

УДК 546.882
UDC 546.882

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КАРБОКСИЛАТНИХ СОЛЬОВИХ СИСТЕМ

Лисин В.І., кандидат хімічних наук, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна, lysin.v1954@gmail.com, orcid.org/0000-0001-9518-8883

Мельник Н.І., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна, kataeff@ukr.net, orcid.org/0000-0002-1149-0450

Коваленко І.В., кандидат хімічних наук, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» Київ, Україна, dana_ecology@ukr.net, orcid.org/0000-000-0087-4926

THE WAYS OF ELECTROCONDUCTIVITY ELEVATION FOR CARBOXYLATE SALT SYSTEMS

Lysin V.I., Ph.D., National Technical University of Ukraine «Igor Sikorskii Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukrainelysin.v1954@gmail.com, orcid.org/0000-0001-9518-8883

Melnik N.I., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine, kataeff@ukr.net, orcid.org/0000-0002-1149-0450

Kovalenko I.V., Ph.D., National Technical University of Ukraine «Igor Sikorskii Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВодНОСТИ КАРБОКСИЛАТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Лысин В.И., кандидат химических наук, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Киев, Украина, lysin.v1954@gmail.com, orcid.org/0000-0001-9518-8883

Мельник Н.И., кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина, kataeff@ukr.net, orcid.org/0000-0002-1149-0450

Коваленко И.В., кандидат химических наук, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Киев, Украина, dana_ecology@ukr.net, orcid.org/0000-000-0087-4926

Постановка проблеми. Протягом останнього часу велика увага приділяється розробці композитних електролітів. Композитні електроліти – це гетерогенні системи, яким властива іонна провідність.

Поява нової області електрохімії твердого тіла датується 1973р., коли С.С. Ліанг знайшов ефект помітного (в 100-1000 разів) збільшення літєвої провідності в твердофазній системі $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$.

Більшість робіт, які є в літературі, присвячені вивченню сумішей іонних провідників з дрібнодисперсними оксидами, такими як Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , летючими золами та ін. Першою такою сумішшю, як згадується вище, були дослідженні Ліангом суміші $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ з максимумом провідності при 40 мол.% Al_2O_3 [1]. В наступних роботах різних авторів відмічено аномальне збільшення електропровідності в системах $\text{CuCl-Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$, AgI-SiO_2 , AgI-летючі золи , $\text{AgCl-Al}_2\text{O}_3$, AgCl-SiO_2 , $\text{HgI}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. Нещодавно подібний ефект був знайдений в системах $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в роботі Фуйіцу, причому максимум електропровідності відповідав концентрації дисперсної фази 10-40 мол.%. Відмічалось ще більше збільшення провідності при концентрації добавки ізолятора 2-4 мол.% в системах $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2].

При введенні в сольовий розплав невеликих кількостей твердого наповнювача температура склування ($T_{\text{скл}}$) залишається практично незмінною. Далі $T_{\text{скл}}$ починає зростати із збільшенням концентрації наповнювача до деякої граничної величини. В області «дограничних» значень концентраційна залежність $T_{\text{скл}}$ добре описується експонентою [3].

Різна дисперсність наповнювача також впливає на $T_{\text{скл}}$. Визначаючим тут є величина поверхні наповнювача, так як при однаковій поверхні $T_{\text{скл}}$ систем з різною концентрацією

наповнювача близькі. Таким чином, основним і визначаючим в усіх досліджених системах є ефект поверхні, яка викликає «збурення» в структурі системи і визначає відмінність властивостей «збуреного» і об'ємного скла.

Твердий наповнювач підвищує енергію активації в'язкої течії переохолодженого розплаву, що веде до більш швидкого зростання в'язкості у випадку наповненого розплаву при його охолодженні, і, таким чином, склоподібний стан досягається раніше, ніж при відсутності наповнювача. Подібна поведінка переохолодженого розплаву і викликає зростання його температури склування.

Підвищення $T_{\text{скл}}$ розплаву веде до збільшення співвідношення $T_{\text{скл}}/T_{\text{пл}}$, що свідчить про зростання склоутворюючої здатності розплаву і дає можливість одержувати скло з розплавів, що не мають здатності склуватись.

