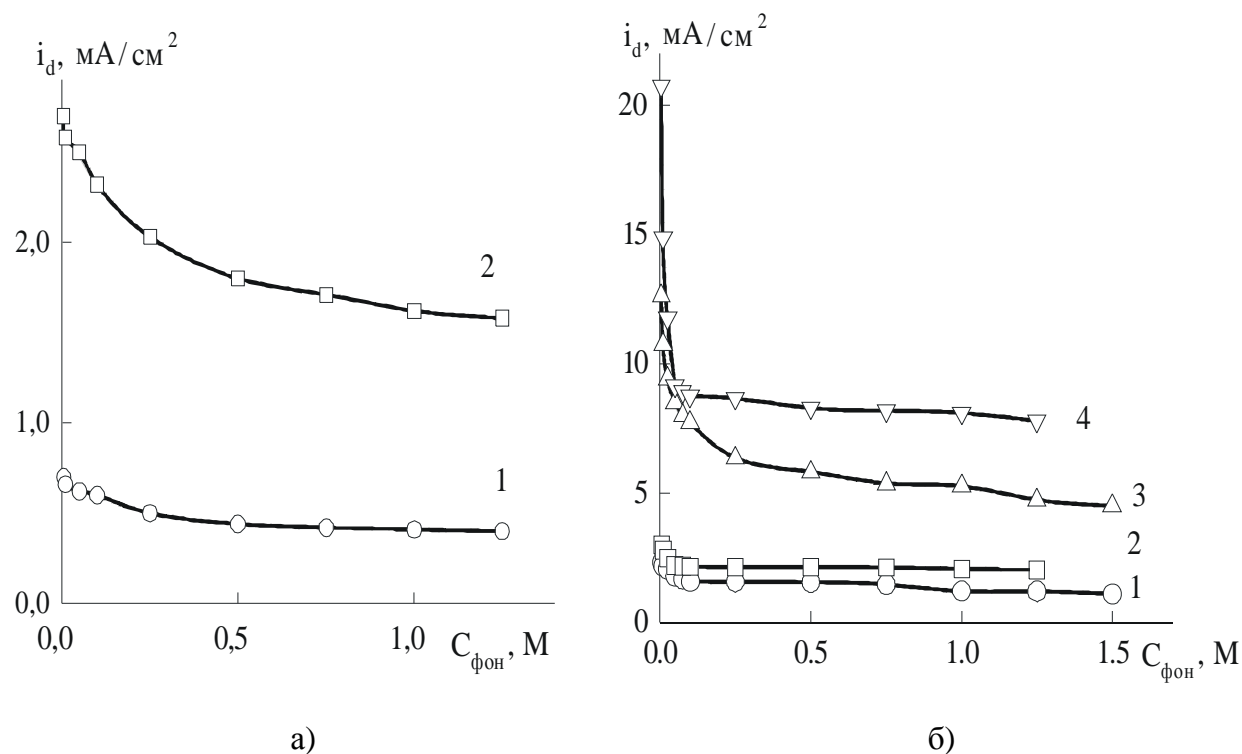


Рис. 1. Влияние концентрации фонового электролита на величины предельных токов восстановления катионов металлов в ПОС СЧ и в потоке без частиц:

а) – восстановление ионов Cu^{2+} [Cu^{2+}] = $3,15 \times 10^{-3}$ М.

1 – Канал без частиц, $U = 4,3$ см/с. 2 – ПОС СЧ, $d_p = 1,3$ мм, $L = 1,5$.

б) – восстановление ионов Cd^{2+} [Cd^{2+}] = 1×10^{-2} М. 1, 2 – Канал без частиц,

$U = 4,5$ см/с. 3, 4 – ПОС СЧ, $d_p = 1,6$ мм, $L = 1,5$.

1, 3 – фоновый электролит: Na_2SO_4 . 2, 4 – фоновый электролит: H_2SO_4 .

Отличие заключается в том, что при разряде катиона серебра положительная миграционная составляющая гораздо больше, чем при разряде комплексного аниона $Ag(CN)^{2-}$, когда она отрицательна. Это обусловлено различием чисел переноса разряжающихся ионов. При электровосстановлении цианидного комплекса серебра в ПОС СЧ миграционная составляющая предельного тока нивелируется уже при концентрации ионов фона порядка $2 \cdot 10^{-2}$ М (рис. 3).

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о преимуществах электролиза в ПОС СЧ при осаждении металлов из растворов с низкой концентрацией фонового электролита (например, из промывных вод гальваниче-

ских производств). Так, при восстановлении катионов металлов вклад миграционной составляющей повышается. В то же время, при восстановлении комплексного аниона металла скорость массопереноса повышается благодаря нивелированию миграционной составляющей общего предельного тока.

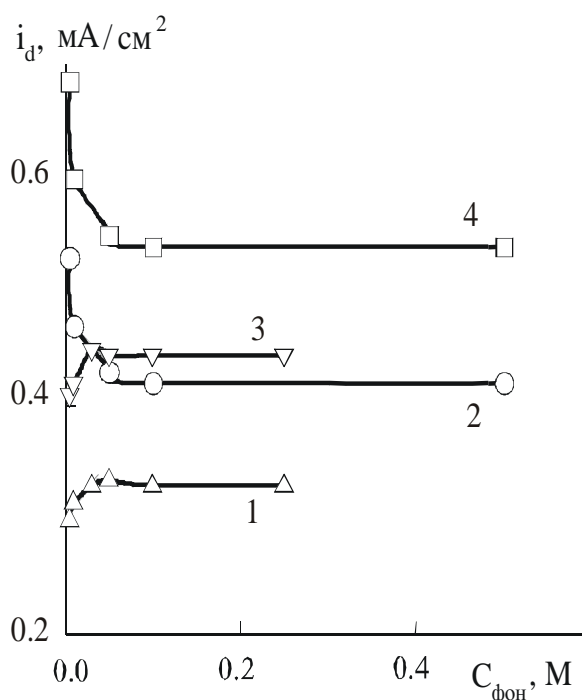


Рис. 2. Влияние концентрации фонового электролита на массоперенос при электровосстановлении ионов серебра различной природы в потоке без частиц:
1, 2 – $U = 3$ см/с; 3, 4 – $U = 5$ см/с.
1, 3 – $[K[Ag(CN)_2]] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М;
фон – K_2CO_3 ; 2, 4 – $[AgNO_3] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М;
фон – KNO_3 .

