

Коваленко Ірина Володимирівна

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

Власенко Наталія Євгенівна

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

Зульфiгаров Артур Олегович

кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

Мартиненко Ярослава Максимівна

студентка I курсу
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

**ЕФЕКТ ПІДВИЩЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ
КАРБОКСИЛАТНИХ СОЛЬОВИХ СИСТЕМ**

Дослідженню транспортних властивостей сольових розплавів присвячена достатня кількість робіт, що пов'язано з їх широким використанням як електролітів різного призначення (хімічні джерела струму, електроліз, гальванотехніка) [1]. Крім того, вивчення електропровідності, що дозволяє одержати корисну інформацію про будову рідких сольових систем, необхідне для розвитку загальної теорії рідкого стану, в тому числі - іонних рідин. Це і обумовлює цікавість до вивчення транспортних властивостей розплавлених сольових систем різного іонного складу та складності.

Очевидно, що підвищення електропровідності сольових систем з метою їх ефективного застосування як електролітів в хімічних джерелах струму

(ХДС) і при електролізі має велике практичне значення.

Особливістю обраних об'єктів досліджень є орієнтація на розплави, здатні переохолоджуватись і склуватись, тобто на іонні системи, що містять складний аніон.

Одним із шляхів підвищення електропровідності сольових систем є введення в них дрібнодисперсних твердофазних наповнювачів.

Ступінь дисперсності наповнювача суттєво впливає на фізико-хімічні властивості сольових систем. Цей вплив був досліджений на прикладі літій-калій-ацетатної евтектики з мікророзмірним і нанорозмірним TiO_2 як наповнювачем. Нанорозмірний (30 – 50 нм) TiO_2 був синтезований в нітратному розплаві (натрій-калієва евтектика) при введенні в нього порошку металічного титану, обробленого попередньо $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ для активації поверхні. Даний метод синтезу можна розглядати як універсальний для одержання оксидних наноматеріалів [2]. Експериментальні дані по електропровідності композитної системи $\text{Li,K/CH}_3\text{COO}^- - \text{TiO}_2$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Електропровідність сольових систем $\text{Li,K/CH}_3\text{COO}$ з різною кількістю наповнювача (при 160 °С)

Вміст TiO_2 , ваг. %	Електропровідність сольової системи, що наповнена 20 мкм TiO_2 , С/см.	Електропровідність сольової системи, що наповнена 50 нм TiO_2 , С/см.
0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
4,53	-	$8,0 \cdot 10^{-6}$
7,25	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
9,97	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
13,6	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

З таблиці 1 видно, що дисперсність наповнювача суттєво впливає на значення електропровідності сольової системи. Таке ж значне підвищення електропровідності при збільшенні ступеню дисперсності простежується і при інших температурах. Крім того, при додаванні нанодисперсного TiO_2 в розплав ацетатної евтектики теж спостерігається підвищення

електропровідності, що не відбувається при використанні мікророзмірного TiO_2 .

Отже введення дрібнодисперсних наповнювачів в сольові системи дозволяє одержувати композитні матеріали з покращеними фізико-хімічними характеристиками.

Враховуючи актуальність створення електролітних систем з високою електропровідністю і широким інтервалом робочих температур цікавим є одержання нових гомогенних сольових композицій шляхом введення у вихідну сольову систему іонних добавок, здатних підвищувати загальну електропровідність і сприяти переохолодженню і склуванню розплавів. Тому була здійснена спроба збільшення електропровідності цієї ж ацетатної евтектики за рахунок створення гомогенної багатокомпонентної сольової системи шляхом введення в розплав тіоціанату калію. Внаслідок цього в системі одночасно знаходилося б багато різних за розміром і хімічною природою іонів, що повинно було привести до переохолодження, склування, отже – і до підвищення електропровідності завдяки аморфізації системи.

Політерми електропровідності сольової системи літій-калій ацетатна евтектика (37,6 мол.% LiAc + 62,4 мол.% KAc) – KSCN в напівлогарифмічних координатах представлені на рис.1.

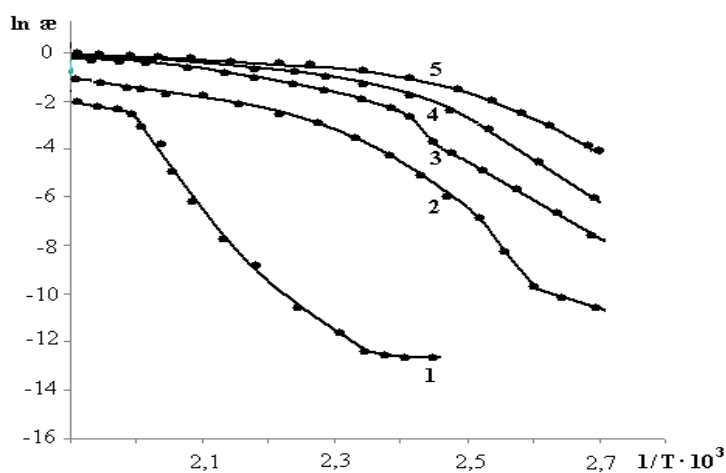


Рис.1. Політерми електропровідності системи Li,K/Ac (евтектика) + KSCN в напівлогарифмічних координатах при різних вмістах тіоціанату калію: 1 - 0; 2 – 4,3; 3 - 14,5; 4 - 19,3; 5 - 23,1 мол.% KSCN

При збільшенні концентрації KSCN спостерігається суттєве підвищення електропровідності в системі при різних температурах дослідження.

Вигляд політерм із збільшенням концентрації KSCN теж зазнає суттєвих змін. Якщо для чистої евтектики політерма має вигляд, характерний для іонних систем, які кристалізуються з пониженням температури, то при введенні тіоціанату калію різкі злами на кривих згладжуються, що свідчить про переохолодження і збільшення склоутворюючої здатності розплавів (тобто аморфізацію) системи і веде до збільшення її електропровідності [3]. Аналогічну трансформацію форми політерм внаслідок аморфізації сольової системи можна спостерігати при введенні в неї твердофазних дрібнодисперсних наповнювачів.

Таким чином, в результаті дослідження електропровідності ацетатно-тіоціанатної системи встановлено збільшення переохолодження і склоутворюючої здатності сольової системи, яка містить багато різних за хімічною природою і складністю іонів. Із введенням в ацетатний розплав тіоціанату калію вдалося створити високоелектропровідну гомогенну сольову систему, роботоспроможну в широкому інтервалі температур і альтернативну мікрогетерогенним сольовим композиціям з твердими дисперсоїдами. Подібна гомогенна система може знайти застосування як середньотемпературний літіймісткий електроліт в двох-вольтових хімічних джерелах струму.

Список джерел:

1. *Делимарский Ю.К.* Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 247 с.
2. *Коваленко І.В.* Синтез та фізико-хімічні властивості нанодисперсних оксидів титану, стануму, танталу: Дис....канд. хім. наук, К.: 2009, 127с.
3. *Коваленко І.В., Лисін В.І., Андрійко О.О.* Фізико-хімічні властивості композитних систем з непровідними оксидними наповнювачами // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2011. – № 3 (77). – С. 123 – 128.