Вивчення термодинамічних властивостей гетерофазних сольових систем показує, що при введенні наповнювача, температура кристалізації гетерофазного скла змінюється симбатно з температурою склування. При досягненні «граничних» значень $T_{\text{скл}}$ кристалізація в системі не відбувається ні при нагріванні скла, ні при охолодженні розплаву [3].

Порівняння електропровідності наповнених та ненаповнених сольових систем з однаковим складом сольової фази, демонструє, що загальним для наповнених систем є відповідність їх температурних залежностей електропровідності рівнянню Арреніуса. Дійсно, залежність $\ln(\sigma) - 1/T$ має лінійний вигляд.

В останні роки увагу дослідників ефекту дисперсного наповнення привертає діоксид титану. Цей дисперсний наповнювач являє собою діелектрик, але згідно з останніми публікаціями по наповненню ним галогенідів аргентуму, TiO_2 являє собою перспективний наповнювач з точки зору одержання мікрогетерогенних сольових систем з підвищеною електропровідністю, які можуть бути використані при створенні твердих електролітів нового типу.

Тому дослідження транспортних властивостей сольових систем, що мають високу електропровідність, викликає значний практичний інтерес, що пов'язано з їх широким використанням як електролітів різного призначення (хімічні джерела струму, електроліз, гальванотехніка) [4]. 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.

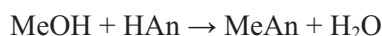
Дослідження впливу дисперсних наповнювачів (TiO_2 , BN, Al_2O_3 та ін.) на фізико-хімічні та електрохімічні властивості карбоксилатних систем показало збільшення їх електропровідності при введенні в них дисперсного наповнювача, що пов'язувалось зниженням здатності до кристалізації, руйнуванням асоціатів завдяки міжфазній взаємодії, що веде до посилення дисоціації солі на поверхні частинок наповнювача і утворенням на ній надпровідного шару [1, 5]. Отже створення подібних композитних сольових систем є одним із шляхів одержання високопровідних електролітів, роботоспроможних в широкому інтервалі температур. Підвищення електропровідності при введенні дрібнодисперсних (порядку одиниць – десятків мкм) непровідних наповнювачів спостерігається в основному в твердому стані сольової системи, а в рідкому – лише при застосуванні нанорозмірних матеріалів. Крім того, додавання дисперсоїдів до сольової системи сприяє її переохолодженню і склоутворенню [5].

Недоліком даного методу підвищення електропровідності розплаву можна вважати наявність незначної седиментації частинок дисперсоїду в часі.

Враховуючи актуальність створення електролітних систем з високою електропровідністю і широким інтервалом робочих температур, основним завданням роботи є одержання (на основі дослідження фізико-хімічних властивостей) нових гомогенних сольових композицій шляхом введення у вихідну сольову систему добавок, здатних підвищувати загальну електропровідність і сприяти переохолодженню і склуванню розплавів.

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

Карбоксилати лужних металів. Всі досліджувані солі одержували реакцією нейтралізації, виходячи з гідроксиду або карбонату відповідного металу і кислоти:



Синтез вели у водних розчинах. Для запобігання гідролізу одержані розчини солей підкислювали до рН = 4 – 5 відповідною кислотою. Розчини випаровували до випадання кристалів солей, які висушували сухим аргоном.

Тіоціанат калію одержували перекристалізацією реактиву кваліфікації „чда” з водного розчину.

Вимірювання електропровідності здійснювалось за допомогою вимірювача іммітансу E-7-14 на платинових коаксіальних електродах з частотою змінного струму 10 кГц в атмосфері аргону.

Як уже зазначалось, одним із шляхів підвищення електропровідності сольових систем є введення в них дрібнодисперсного наповнювача, що веде до утворення мікрогетерогенної системи. В [6] була досліджена електропровідність літій-калій ацетатної евтектики з нано- і мікророзмірним дисперсоїдом TiO_2 в широкому інтервалі температур. В результаті досліджень було встановлено ефект збільшення електропровідності внаслідок наповнення сольової системи дрібнодисперсним наповнювачем. Цей ефект посилюється при збільшенні дисперсності TiO_2 . Зазначалось, що з часом електропровідність дещо знижується внаслідок можливої седиментації в розплаві частинок дисперсоїду.

