Висновок. Діяльність органів влади у сфері адаптації законодавства України до законодавства ЄС поступово стає системною та планомірною складовою політики інтеграції України до ЄС. На даний час створено інституційний механізм та здійснено заходи щодо підвищення спроможності органів влади у сфері адаптації. Зауважимо, що адаптація українського законодавства до законодавства ЄС відбувається на фоні правової реформи в Україні. Держава повинна створювати нове законодавство, у відповідності до міжнародних принципів і стандартів, оскільки до цього часу в її правовій базі згадані принципи і стандарти просто були відсутні.

Література

1. Конституція України від 28 червня 1996 року // Голос України, 1996, 07, 13.07.1996, №128.
2. Угода про партнерство і співробітництво між Україною і Європейськими Співтовариствами та їх державами-членами // Офіційний вісник України від 29.06.2006 — 2006 р., № 24, стаття 1794.
3. Про Загальнодержавну програму адаптації законодавства України до законодавства Європейського: Закон України від 18 березня 2004 року // Відомості Верховної Ради України від 16.07.2004 — 2004 р. — № 29, ст. 367.
4. Деякі питання адаптації законодавства України до законодавства Європейського Союзу: Постанова Кабінету Міністрів України від 15 жовтня 2004 року // Офіційний вісник України від 05.11.2004. – 2004. — №42, ст. 2763.
5. Засади адаптації транспортного законодавства України до законодавства Європейського Союзу: Наказ Міністерства транспорту та зв'язку України від 18.02.2006 р. №153 // Транспорт України — нормативне регулювання, 2006, 04, №7.
6. Договір «Про заснування Європейського економічного співтовариства», Рим 25 березня 1957 р.). [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.yur_info.org.ua/doc/447.jsp – Назва з екрану.
7. *Макаренко А.С., Стасюк О.В.* Порівняльна характеристика транспортного законодавства зарубіжних країн та України // МИТНА СПРАВА №3(75)'2011, частина 2. – С.285.
8. Транспортна стратегія України на період до 2020 року: розпорядження Кабінету Міністрів України від 20 жовтня 2010 року. – Офіційний вісник України, 2010, N 92 (10.12.2010)(частина 2), ст. 3280
9. Доповідь про стан виконання Загальнодержавної програми адаптації законодавства України до законодавства Європейського Союзу. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.minjust.gov.ua/0/9103. — – Назва з екрану.
10. Гармонізація транспортної системи України з вимогами ЄС сприятиме економічному зростанню – рекомендації звіту Європейського Союзу та Програми розвитку ООН. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://brc.undp.org.ua/ua/press/news/140?page_news_list=3. – Назва з екрану.

УДК 541.13

СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ NA_2S_2 – S І ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇЇ ЗРАЗКІВ

Кандидат хімічних наук Мустяца О.Н.,
кандидат хімічних наук Янкович В.М.

Методами електропровідності, іонного переносу і електродної поляризації вивчено фізико-хімічні та електрохімічні властивості матеріалів системи Na_2S_2 – S та зразків системи на основі Na_2S_3 з домішками CuCl у широкому температурному діапазоні. Розроблено метод синтезу катодних матеріалів на основі полісульфідів натрію.

It was studied the physical-chemical and electrochemical properties of Na_2S_2 – S system' materials with admixture of CuCl in wide temperature range by the methods of electroconductivity, ionic transfer and electrode polarization. It was developed the method of the synthesis of cathodic materisls on the basis of sodium polysulfide

Постановка завдання. Хімічні джерела струму (ХДС) для автономного живлення технічних засобів знайшли широке застосування і важко назвати технічні галузі де б вони не використовувались. Однак виробництво відомих у наш час ХДС потребує використання кольорових металів, запаси яких обмежені. Крім того розвиток принципово нових напрямків медицини, мікроелектроніки, радіотехніки і, особливо, автомобілебудування потребує розробки ХДС з більш високими питомими енергетичними характеристиками. В зв'язку з цим у цей час інтенсивно ведеться розробка середньотемпературних ХДС (робоча температура 250 — 500°С) з використанням натрій-сульфур електрохімічної системи з твердим електро-