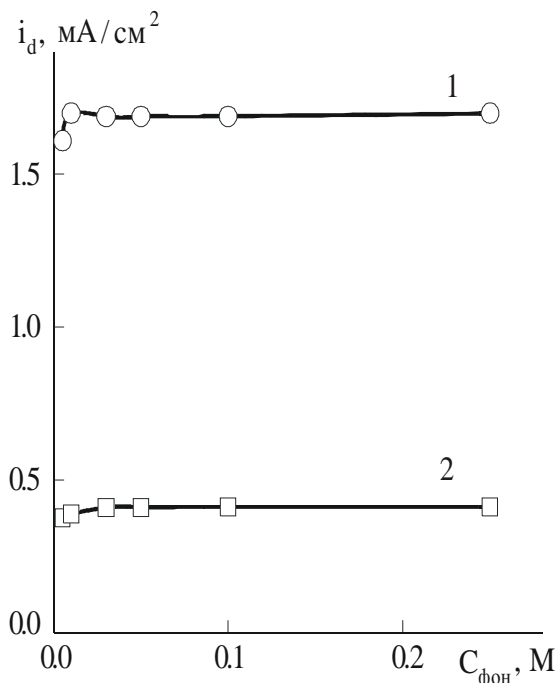


Рис. 3. Влияние концентрации фонового электролита на кинетику электровосстановления комплексных ионов серебра в ПОС СЧ:
 $dp = 0,11$ см; $L = 1,5$.
 $[K(Ag(CN)_2)] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М; фон – K_2CO_3 .

Таким образом, показано, что за счет увеличения вклада конвективной диффузии в потоке в условиях ПОС СЧ проявляется увеличение влияния токов миграции в соответствии со знаком заряда электроактивной частицы.

Список литературы: 1. Кольтгофф И.М., Лингейн Д.Д. Полярография. Полярографический анализ и вольтамперометрия, амперометрические титрования. // Л.: Госхимиздат, 1948. – 508 с. 2. Ротинян А.Л. Прикладная электрохимия. // М., Л.: Химия, 1974. – 487 с. 3. Shvab N., Stefanyak N., Kazdobin K., et al. Mass transfer in fluidized beds of inert particles. I. The role of collision currents in mass transfer to the electrode. // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. – V. 30, № 11. – P. 1285 – 1292. 4. Shvab N., Stefanyak N., Kazdobin K., et al. Mass transfer in fluidized beds of inert

УДК 541.546

А.В. ТРОНЬ, аспирант,

А.В. НОСЕНКО, канд. техн. наук, ХТКС, ГВУЗ “УГХТУ”,

г. Днепропетровск,

Е.М. ШЕМБЕЛЬ, докт. хим. наук, ГВУЗ “УГХТУ”,

г. Днепропетровск; Enerize Corporation, Ft.Lauderdale, Fl, USA

ПОЛУЭЛЕМЕНТ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Досліджена можливість використання твердих неорганічних електролітів у контакті з електродними матеріалами (терморасширенный графіт, алюміній, диоксид марганцю, літій марганцева шпінель) в літєвих джерелах струму. Використовування системи електродний матеріал/твердий електроліт дозволяє запобігти короткого замикання між електродним матеріалом і літєвим анодом в процесі циклування джерела струму. Проведені дослідження і випробування, експериментальних зразків літєвих джерел струму на основі твердого неорганічного електроліту, що розробляється. На основі проведених досліджень виготовлені напівелементи електродний матеріал/твердий електроліт, який можна використовувати у виробництві літєвих джерел струму, що перезаряджаються.

Possibility of the use of solid inorganic electrolytes in touch with electrode materials (thermo expanded graphite, aluminium, manganese dioxide, lithium manganese spinel) in the lithium power sources is explored. The use of the system allows an electrode material/solid electrolyte to prevent short circuit between an electrode materials and lithium anode in the process of cycling power source. Researches and tests are conducted, experimental standards of lithium power sources on the basis of the developed solid inorganic electrolyte. On the basis of the conducted researches the solid glassy electrolyte/electrode materials half cell which it is possible to use in production of the rechargeable lithium power sources.

Введение. Литиевые и литий-ионные источники тока нашли широкое применение в различных электронных устройствах благодаря высокой

удельной энергоемкости, низкому саморазряду т.е., хорошей сохранности, широкому температурному интервалу эксплуатации, стабильному напряжению разряда.

На пути создания перезаряжаемых литиевых источников тока с анодом на основе металлического лития исследователи сталкиваются с рядом проблемами, в частности: возможность циклирование литиевого электрода без образования дендритов и эффективное циклирование положительного электрода.

В научной литературе отмечено, что электродные материалы (терморасширенный графит (TRG), алюминий (Al), диоксид марганца (MnO_2) и литий марганцевая шпинель ($LiMn_2O_4$)) могут обратимо циклироваться в контакте с твердыми неорганическими электролитами, разработанными авторами данной публикации [1 – 3]. Можно отметить, что система твердый неорганический электролит / электродный материал является перспективной для перезаряжаемых источников тока.

Как известно, при перезаряде литиевого электрода образуется рыхлый осадок лития с кристаллами (дендритами), что приводит к короткому замыканию или как результата может приводить к взрыву аккумулятора [4, 5]. В литий-ионных аккумуляторах проблемой является перезаряд, при котором возможно осаждение лития на углеродом аноде. Это также существенно снижает безопасность литий-ионных аккумуляторов.

Полимерные электролиты способны частично заблокировать рост дендритов лития благодаря низкой пористости и особенностям контакта на границы раздела литий/полимерный электролит. Однако нет полной гарантии блокировки роста дендритов лития при использовании полимерного электролита.

Проблему дендритообразования и короткого замыкания при циклировании можно решить, заменив жидкие и/или полимерные электролиты на твердые неорганические электролиты [6 – 8] для перезаряжаемых литиевых и литий-ионных источников тока.

На наш взгляд, использование твердых стекловидных электролитов перспективно вследствие:

- изотропности свойств во всех кристаллографических направлениях;
- простоты оптимизации технологических, электрических и электрохимических свойств при изменении химического состава; высокой технологичности; возможности формирования пленок;

– отсутствия характерной для поликристаллических твердых тел неопределенности, связанной с наличием границ зерен;

– при нагревании системы со структурой стекла не плавятся как кристаллы, а постепенно размягчаются и отвердевают обратимо, будучи разогретыми, до расплавленного состояния;

– любой материал одного и того же химического состава принципиально можно получить в кристаллическом и в аморфном виде. При этом его структура будет определяться скоростью охлаждения расплава.

В научно-исследовательской лаборатории химических источников тока (НИЛхит) ГВУЗ “Украинского государственного химико-технологического университета” на протяжении последних 8 лет разрабатывали твердые неорганические электролиты на основе стеклообразующих систем $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-LiF-P}_2\text{O}_5$.

При разработке твердых электролитов изучали и оптимизировали комплекс их физико-химических свойств:

1. Химические: Стабильность в контакте с электродными материалами и конструкционными материалами.

2. Технологические: Низкая кристаллизационная способность; высокая смачивающая способность расплава стекол; совместимость по тепловому расширению с конструкционными и электродными материалами.

3. Электрические: Высокая ионная и низкая электронная электропроводность.