Для усунення зменшення електропровідності розплавів в часі 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, а значить – і до підвищення електропровідності завдяки аморфізації системи.

Кількісний опис електропровідності бінарних та багатокомпонентних сольових систем в залежності від температури та складу на теперішній момент відсутній. Існує ряд емпіричних співвідношень, які мають деякі теоретичні обґрунтування, що використовуються при описі температурних та концентраційних залежностей електропровідності [4].

Уявлення Тьомкіна про досконалий іонний розчин логічно обґрунтовують просту мольно-часткову адитивність ізотерми молярної електропровідності [3]. Відносно температурної залежності електропровідності загальноприйнятим є рівняння Арреніуса, яке дозволяє визначати енергії активації електропровідності розплавів.

При збільшенні концентрації KSCN спостерігається суттєве підвищення електропровідності в системі при різних температурах дослідження (табл.1).

Таблиця 1 – Електропровідність системи (См/см) Li,K/CH₃COO (евтектика) - KSCN при різних температурах і вмісту KSCN

Table 1 – Electroconductivity of system (Sm/cm) Li,K/CH₃COO (eutectic) - KSCN at different temperatures and KSCN content

T, °C	Вміст KSCN, мол. %				
	0	4,3	14,5	19,3	23,1
135	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
100	-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$

Із збільшенням вмісту KSCN в системі енергія активації електропровідності розплавів, розрахована за рівнянням Арреніуса, закономірно зменшується і приймає значення 36,6; 22,6; 13,6; 13,5 і 13,4 кДж відповідно до зазначених складів в таблиці, повністю корелюючи з величинами електропровідності.

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

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. Аналогічну трансформацію форми політерм внаслідок аморфізації сольової системи можна спостерігати при введенні в неї твердофазних дрібнодисперсних наповнювачів [7,8].

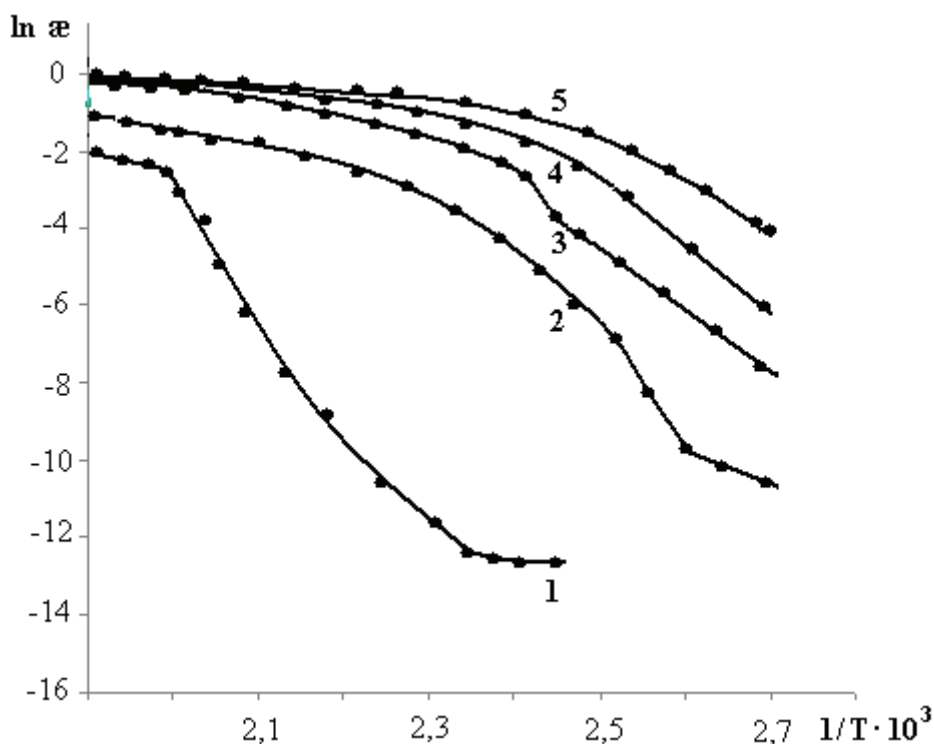


Рисунок 1 – Політерми електропровідності системи Li,K/ CH₃COO (евтектика) + KSCN в напівлогарифмічних координатах при різних вмістах KSCN: 1 - 0; 2 – 4,3; 3 - 14,5; 4 - 19,3; 5 - 23,1 мол.% KSCN