© Мустяца О.Н., Янкович В.М., 2011

літом. Важко переоцінити практичне значення створення акумулятору на основі електрохімічної системи натрій-сульфур як електрогнеруючої системи на транспорті (електромобіль, електрокара і т.п.) для сприяння економії паливно-енергетичних ресурсів, запобігання забрудненню оточуючого середовища, покращення умов праці і т.п. Однак практична реалізація ХДС на оснсові електрохімічної системи Na/S з твердим електролітом потребує вирішення ряду питань, головними з яких є: — розробка методів синтезу катодних матеріалів (полісульфіди натрію); — вивчення фізико-хімічних властивостей катодних матеріалів і в першу чергу електротранспортних властивостей (електропровідність – æ, іонна частка ν_i, електродна поляризація – I-V залежності); — оптимізація фізико-хімічних характеристик катодних матеріалів методом внесення у них різних домішок.

Літературний огляд. Перше повідомлення про розробку акумулятору на основі електрохімічної системи натрій-сульфур як перспективного джерела електричної енергії для електромобілю і інших транспортних засобів зроблено Вебером [1]. На відміну від багатьох відомих акумуляторів, які складаються з двох твердих електродів у рідкому електроліті, комірка Na/S уявляє собою електрохімічну систему, що складається з двох розплавлених електродів – натрію, як аноду, і сульфур-натрій полісульфідної суміші, як катоду, які розділені твердим електролітом з β-алюмінату натрія. Катіони, що утворені на аноді за рахунок іонізації розплавленого натрію, мігрують крізь керамічний електроліт з β-алюмінату натрія, який є уніполярним провідником по іонах натрію [2], і на катоді взаємодіють із сульфуром, утворюючи полісульфіди натрію. При розряді джерела струму відбуваються наступні електрохімічні перетворення [3]: на аноді:

$$2Na^{\circ} \leftrightarrow 2Na^{+} + 2з;$$

на катоді:

$$2Na^{+} + (x\text{-}1)Na_2S_X + 2з^{-} \leftrightarrow x\ Na_2S_{(X\text{-}1)}.$$

Загальну струмоутворюючу окисно-відновну реакцію можна записати:

$$2Na + (x\text{-}1)\ Na_2S_X \leftrightarrow x\ Na_2S_{(X\text{-}1)}.$$

Напруга розімкненого ланцюга (НРЛ) Na/S електрохімічної комірки залежить від ступеня розряду. Якщо спочатку катодні і анодні реагенти знаходяться у елементарному стані, то у робочому температурному режимі джерела (300-350 °С) загальну струмоутворюючу реакцію можна розбити на декілька стадій [4] (див. табл. 1).

На початковій стадії відбувається утворення пентасульфіду натрія, який не змішується з розплавом сульфуру. На наступних стадіях, коли весь вільний сульфур використаний і система стає однофазною, відбувається утворення полісульфідів з більш низьким вмістом сульфуру.

Таблиця 1

Залежність НРЛ електрохімічної комірки Na/S від стадії процесу розряда

Стадія	Реакція	НРЛ (Е°) за 300°С, В
I	$2Na + S = Na_2S_5$	2,08
II	$2Na + 4Na_2S_5 = 5Na_2S_4$	1,97
III	$2Na + 3Na_2S_4 = 4Na_2S_3$	1,81

Необхідно відмітити, що розглянутий постадійний стумоутворюючий процес, є суто умовним, оскільки у процесі циклування акумулятору в катодній області утворюється безперервний ряд полісульфідів натрію — Na_2S_X, де х змінюється від 3 до 5, враховуючи і нестехіометричні сполуки. Принципово можливе і подальше відновлення Na_2S_3, при якому кінцевим продуктом реакції був би простий сульфід натрію — Na_2S. Однак сульфід, а також дисульфід натрію (Na_2S_2) мають більш високі температури плавлення і тому утворюють тверді фази, що супроводжується необоротністю електрохімічної системи. У зв'язку з цим за теоретичну питому енергію ХДС приймається енергія, яка відповідає повному перетворенню сульфіду у трисульфід натрія (Na_2S_3) і складає 752 Вт · год/кг та 746 Вт · год/кг при робочих температурах джерела відповідно 300°С і 350°С [5].