4. Электрохимические: Электрохимическая стабильность в широком интервале; низкое сопротивление границы электрод/электролит.

В мировой практике широко используют два метода нанесения твердых электролитов: прессование и вакуумное напыление. Каждый из этих методов характеризуется рядом существенных недостатков, что обусловило необходимость поиска и разработки, новых более рациональных методов. Оба эти метода обуславливают специфику подхода к изготовлению твердоэлектролитных ячеек.

В наших исследованиях особое внимание уделялось разработке относительно простых способов изготовления электрохимических ячеек с твердыми электролитами, в частности, основанных на использовании элементов стекольной технологии.

Целью данной работы является разработка способа изготовления и исследование электрохимических свойств полуэлементов твердый электро-

лит/электродный материал.

Методика экспериментальных исследований. Электрохимические свойства полуэлемент твердый электролит/электродный материал были исследованы методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрией и гальваностатическим циклированием. В качестве образцов элементов использовались дисковые элементы габаритах 2325. Исследовались следующие электрохимические системы: Li-ТЭЛ/TRG, Li-ТЭЛ/Al, Li-ТЭЛ/MnO₂ и Li-ТЭЛ/LiMn₂O₄ аккумуляторов в габаритах 2325.

Толщина пленки твердого неорганического электролита на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅ составляла примерно 20 мкм. Между полуэлементами электродный материал/твердый электролит и литиевым электродом помещали тонкий слой жидкого неводного электролита.

Результаты экспериментов и их обсуждение. При разработке твердых электролитов для применения в литиевых ХИТ исследователи в основном учитывают лишь электрические и электрохимические свойства самого твердого электролита. В тоже время возможность использования твердых электролитов в литиевых источниках тока определяется не только их свойствами, но также особенностями технологии получения системы твердый электролит/электрод. Технологическим свойствам твердых электролитов не уделяется достойное внимания, в то время, как эти свойства существенно влияют на электрические характеристики твердотельной батареи в целом.

В нашей работе мы рассматривали свойства твердых электролитов с точки зрения особенностей технологий, которые используются для изготовления на их основе литиевого источника тока.

Разработанный нами стекловидный твердый электролит на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅ характеризуется:

- высокой технологичностью, т.е. совокупностью свойств в жидком и твердом состоянии, определяющих возможность осуществления необходимых операций при изготовлении электрохимических ячеек различными способами;

- совместимостью по тепловому расширению с традиционными конструкционными материалами;

- высокой проводимостью по ионам лития (при 24 °C $3,184 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹);

- термохимической стабильностью в контакте с электродными материалами;

– электрохимической стабильностью в рабочем интервале потенциалов 0,0 – 4,5 В, что важно с точки зрения удовлетворительного циклирования прототипов литиевых источников тока.

В наших работах было показано, что полуэлементы: твердый электролит/электродный материал (TRG, Al, MnO_2 или LiMn_2O_4), изготовленные с использованием оригинальной технологии нанесения твердых электролитов, могут эффективно циклироваться в лабораторных образцах литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

На рис. 1 представлены разрядно/зарядные кривые лабораторного образца ХИТ (Li -ТЭЛ/ MnO_2) в габаритах 2325. Характер кривых свидетельствует о достаточно высокой первичной и обратимой емкости в пересчете на единицу массы катода. Полуэлементы ТЭЛ/ MnO_2 способны эффективно циклироваться при плотности тока разряда 200 мкА/см^2 .

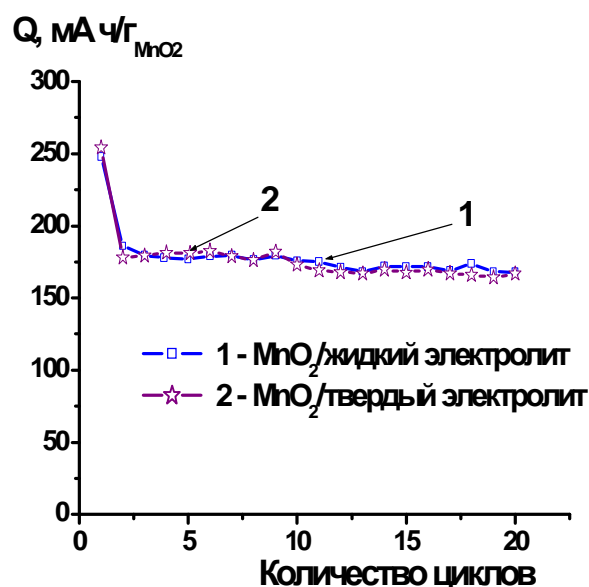


Рис. 1. Зависимость удельной разрядной емкости ХИТ Li / жидкий электролит (1M LiClO_4 ПК ДОЛ) – твердый электролит ($\text{Li}_2\text{O-LiF-P}_2\text{O}_5$) / MnO_2 в габаритах 2325 от номера цикла.

Плотность тока заряда/разряда $100 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. Интервал циклирования 2,0...3,65 В.

На рис. 2 представлены разрядно/зарядные кривые лабораторного образца ХИТ (Li -ТЭЛ/ LiMn_2O_4) в габаритах 2325. Нами было показано, что полуэлементы ТЭЛ/ LiMn_2O_4 способны эффективно циклироваться при плотности тока разряда 1С .

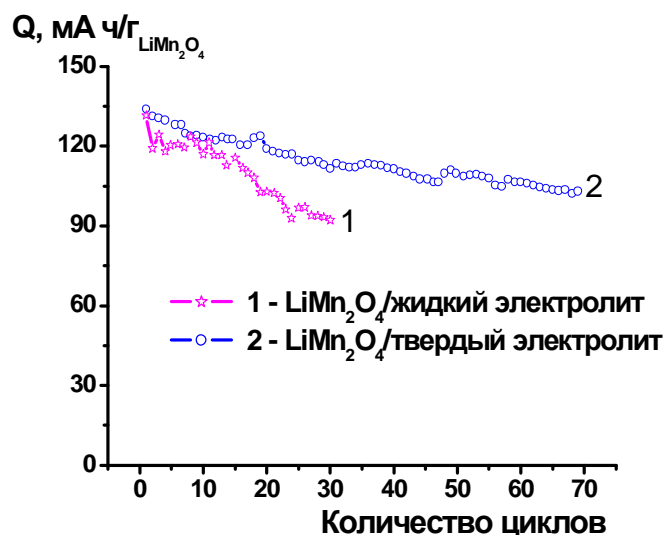


Рис. 2. Зависимость удельной разрядной емкости ХИТ Li/жидкий электролит (1M LiClO₄ ЭК ДМК) – твердый электролит (Li₂O-LiF-P₂O₅)/LiMn₂O₄ в габаритах 2325 от номера цикла. Плотность тока разряда 100 мкА·см⁻², заряда 25 мкА·см⁻².