Figure 1 – Polytherms of electroconductivity for system Li,K/CH₃COO (eutectic) – KSCN in semi-logarithmic coordinates at different KSCN contents: 1 - 0; 2 – 4,3; 3 - 14,5; 4 - 19,3; 5 - 23,1 mol.% KSCN

Серед багатьох критеріїв склування розплавів особливої уваги заслуговує критерій, запропонований Роусоном [6]. Стосовно сольових розплавів цей критерій означає, що в багатокомпонентних системах склування буде відбуватись у випадку наявності компонентів, які мають близькі температури плавлення і які утворюють евтектики. Результати досліджень систем евтектичного типу підтверджують це припущення. Різниця в температурах плавлення індивідуальних солей для вивчених систем не перевищує 50 °С. Таким чином критерій Роусона в цілому можна застосовувати для прогнозування склування сольових розплавів.

Аналіз систем з утворенням сполук дозволяє зробити висновок про те, що в присутності декількох сполук в розплаві склування сильно полегшується. Іншими словами, чим більше різних іонів присутні в розплаві, тим легше даний багатокомпонентний розплав переохолоджується і утворює скло. Виходячи з цього слідує, що склоутворення в потрійних системах повинно спостерігатись частіше, ніж в бінарних. Це підтверджується в потрійних системах, наведених в [3], де чітко спостерігається наявність скла в області евтектики.

Отже, правило Роусона слід доповнити принципом багатокомпонентності. Цей висновок є особливо суттєвим, так як при переході від бінарної системи до потрійної зміна температур плавлення евтектики незначна і утворення скла в системі визначається більшою мірою наявністю нового аніону в системі, а не зниженням температури плавлення.

Аналіз даних по електропровідності вивчених сольових систем показав суттєві негативні відхилення ізотерм від адитивності, що пояснюється склоутворюючою здатністю розплавів [3]. На політермах питомої електропровідності для проміжних складів досліджених систем, де ще не досягнута максимально можлива електропровідність, спостерігаються дві характерні ділянки на арреніусівській кривій (рис.2): низькотемпературна ділянка і високотемпературна ділянка, що має вигляд характерний для всіх розплавів які переохолоджуються. Треба відзначити злам на кривій Арреніуса, який відповідає температурі склування сольової системи [5].

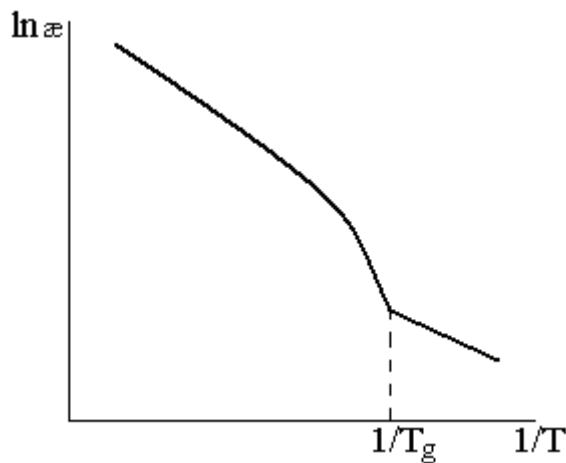


Рисунок 2 – Типова політерма питомої електропровідності (α) склоутворюючих розплавів карбоксилатних і тіоціанатних солей лужних металів в напівлогарифмічних координатах

Figure 2 – Typical specific electroconductivity (α) polytherm for glassforming melts of carboxylate and thiocyanate alkali metals salts in semi-logarithmic coordinates