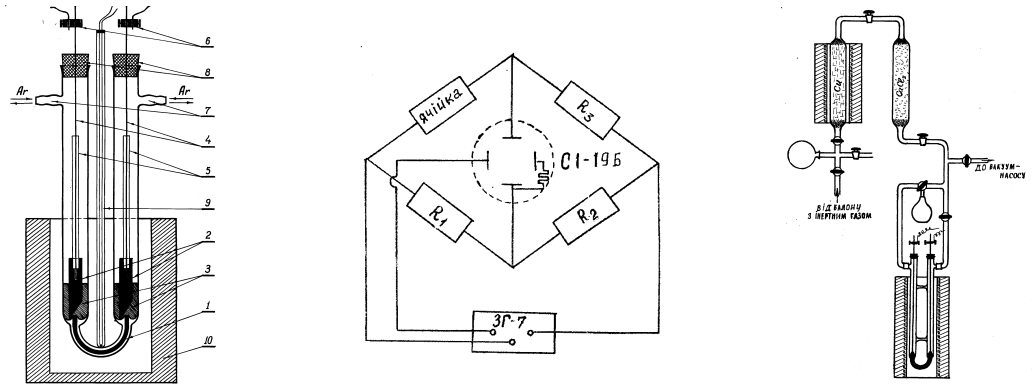
При зарядці акумулятора відбуваються зворотні реакції: полісульфіди з низьким вмістом сульфуру перетворюються у полісульфіди з високим вмістом сульфуру, а потім – у сульфур. Іони натрію мігрують крізь

керамічну мембрану у анодний простір, відновлюючись до елементарного стану. Необхідність підтримання в акумуляторі високої робочої температури обумовлено двома основними причинами: а) провідністю твердого електроліту (0,06-0,16)$\cdot 10^{-2}$ См/м, яка суттєво знижується при температурах, нижчих за 300°С; б) застосування розплавлених катодних матеріалів. Звідси одним з головних напрямків вдосконалення роботи Na/S акумулятора є зниження його робочої температури. Цього можна досягнути шляхом підвищення електропровідності β-алюмінату натрія при температурах нижчих за 300°С або створенням нових натрій-провідних за низьких температур твердих електролітів. З іншого боку, зниженням температури плавлення катодного матеріалу на кінцевих стадіях розряду Na/S акумулятора із збереженням належних величин провідності. З останнім повязано дослідження та розробка дешевого, надійного, продуктивного методу синтезу катодної маси – полісульфідів натрію, а також знаходженя ефективних домішок до полісульфідів натрію, здатних покращити електрохімічні характеристики катодного матеріалу і сприяти зниженню його температури плавлення.

Метою роботи є розробка методу синтезу активної катодної маси для ХДС на основі електрохімічної системи натрій-сульфур, дослідження її електропровідності, іонної частки, поляризаційних характеристик, а також вивчення впливу іоногенних домішок на основі галогенідних сполук купруму (І) на транспорт зарядів у досліджуваних полісульфідах.