Интервал циклирования 3,0...4,5 В.

Выводы. Таким образом, в ходе поведения научно-исследовательских работ по тематике твердых неорганических электролитов на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅ были получены следующие результаты:

1. Проведен комплекс исследований, в результате которых разработан твердый стекловидный неорганический электролит, перспективный для использования в перезаряжаемых литиевых и литий ионных источниках тока.

2. Предложен простой и эффективный технологический способ изготовления 2-х и 3-х слойных электрохимических ячеек с твердым электролитом. Разработанный способ обеспечивает получение пленок твердого электролита толщиной от 20 до 250 мкм на различных подложках.

3. Установлена возможность эффективного циклирования при комнатной температуре лабораторных образцов литиевых ХИТ с электродами на основе диоксида марганца, алюминия, графита, литий марганцевой шпинели и разработанного твердого стекловидного электролита на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅.

Работы продолжаются в направлении оптимизации характеристик перезаряжаемых литиевых и литий-ионных источников тока с твердыми неорганическими электролитами.

Список литературы: 1. *Кваша А.М.* Твердый стекловидный неорганический электролит для перезаряжаемых литиевых химических источников тока: Дис...канд. техн. наук: 05.17.03. – Днепро-

петровск, 2004. – 147 с. **2.** *А.В. Тронь, А.В. Носенко, Е.М. Шембель.* Полуэлемент MnO_2 /твердый электролит для перезаряжаемых литиевых источников тока. // Вопросы химии и химической технологии (в печати). **3.** *E. Shembel, A. Kvasha, A. Nosenko, Y. Pustovalov, P. Novak.* Half – cells based on solid vitreous electrolyte and thermo expanded graphite // 6-th Int. conf. АВА – 2005 “Advanced Batteries and accumulators”, Brno, Czech Republic. – 2005. – P. 115 – 117. **4.** *Багоцкий В.С., Скундин А.М.* Проблемы в области литиевых источников тока. // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1995. – Т. 31, № 4. – 342 – 349 с. **5.** *И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов.* Химические источники тока с литиевым электродом. // Красноярск: Издательство Красноярского университета, 1983. – 247 с. **6.** Стеклообразный неорганический твердый электролит и способ его получения. *Шембель Е.М., Носенко А.В., Кваша А.М., Новак П.Я.* Пат. Украина № 67973 Украина Пат. 67973 Solid Inorganic Glassy Electrolyte and Method of Production Thereof. *E. Shembel, A. Nosenko, A. Kvasha, P. Novak.* PCT Patent Application Filed 07/19/04. PCT No. 000054. WO 2005/011032) U.S. Patent Application Serial Number 10/897,134. **7.** Solid-state batteries: materials design and optimization / Под ред. *Julien C. и Nazri G.A.* – Kluwer Academic publishers, 1994. – 625 с. **8.** *Duklot M., Souquet J.L.* Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances // J. Power Sources. – 2000. – V. 97 – 98. – P. 610 – 615. **9.** *Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М.* Разработка перспективного твердого стекловидного электролита на базе системы $Li_2O-P_2O_5$ для литиевых источников тока. // Тезисы докладов 3-ей Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов “Хімія і сучасні технології”. – Днепропетровск. – 2007. – С. 72.

Поступила в редколлегию 07.04.08

О.Т. ЦИРУЛЬНИК, канд. техн. наук,

З.В. СЛОБОДЯН, канд. техн. наук,

О.І. ЗВІРКО, канд. техн. наук, **М.І ГРЕДІЛЬ**, ФМІ НАНУ, м. Львів

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ДЕГРАДАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНИХ КОНСТРУКЦІЙ.

Досліджено закономірності зміни електрохімічних характеристик низьколегованих сталей об'єктів тривалої експлуатації у робочих та модельних середовищах. Вплив експлуатації матеріалу на його корозійну тривкість виявлена у всіх досліджених середовищах. Встановлено, що найчутливішими до експлуатаційної деградації електрохімічними характеристиками сталей є поляризаційний опір та анодна густина струму за постійного потенціалу.

The regularities of electrochemical characteristics changes of low alloyed steels of long term service objects in working and model environments were investigated. The influence of material service on its corrosion resistance in all tested environments was revealed. Polarization resistance and anodic current density under constant potential it was established to be the most sensitive to service degradation among electrochemical characteristics of steels.

Більшість об'єктів тривалої експлуатації (корпуси реакторів, трубопроводи, мостові споруди і т.п.) або вже вичерпали свій запланований ресурс, або знаходяться на межі його вичерпання. Тому останнім часом особлива увага надається оцінці залишкового ресурсу таких об'єктів та можливості пролонгації їх роботи. Актуальність проблеми обумовлена корозійно-водневою деградацією металу тривало експлуатованих конструкцій, що зумовлена структурними змінами та розвитком пошкодженості внаслідок сумісної дії експлуатаційного навантаження і корозивно-наводнювальних технологічних чи зовнішніх середовищ [1 – 3]. Це призводить до погіршення його механічних властивостей, особливо опору крихкому руйнуванню – ударної в'язкості та тріщиностійкості.

Оскільки корозійно-воднева деградація металу проявляється у зміні його структурного стану, то слід очікувати її впливу і на електрохімічні властивості металу. З одного боку, деградація може впливати на кінетику перебігу електродних процесів і, відповідно, погіршувати опір металу корозії та корозійно-механічному руйнуванню. А з іншого, зміна електрохімічних параметрів взаємодії експлуатованого металу з корозивним середовищем може слугувати індикатором ступеня його деградації.

Мета роботи – оцінити вплив експлуатаційної деградації на електрохімічні властивості низьколегованих сталей і вияснити перспективи використання електрохімічних методів для оцінки зміни механічного стану сталей після їх тривалої експлуатації.

Об'єкти та методи досліджень. Досліджували низьколеговані сталі ферито-перлітного класу у стані поставки та після довготривалої експлуатації на різних відповідальних об'єктах: *сталь 12Х1МФ парогону гострої пари ТЕС* після експлуатації впродовж 140000 та 190000 год; *сталь магістрального нафтогону типу 10ГС* після 28 років експлуатації; *сталь великоємних резервуарів нафти Ст. 3сп.* Досліджували сталь демонтованого резервуару на зразках, вирізаних з: 1 – верхньої частини стінки резервуару, яка впродовж експлуатації постійно контактувала з повітрям та конденсованою водою; 2 – ділянки стінки, яка постійно контактувала з нафтою; 3 – ділянки стінки при дні резервуару; 4 – дна резервуару; ділянки 3 і 4 постійно контактували з підтоварною водою; *Сталь магістральних газогонів Х52* після 30 років експлуатації товщиною стінки 10 і 12 мм (позначення Х52-10 та Х52-12, відповідно). Із трубопроводів зразки вирізали з верхньої та нижньої частини труби. Випробовування проводили у водогінній воді, 3% р-ні NaCl, 1н водному розчині H₂SO₄, а також у модельному розчині газового конденсату [3] та підтоварних водах, зібраних у відповідних нафтових резервуарах.