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 2-вольтових хімічних джерелах струму.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Liang C.C. Electrical conductivity of $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system / C.C. Liang // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120. – P. 1289 – 1295.
2. Uvarov N. Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes / N. Uvarov, V. Susupov, V. Sharama, K. Shukla // Solid State Ionics. – 1992. – V. 51. – P. 41 – 42.
3. Косов Ю.В. Фізико-хімічні властивості переохладжених солевих расплавов, содержащих карбоксилат-, тиоцианат- и нитрат-ионы: дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 / Юрий Викторович Косов; Киевск. нац. ун-т им. Тараса Шевченко. – К., 1989. – 157 с.
4. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов: учебное пособие / Ю.К. Делимарский. – Металургия: Москва, 1978. – 247 с.
5. Коваленко І.В. Фізико-хімічні властивості композитних систем з непровідними оксидними наповнювачами / І.В. Коваленко, В.І. Лисін, О.О. Андрійко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2011. – №3 (77). – С.123 – 128.
6. Роусон С.А. Стрoение стекoл : учебное пособие / С.А. Роусон. – Мир: Москва, 1970. – 158 с.
7. Лисін В.І. Вплив морфології та дисперсності твердих наповнювачів TiO_2 і SnO_2 на електропровідність сольових систем / В.І. Лисін, І.В. Коваленко, І.С. Макєєва // Вісник КНУТД. – 2017. – №1 (106). – С.94-102.
8. Лисін В.І. Вплив дисперсного наповнення сольових систем на їх фізико-хімічні властивості / В.І. Лисін, О.Н. Мустяца, І.В. Коваленко // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. Ч.2. – С.567-571.

REFERENCES

1. Liang, C.C. Electrical conductivity of $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system / C.C. Liang // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120. – P. 1289 – 1295 [in English].
2. Uvarov, N. Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes / N. Uvarov, V. Susupov, V. Sharama, K. Shukla // Solid State Ionics. – 1992. – V. 51. – P. 41 – 42 [in English].

3. Kosov, U.V. *Fisikohimicheskie svoystva pereohlazdaushchihsya solevykh rasplavov s karboksilatnymi, tiocianatnymi i nitratnymi ionami*. Cand, Diss. [Physico-chemical properties of supercooling salt melts with carboxylate-, thiocyanate- and nitrate ions. Cand, Diss.]. Kyiv., 1989. 157 p. [in Russian].

4. Delimarskij, U.K. (1978). *Elektrohimiya ionnyh rasplavov* [Electrochemistry of ionic melts]. Textbook. Metalurgy, Moscow, pp.247 [in Russian].

5. Kovalenko, I.V. Lysin V.I., Andriiko O.O. (2011). *Fisikohimichni vlastyivosti kompozytnykh system z neprovodnykh oksydnymi napovnuvachamy* [Physico-chemical properties of composite systems with nonconductive oxide fillers]. *Naukovij visnik NTUU «KPI» – Research bulletin NTUU «KPI»*, 3. 77, pp.123-128. [in Ukrainian].

6. Rouson, C.A. (1970). *Struktura stekol* [Structure of glasses]. Textbook. Mir, Moscow, pp.158 [in Russian].

7. Lysin, V.I., Kovalenko I.V., Makyeyeva I.S. (2017). *Vplyv morfologii i dyspersnosti tverdykh napovnuvachiv TiO₂ i SnO₂ na elektroprovodnist solyovykh system* [The morphology and dispersion effect of solid fillers TiO₂ and SnO₂ on salt systems electroconductivity]. *Naukovij visnik KNUTD – Bulletin KNUTD*, 1.106, pp. 94-102. [in Ukrainian].

8. Lysin V.I., Mustiatsa O.N., Kovalenko I.V. (2016). *Vplyv dyspersnogo napovnennya solyovykh system na jih fisikohimichni vlastyivosti* [Effect of disperse filling of salt systems on its physico-chemical properties]. *Naukovij visnik Lvivskogo universitetu. Serija Himichna – Bulletin of Lviv University. Chemical Series*, 57.P.2, pp. 567-571 [in Ukrainian].

РЕФЕРАТ

Лисін В.І. Шляхи підвищення електропровідності карбоксилатних сольових систем / В.І. Лисін, Н.І. Мельник, І.В. Коваленко // Вісник Національного транспортного університету. Серія «Технічні науки». Науково-технічний збірник. – К. : НТУ, 2018. – Вип. 1 (40).