Методи дослідження. Вивчення транспорту зарядів у досліджуваних системах здійснювали методами електропровідності, іонного переносу, а також методом вольт-амперометрії. **Електропровідність** є однією з найбільш чутливих властивостей до зміни структури, яка визначається природою хімічного зв'язку речовин як в твердому, так і в розплавленому станах. Дослідження зводиться до виміру електроопору розплавів двозондовим контактним методом у кварцовому капілярі (див. рис. 1, а) із застосуванням скловуглецевих електродів. Для виміру використаний міст Кольрауша (рис.1, б), що живиться змінним струмом фіксованої частоти (~ 1000 Гц) від генератора ЗГ -7. Як нуль-інструмент є осцилограф С1-19Б. Змінним опором (R_3) задіяний магазин МСР-63. Для очищення і осушення інертного газу, вакуумування, заповнення системи інертним газом і промивання капіляру розплавом застосована схема (рис. 1, в). Для нагрівання й термостатування речовин застосовувалася електопіч опору з теплорегулюючим пристроєм. Температура у печі контролювалася платина-платинародієвою термопарою (нижче 500°С використовуали ртутно-галієвий термометр). Помилка у визначенні температури не перевищувала 0,5%.

Опір розплавів у капілярі, змінювалося в межах десятків і десятків тисяч Ом і помилка за рахунок конструкційних особливостей вимірювальної ячійки зводилася до мінімуму (< 2%).



а *б* *в*

Рис. 1. Кварцова капілярна ячійка (а), мостова (компенсаційна) електрична блок-схема Кольрауша (б) для виміру опору і система вакуумування, очищення і заповнення вимірювальної комірки інертним газом: а – 1- капіляр, 2- скловуглецеві електроди, 3- розплав, 4- Мо-струмопідводи, 5- парцелянова ізоляція, 6- контактні зажимачи, 7- штуцери, 8- гумові пробки, 9- термопара, 10- тепловий екран

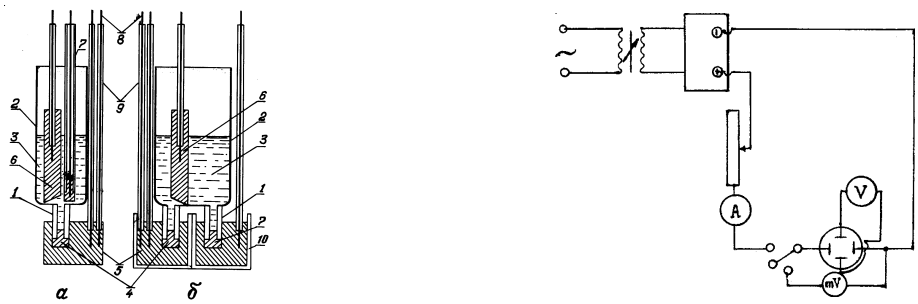
Ячійка калібрувалась за розплавом і 0,1 н розчином хлориду калію, кваліфікації «ХЧ». Для розрахунку константи посудини використовувались дані з електропровідності хлориду калію, узяті з робіт [6, 7]. Константа посудини (К) визначалася для різних температур. Залежність електроопору від температури

визначалася як по охолодженню, так і по нагріванню. Питома електропровідність (æ) досліджуваного зразка розраховувалася за рівнянням:

$$æ = K/R,$$

де К — константа посудини, R — опір розплаву (зразка).

Іонна частка (ν_i). Дослідження іонного переносу і іонної частки провідності розплавів проводилося у відповідності з теоретичними розробками Вагнера, Хеба і інших авторів стосовно кристалічних іонно-електронних провідників [8, 9]. Метод вивчення іонного переносу і його особливості стосовно розплавів іонно-електронних провідників розглянуті у роботі В.Ф.Зінченко [10].



А Б

Рис. 2. Ячійка капіляр-резервуарного типу (проекції а і б) (А) і електрична схема (Б) для дослідження іонного переносу у розплавах: 1- капіляри, 2- резервуар, 3- розплав, 4- гафітові пробки, 5- графітові блоки, 6- графітовий електрод, 7, 9- каврцові чохли, 8- Мо-струмопідводи, 10- алундовий тигель