Оцінювали зміну базових електрохімічних характеристик сталей: потенціал корозії E_{corr} , струм корозії i_{corr} , анодний струм за певного постійного потенціалу $i_{E=const}$, константи Тафеля b_c , b_a , поляризаційний опір R_p .

Порівняння чутливості електрохімічних характеристик сталей до їх експлуатаційної деградації. Електрохімічні характеристики сталей порівнювали, привівши їх до певного нормованого значення, яке відображає їх відносну зміну за однакового ступеня деградації матеріалу. Ці нормовані значення можна використовувати в якості показників ступеня деградації. У роботі за такі нормовані значення прийняли відношення Π_δ / Π_0 величини певної характеристики деградованого матеріалу Π_δ до її величини для вихідного матеріалу Π_0 у випадку зменшення абсолютної величини характеристики внаслідок деградації матеріалу (b_c , b_a , R_p) та обернену величину такого відношення $(\Pi_\delta / \Pi_0)^{-1}$ у випадку збільшення величини характеристики (E_{corr} , i_{corr} , $i_{E=const}$).

З узагальнених результатів досліджень бачимо схожі тенденції зміни електрохімічних параметрів для всіх досліджених сталей (рисунок).

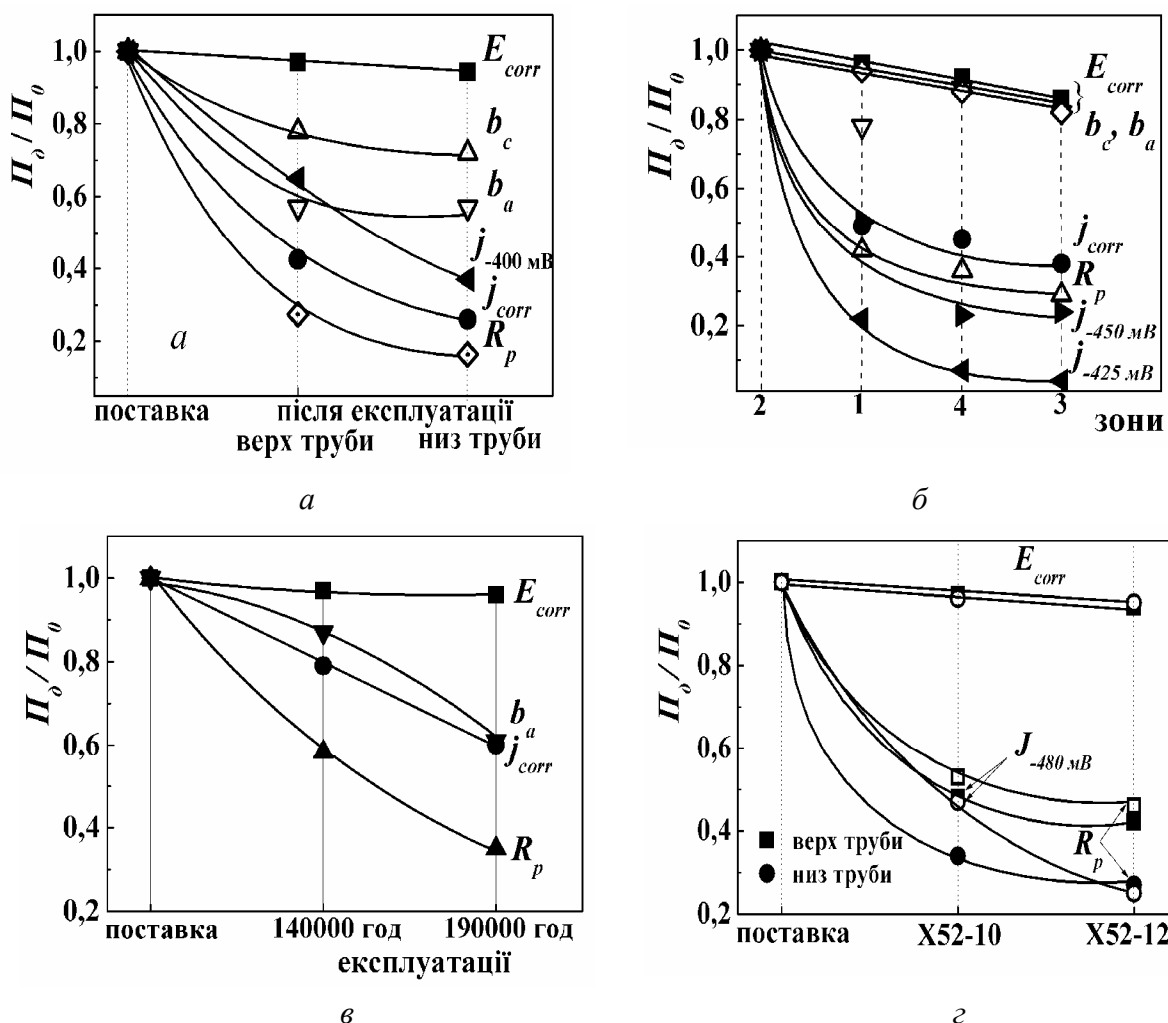


Рисунок – Вплив деградації на електрохімічні характеристики сталей 10ГС (а) та СтЗсп (б) у відповідних підтоварних водах та сталі 12Х1МФ (в) та Х52 (г) у водогінній воді

Відносна зміна потенціалу корозії є несуттєвою, сильніше змінилися константи Тафеля, особливо анодної реакції. Досить чутливою до деградації характеристикою є густина струму корозії. Найчутливіші до деградації сталей є анодний струм за постійного потенціалу та поляризаційний опір.

Висновки. Встановлено високу чутливість деяких електрохімічних характеристик (поляризаційний опір та анодна густина струму за постійного потенціалу) до експлуатаційної деградації сталей, що дає підстави для розробки електрохімічних методів оцінювання деградації матеріалу тривало експлуатованих об'єктів.

Список літератури: 1. Ямалеев К. М. Старение металла труб в процессе эксплуатации трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 64 с. 2. Nykyforchyn H. M., Student O. Z. Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels. // 16th European Conference of Fracture „ECF16”, Alexandroupolis, Greece, 2006. – P. 749. 3. G. Gabetta, H.M. Nykyforchyn, E. Lunarska at al. Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 1.

Надійшла до редколегії 06.04.08

УДК 541.138

В.В. ЯНИЛКИН, докт. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В статье рассмотрены некоторые примеры макроциклических соединений и супрамолекулярных систем на их основе: комплексов с ионами металлов, донорно-акцепторных комплексов, в которых наблюдается редокс-переключаемое связывание; псевдоротахсанов, ротахсанов и катенанов, в которых электрохимический электронный перенос индуцирует молекулярное движение системообразующих частиц относительно друг друга.