Розроблена високоелектропровідна сольова система, робота спроможна в широкому діапазоні робочих температур для її застосування як електроліту в двохвольтових хімічних джерелах струму. Ацетати лужних металів одержували реакцією нейтралізації, виходячи з гідроксиду або карбонату відповідного металу і ацетатної кислоти. Синтез проводили у водних розчинах. Для запобігання гідролізу одержані розчини солей підкислювали до рН = 4 – 5 кислотою. Розчини випарювали до випадання кристалів солей, які висушували сухим аргоном. Тіоціанат калію одержували перекристалізацією реактиву кваліфікації „чда” з водного розчину. Вимірювання електропровідності здійснювалось за допомогою вимірювача іммітансу Е-7-14 на платинових коаксіальних електродах з частотою змінного струму 10 кГц в атмосфері аргону.

На основі дослідження фізико-хімічних властивостей ацетатно-тіоціанатних сольових систем було одержано високоелектропровідну гомогенну електролітну композицію, працездатну в температурному інтервалі від 250 до 80⁰С. Даній композиції властиві переохолодження і склування. Встановлено, що склування розплаву полегшується для багатокомпонентних сольових систем, і сольові розплави, які містять різні за хімічною природою катіони і різні складні аніони, мають підвищену склоутворюючу здатність. Шляхом введення тіоціанатної добавки в літій-калієву ацетатну евтектику одержано чисто сольовий термостабільний до 250⁰С електроліт з високою електропровідністю і „електрохімічним вікном” до 2В. Досліджена електролітна сольова композиція знаходить своє застосування як середньотемпературний електроліт двохвольтових хімічних джерел струму для автономного живлення пристроїв в скважинах глибинного буріння.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, СОЛЬОВІ ЕЛЕКТРОЛІТИ, ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ.

ABSTRACT

Lysin V.I., Melnik N.I., Kovalenko I.V. The ways of electroconductivity elevation for carboxylate salt systems. *Visnyk National Transport University. Series «Technical sciences». Scientific and Technical Collection*. – Kyiv: National Transport University, 2018. – Issue 1 (40).

The highconductive salt system with efficiency in wide interval of work temperatures was developed for it applying as electrolyte in 2-Volt chemical power sources. The alkaline metal acetates were obtained by the reaction of neutralization from hydroxide or carbonate of corresponding alkaline metal and acetic acid. The synthesis was carried out in water solution. To water solutions obtained the acid was added to pH=4 – 5 to prevent the hydrolysis. The potassium thiocyanate was obtained by recrystallization from water

solution. The measuring of electroconductivity was carried out by measurer of immitance E – 7-14 on coaxial platinum electrodes with frequency of AC 10 kHz in argon atmosphere.

Basing on physico-chemical investigations of acetate-thiocyanate salt systems the highconductive homogeneous electrolyte composition with efficiency in temperature interval from 250 to 80⁰C was developed. The supercooling and glassforming are peculiar for this composition. It was determined that glassforming of melt is facilitating for multycomponent salt systems, and salt melts, which contain the cations with different chemical nature and different complex anions, have elevated glassforming ability. Purely salt thermostable to 250⁰C electrolyte with high electroconductivity and “electrochemical window” to 2 V was obtained by adding the thiocyanate additive to lithium-potassium acetate eutectic. Electrolyte salt composition investigated finds it implementation as middle-temperature electrolyte of 2-Volt chemical power sources for autonomy supplying the devices in abyssal boring wells.

KEY WORDS: ELECTROCONDUCTIVITY, SALT ELECTROLYTES, CHEMICAL POWER SOURCES.

РЕФЕРАТ

Лысин В.И. Пути повышения электропроводности карбоксилатных солевых систем / В.И. Лысин, Н.И. Мельник, И.В. Коваленко // Вестник Национального транспортного университета. Серия «Технические науки». Научно-технический сборник. – К.: НТУ, 2018. – Вып. 1 (40).

Разработана высокоэлектропроводящая солевая система, работоспособная в широком диапазоне рабочих температур для использования как электролита в двухвольтовых химических источниках тока. Ацетаты щелочных металлов получали реакцией нейтрализации, исходя из гидроксида или карбоната соответствующего металла и ацетатной кислоты. Синтез проводили в водных растворах. Для предотвращения гидролиза полученные растворы солей подкисляли до pH = 4 – 5 кислотой. Растворы выпаривали до выпадения кристаллов солей, которые высушивали сухим аргонном. Тиоцианат калия получали перекристаллизацией реактива квалификации „чда” из водного раствора. Измерения электропроводности проводились с помощью измерителя иммитанса E-7-14 на платиновых коаксиальных электродах с частотой переменного тока 10 кГц в атмосфере аргона.