Визначення іонної частки переносу, заснований на виміру залишкового потенціалу. Якщо на капіляр, що вміщує розплав іонно-електронного провідника, накласти постійну напругу досить малої величини, щоби не спостерігалось виділення металу, то завдяки концентраційному зсуву напруга (при підтримці сталості струму) або струм (за умов сталості напруги) змінюється на декотру величину. Струм пропускають до тих пір, поки не встановиться стаціонарний стан, тобто напруга або струм стають незмінними. Тоді для визначення іонної частки ($S\nu_i$) можуть бути застосовані такі співвідношення: $\nu_i = \Delta U/U_0$ або $S\nu_i = \Delta i/i_0$, де ΔU і Δi – відповідно, залишковий потенціал і струм; U_0 і i_0 – величини напруги і струму у стаціонарний період. Дослідження здійснювали у капіляр-резервуарних ячійках з використанням електричної схеми для дослідження іонного переносу (див. рис. 2).

Дослідження катодної поляризації і зняття вольт-амперних кривих у розплавах на основі полісульфідів натрію проводили із застосуванням методу прямої компенсації з автоматичним записом кривих у потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостату П-5848 на скловуглецевому електроді при швидкості розгорнення потенціалу 20, 40, 80 мВ/с у триелектродній ячійці (рис. 3). Достатньо швидке зняття поляризаційних кривих використовується у вольтамперометрії як більш чутливий метод. Реєстрацію кривих здійснювали на стрічці потенціометра КСП-4 при швидкостях її протягування 7200-18000 мм/год.

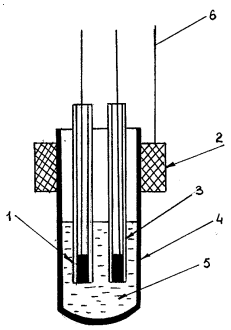


Рис. 3. Ячійка для зняття поляризаційних характеристик розплавів катодних матеріалів: 1 – робочий електрод; 2 – графітове кільце; 3 – електрод порівняння; 4 – скловуглецева пробірка-допоміжний електрод; 5 – розплав; 6 – струмовідвід

Розплав розміщувався у скловуглецевій пробірці (4), що виконувала роль допоміжного електроду і мала робочу поверхню, яка у 100-150 разів перевищувала поверхню робочого електроду. Робочий електрод (1), що поляризується, і електрод порівняння (3) – скловуглецеві стріжні діаметром 2 мм, які запресовані у алундові трубки і ретельно відшліфовані з торців. Робочу поверхню електрода визначали як площу кола. При знятті кривих для кожної температури поверхня робочого електроду оновлювалась механічно. Відстань між електродами фіксувалась стінками скловуглецевого тигля, що вміщував розплав, і була сталою у всіх дослідах.

Результати дослідження та їх обговорення. Синтез полісульфідів натрію з твердого натрію і розплавленої сірки. Дослідженню та розробці синтезу полісульфідів натрію присвячено багато робіт [4, 11-17], але всі вони далекі від конкретних задач, що пов'язані з отриманням катодних матеріалів для ХДС, і володіють суттєвими недоліками. Основною метою способу є інтенсифікація процесу синтезу полісульфідів натрію, скорочення числа операцій, виключення з обігу токсичних і легкозаймистих рідин, зниження матеріальних, трудових та енергетичних витрат на виробництво. Вказана мета досягнута тим, що в завчасно розплавлений і підігрітий до 250-300°С сульфур вводять із швидкістю від 0,010 до 0,034 г/с в середовищі інертного газу подрібнений твердий металевий натрій. Нижня межа нагріву розплавленого сульфуру (250°С) обумовлена тим, що при більш низьких температурах сульфур має значно більшу в'язкість і тим самим заважає інтенсивному перемішуванню розплаву. Крім того, при температурах нижче 250°С можливе утворення твердих продуктів і нерівномірності їх складу. В цілому все це суттєво впливає на швидкість процесу. Верхня межа нагріву сульфуру 300°С обумовлена тим, що при більш високих температурах значно зростає його пружність пари, а тим самим швидкість випаровування. При температурах, вищих за 300°С, сумарний тиск пари сульфуру різних модифікацій становить десятки мм ртутного стовпчика [18, 19]. Це веде до часткових втрат сульфуру і нестабільності складу продукта. Швидкість введення натрію – 0,010 г/с викликана необхідністю досить інтенсивного протікання процесу з тим, щоб тепло, яке виділяється при взаємодії натрію з сульфуром, працювало на підтримку температури в зоні реакції. При цьому електроживлення печі можна вимкнути. Швидкість введення натрію, що перевищує 0,034 г/с, обумовлена зростанням інтенсивності взаємодії і можливим частковим викидом натрію із зони реакції, а також випаровуванням сульфуру за рахунок некерованої екзотермії. Полісульфіди натрію Na_2S_x (де X = 3-5) при умовах, наведених вище, знаходяться в рідкому стані [4], що сприяє інтенсифікації процесу. Відсутність органічних розчинників гарантує чистоту матеріалів, що одержуються, не веде до забруднення навколишнього середовища токсичними відходами, а також сприяє здешевленню виробництва полісульфідів. Спосіб здійснюється за допомогою устрою, що наведений на рис. 4.