In article some examples of macrocyclic compounds and on its basis forming supramolecular systems are considered: complexes with metal ions, donor-acceptor complexes, in which observe redox-switched binding; pseudo-rotaxanes, rotaxanes and catenanes, in which electrochemical electron transfer induced molecular movement of system forming particles rather each other.

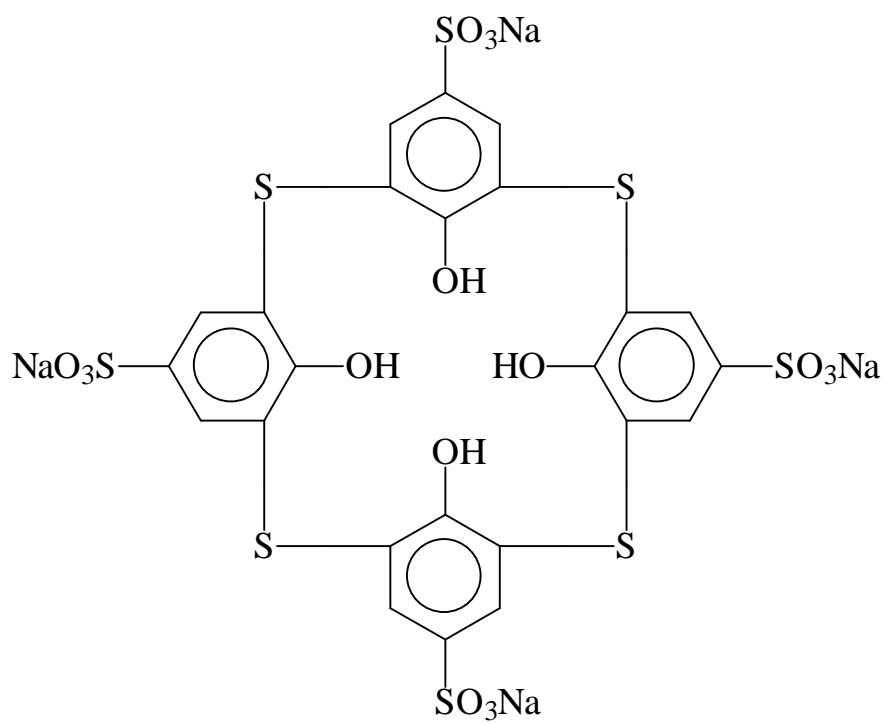
Макроциклические соединения до определенного момента представляли интерес для электрохимии в основном как лиганды в металлокомплексных соединениях. В конце 1970-х годов в химии возникла и очень быстро развилась новая область, называемая супрамолекулярной химией [1]. С этого времени, пожалуй, и начинается самостоятельный интерес непосредственно к электрохимии макроциклических соединений, составляющих основу супрамолекулярных комплексов [5]. При этом редко ставится задача электросинтеза, в основном проводятся вольтамперометрические исследования свойств. Особый интерес исследователей вызывают макроциклы, которые сами по себе или их комплексы с металлами способны обратимо акцептировать и дони-

ровать электроны. В данном сообщении рассмотрены электрохимические свойства именно таких макроциклов и сформированных на их основе супрамолекулярных систем, в которых происходит редокс-переключаемое (электропереключаемое) связывание разнообразных субстратов и электрохимически индуцированное молекулярное движение в наноразмерных молекулярных устройствах, моторах, машинах. В таких системах процессы электронного переноса (фотохимические или электрохимические) играют ключевую роль.

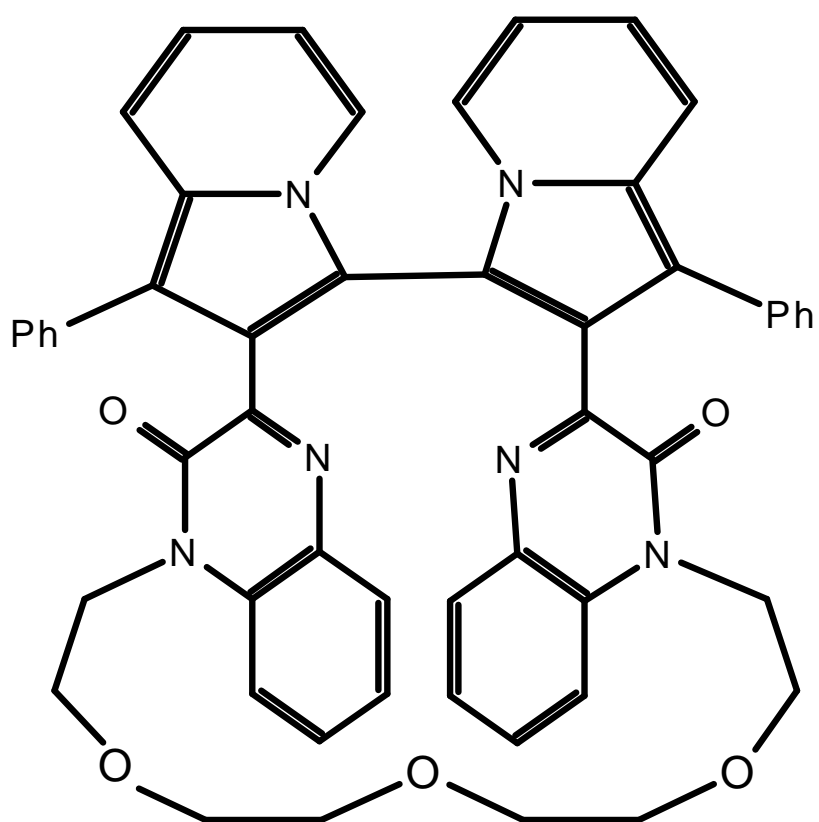
Процессы восстановления и окисления нейтральных соединений и ионов кардинально меняют их донорно-акцепторные и комплексообразующие свойства. Если соединение (ион) проявляет электронодонорные свойства, при одно- или двухэлектронном окислении оно становится электроноакцептором и наоборот, если соединение было электроноакцептором, при переносе одного или двух электронов на молекулу оно становится электронодонором. В случае ионов металлов одноэлектронные редокс-процессы могут привести еще и к изменению координационного числа. Например, для Cu(II) характерно координационное число 5 или 6, а для Cu(I) – 4. Соответственно, электронный перенос приводит к изменению энергии связывания между компонентами в донорно-акцепторных и металлокомплексах. Явления редокс-переключаемого связывания и индуцированных электронным переносом молекулярных движений в молекулярных машинах базируются на этих свойствах соединений (ионов).