На основании исследования физико-химических свойств ацетатно-тиоцианатных солевых систем была получена высокоэлектропроводящая гомогенная электролитная композиция, работающая в температурном интервале от 250 до 80⁰C. Данной композиции свойственны переохлаждение и стеклование. Установлено, что стеклование расплава улучшается для многокомпонентных солевых систем, и солевые расплавы, которые содержат разные по химической природе катионы и разные сложные анионы, имеют повышенную стеклообразующую способность. Путем введения тиоцианатной добавки в литий-калиевую ацетатную эвтектику получено чисто солевой термостабильный до 250⁰C электролит с высокой электропроводностью и «электрохимическим окном» до 2В. Исследованная электролитная солевая композиция находит свое применение в качестве среднетемпературного электролита в двухвольтовых химических источниках тока для автономного питания устройств в скважинах глубинного бурения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, СОЛЕВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА.

АВТОРИ:

Лисін Володимир Ігорович, кандидат хімічних наук, доцент, Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, e-mail: lysin.v1954@gmail.com, тел. +38-044-204-82-10, Україна, 03056 м.Київ, пр. Перемоги, 37, к.4, orcid.org/0000-0001-9518-8883.

Мельник Наталія Іванівна, кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри дорожно-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: kataeff@ukr.net, тел. +38-044-275-47-60, Україна, 01010 м.Київ, вул. Суворова, 1.

Коваленко Ірина Володимирівна, кандидат хімічних наук, доцент, Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, e-mail: dana_ecology@ukr.net, тел. +38-044-204-82-10, Україна, 03056 м.Київ, пр. Перемоги, 37, к.4, orcid.org/0000-000-0087-4926.

AUTHOR:

Lysin Vladimir I., Ph.D., associated professor, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorskii Kyiv Polytechnic Institute", associated professor at department of general and inorganic

chemistry, e-mail: lysin.v1954@gmail.com, тел. +38-044-204-82-10, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37, of.4, orcid.org/0000-0001-9518-8883.

Melnik Nataly I., Ph.D., associated professor, National Transport University ”, associated professor at department of road construction materials and chemistry, e-mail: kataeff@ukr.net, тел. +38-044-275-47-60, Ukraine, 01010 Kyiv, Suvorova str.1.

Kovalenko Iryna V., Ph.D., associated professor, National Technical University of Ukraine ”Igor Sikorskii Kyiv Polytechnic Institute”, associated professor at department of general and inorganic chemistry, e-mail: dana_ecology@ukr.net , тел. +38-044-204-82-10, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37, of.4, orcid.org/0000-000-0087-4926.

АВТОРЫ:

Лысин Владимир Игоревич, кандидат химических наук, доцент, Национальный технический университет Украины „Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского”, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: lysin.v1954@gmail.com, тел. +38-044-204-82-10, Украина, 03056 г.Киев, пр. Победы, 37, к.4, orcid.org/0000-0001-9518-8883.

Мельник Наталья Ивановна, кандидат химических наук, доцент, Национальный транспортный университет, доцент кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: kataeff@ukr.net, тел. +38-044-275-47-60, Украина, 01010 г.Киев, ул. Суворова, 1.

Коваленко Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент, Национальный технический университет Украины „Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского”, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: dana_ecology@ukr.net , тел. +38-044-204-82-10, Украина, 03056 г.Киев, пр. Победы, 37, к.4, orcid.org/0000-000-0087-4926.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Андрійко О. О., доктор хімічних наук, професор, Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”, зав. кафедри загальної та неорганічної хімії, Київ, Україна.

Пархоменко Н.Г., кандидат хімічних наук, професор, Национальный транспортный университет, професор кафедры дорожно-строительных материалов и химии, Київ, Україна.

REVIEWERS:

Andriiko A.A., Doctor of Chemical Sciences, professor, National Technical University of Ukraine ”Igor Sikorskii Kyiv Polytechnic Institute”, chief of department of general and inorganic chemistry, Kyiv, Ukraine.

Parhomenko N.G., Ph.D. (Chemistry), professor at department of road construction materials and chemistry, National Transport University, Kyiv, Ukraine.