В комплексах электронодонорных макроциклических соединений с ионами металлов редокс-переключение связывания достигается как восстановлением иона металла, так и окислением макроцикла. В частности, обратимое одноэлектронное восстановление иона Fe(III) до Fe(II) в его 1 : 1 комплексе с тиокаликсареном **1** (ион металла связан фенольными гидроксилами) в водной буферной среде при pH = 2.5 приводит к количественному быстрому распаду комплекса, а обратное окисление Fe(II) медленно возвращает исходное состояние комплекса [3]. А в случае макроциклического бииндолизина **2** исходный нейтральный макроцикл в ацетонитриле связывает, а продукты его одно- и двухэлектронного окисления – катион-радикал и дикатион не связывают Mg²⁺ [4].

На циклических вольтамперограммах это выражается в постоянстве потенциала второй ступени и сдвиге потенциала первой ступени окисления и сопряженного с ним пика ре-восстановления в сторону более положительных значений при увеличении концентрации ионов Mg²⁺.



1



2N

В качестве электроноакцепторного фрагмента в донорно-акцепторных комплексах, псевдоротаксанах, ротаксанах и катенанах часто используются биспиридиновые дикатионы, координационно ненасыщенные положительно заряженные металлокомплексы, а в качестве электронодонорных групп – тетрагидрофульвален, бензидин, 1,5-диоксинафталин, диоксибензол. В донорно-акцепторных комплексах макроциклических соединений с ациклическими соединениями и псевдоротаксанах процессы электронного переноса приводят к их распаду на составляющие элементы, обратный перенос электрона возвращает исходное состояние системы. Известно три типа ротаксанов: акцепторный циклофан-донорная гантелеобразная молекула, донорный циклофан-акцепторная ось и хелатирующий циклофан-хелатирующая ось. Во всех них обратимый электронный перенос вызывает обратимое скольжение вдоль оси гантелеобразной молекулы или круговое вращение циклофана вокруг оси.

Большинство синтезированных катенанов состоит из акцепторного и донорного макроциклов. Акцепторный макроцикл как правило содержит две акцепторные биспиридиновые единицы A_1 и A_2 , соединенные спейсерами (мостиками), а донорный макроцикл представляет собой краун-эфир, включающий два донорных фрагмента D_1 и D_2 . Макроциклы в исходном катенане и продуктах электронного переноса вращаются относительно друг друга и меняется положение электрохимически активных донорных и акцепторных единиц.

В рассмотренных системах происходит обратимое электрохимически переключаемое комплексообразование или молекулярное движение (рисунок). Переключение происходит как при одноэлектронном окислении, так и при одноэлектронном восстановлении. Это свойство супрамолекулярных систем широко используется для создания наноразмерных электромеханических молекулярных моторов и машин на основе псевдоротаксанов, ротаксанов и катенанов. Электрохимический электронный перенос при этом является движущей силой молекулярного движения компонентов системы относительно друг друга. Кроме того, электрохимические потенциалы восстановления и окисления дают вполне отчетливую информацию об этом движении, т.е. могут применяться для контроля за этим движением. Для этого необходимо фиксировать две ступени восстановления или окисления и соответствующие им ступени ре-окисления или ре-восстановления.

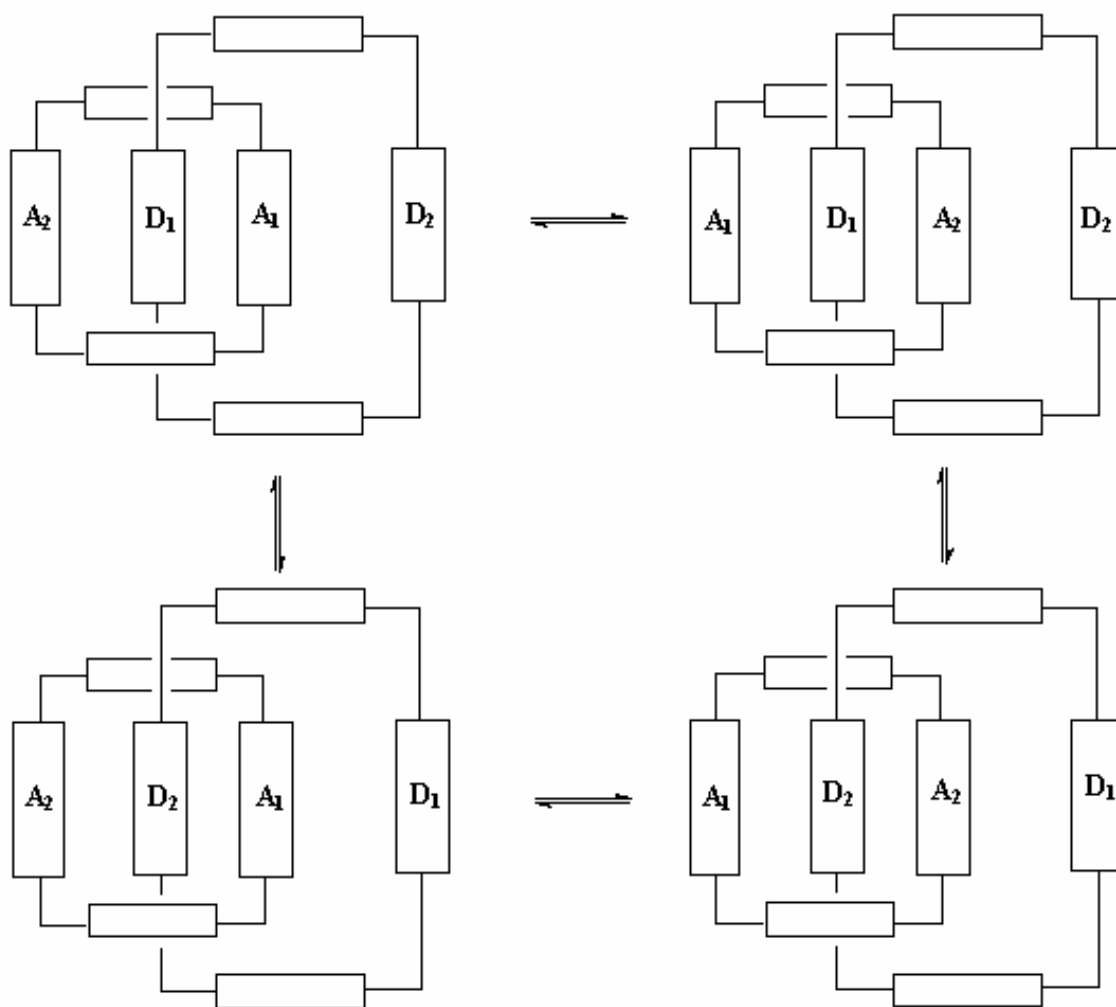


Рисунок – Схема обратимого электрохимически переключаемого комплексообразования

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 07-03-00391).

Список литературы: 1. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995. – 281 p. 2. *Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M.* Supramolecular Electrochemistry. Wiley-VCH, 1999. – 256 p. 3. *Янилкин В.В., Настапова Н.В., Мамедов В.А. и др.* Электрохимия, 2007. – Т. 43, № 7. – С. 808.

Поступила в редколлегию 07.04.08.

Содержание

1.	Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, М.В. ВЕДЬ, В.О. САВЧЕНКО, І.І. СТЕПАНОВА, О.С. ШЕПЕЛЕНКО, М.Д. САХНЕНКО ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ	3
2.	О. В. АНТОНОВ, В. Г. МИХАЙЛЕНКО, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПЛЮМБУМ ДВООКСИДНОГО ПОКРИТТЯ З ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	8
3.	Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ЛЯШОК, Т.М. ГОРОВА, Т.В. ОРЄХОВА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ СРІБЛА	12
4.	Д.В. БОНДАРЬ, В.Г. НЕФЕДОВ ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ	16
5.	В.П. ЧВІРУК, О.М. ВАЩЕНКО ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В СЕНСОРНИХ СИСТЕМАХ З ГАЗОДИФУЗІЙНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ	19
6.	Е.А. ВАСИЛЬЕВА, В.А. КРАСИНСКИЙ, Т.Е. БУТЫРИНА, Ю.Е. СКНАР, В.С. ПРОЦЕНКО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА СВИНЕЦ-ОЛОВО ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ РАСТВОРОВ	23
7.	Ю.П. ВИШНЕВСЬКА, Ю.В. САВЧЕНКО, Д.А. ТКАЛЕНКО ПРО ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ НА КОРОЗИЙНУ ПОВЕДІНКУ МЕТАЛІВ В КИСЛИХ СЕРЕДОВИЩАХ	26
8.	И.Д. ГОЛОВКО, Д.А. ГОЛОВКО, Ф.И. ДАНИЛОВ АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ	30
9.	В.Ф. ГОЛОГАН, Ж.И. БОБАНОВА, С.Х. ИВАШКУ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ПОДКЛЮЧЕНИИ К ИСТОЧНИКУ ПИТАНИЯ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА	33
10.	В.А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ, В.Ю. СКОСАРЬ, А.А. БУРЯК, Д.В. ДЗЕНЗЕРСКИЙ, М.В. СИРЕНКО, В.Н. ЛЕСНИЧИЙ, С.В. БУРЫЛОВ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ИХ ПОТОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	36
11.	Є.М. ЗАВЕРАЧ, О.М. МАКОВКІН ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІКЕЛЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ	40
12.	Я.А. КАЛИМОН, О.І. БЛАНЬ, О.І. КУНТИЙ СПІВОСАДЖЕННЯ ІМПУЛЬСНИМ СТРУМОМ КАДМІЮ ТА ТЕЛУРУ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНИХ РОЗЧИНАХ	43
13.	В.Л. КОВАЛЕНКО, В.А. КОТОК, В.В. МАЛЫШЕВ ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛЬ ГИДРОКСИДА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ	46
14.	В.Л. КОРНИЕНКО, Г.А. КОЛЯГИН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА РАСШИРЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТАХ В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	50
15.	Л.М. КОРОТАЕВА, Т.Я. РУБИНСКАЯ, И.А. РЫБАКОВА, В.П. ГУЛЬТЯЙ ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИЛПИРИДИЛСУЛЬФОНОВ	53
16.	В.А. КОТОК, Н.Д. КОШЕЛЬ, А.А. ГРЕЧАНЮК, М.В. КОСТЫРЯ, Е.В. КАШЕВАРОВА СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ	58

17.	О.В. ЛИНЮЧЕВА, И.Г. КОЛБАСОВА, В.С. ВОРОБЕЦ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ZnO	62
18.	Л.С. ЛЫСЮК, В.М. ОГЕНКО, С.В. ВОЛКОВ, Ю.С. ДЗЯЗЬКО СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ	65
19.	К.В. ЛИХНИЦКИЙ, В.В. КРЮКОВ, В.И. ЛЫСИН, В.З. БАРСУКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ЗАВАЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	69
20.	Е.В. МАГДЫЧ, А.М. АКИМОВ, Н.Д. КОШЕЛЬ РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ	73
21.	О.Н. МУСТЯЦА, В.І. ЛИСІН ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ ХАЛЬКОГЕНІДВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	77
22.	Д.Г. МЕДЯНЦЕВА, С.В. ШИШКИНА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ НИТРАТА АММОНИЯ	80
23.	Н.В. НАСТАПОВА, В.В. ЯНИЛКИН, А.С. СТЕПАНОВ, В.А. МАМЕДОВ, А.А. КАЛИНИН СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ ТРИОКСАДИХИНОКСАЛИНА-ДИИНДОЛИЗИНОЦИКЛОПЕНТАДЕКАФАНОМ И ЕГО АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ	83
24.	С.В. НЕСТЕРЕНКО, В.А. КАЧАНОВ, В.И. ГРИГОРОВ, Л.Д. КАНЦЕДАЛ ИНГИБИРОВАНИЕ И БАКТЕРИЦИДНАЯ ОБРАБОТКА ПОДПИТОЧНОЙ ВОДЫ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ КОРРОЗИИ В СИСТЕМЕ ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	88
25.	О.В. ПОТАПЕНКО, Н.І. ГЛОБА, В.Д. ПРИСЯЖНИЙ ЛІТІЄВА СІЛЬ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТИ ЯК ІОНОГЕННИЙ КОМПОНЕНТ В ЕЛЕКТРОЛІТАХ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ	92
26.	Л.М. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ, Ю.С. ДЗЯЗЬКО, С.Л. ВАСИЛЮК, В.Н. БЕЛЯКОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ Cr (VI)-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ИОНООБМЕННИКА	95
27.	В.В. СМОЛЕНСКИЙ, А.В. НОВОСЕЛОВА, А.Г. ОСИПЕНКО, М.В. КОРМИЛИЦЫН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИХЛОРИДА ИТТЕРБИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl – KCl	99
28.	Н.В. СТЕФАНЯК, К.А. КАЗДОБИН ВКЛАД ТОКОВ МИГРАЦИИ В МАССОПЕРЕНОС К ЭЛЕКТРОДУ В СЛОЕ ИНЕРТНЫХ ЧАСТИЦ	103
29.	А.В. ТРОНЬ, А.В. НОСЕНКО, Е.М. ШЕМБЕЛЬ ПОЛУЭЛЕМЕНТ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА	107
30.	О.Т. ЦИРУЛЬНИК, З.В. СЛОБОДЯН, О.І. ЗВІРКО, М.І ГРЕДІЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ДЕГРАДАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНИХ КОНСТРУКЦІЙ	114
31.	В.В. ЯНИЛКИН ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	117

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХП”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 16

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 103-08

Підп. до друку 05.05.2008 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 7. Обл.-вид. арк. 7.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 376. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХП”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16