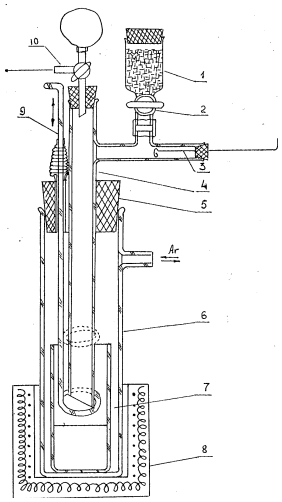


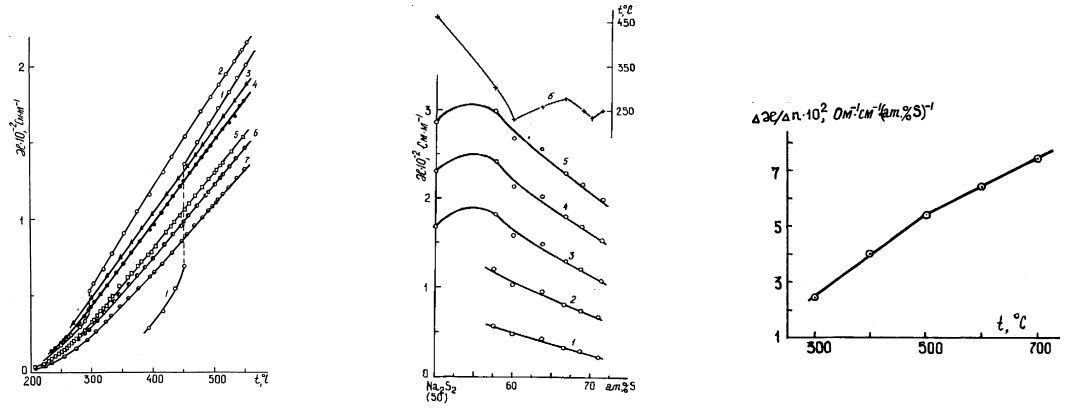
Рис. 4. Пристрій для синтезу полісульфідів з натрію, що взятий у твердому стані, і розплавленого сульфуру: 1 – ділільна воронка; 2 – двоходовий кран; 3 – шток; 4 – Г — подібна трубка із кварцю; 5 – гумова пробка; 6 – кварцовий реактор; 7 – кварцовий стакан з розплавленим сульфуром; 8 – електропіч; 9 – кварцова мішалка; 10 – буферуючий вузол

Перемішування продуктів взаємодії натрію з сульфуром в об'ємі стакана виконувалась за допомогою механічної мішалки з кварцового скла в додаток до природного, що обумовлене різницею питомої ваги утворюваних в першу чергу полісульфідів (Na_2S_5) і сульфуру.

Дослідження електропровідності (ж) матеріалів системи Na_2S_2–S. Отримані безпосереднім сплавленням натрію і сульфуру зразки системи Na_2S_2–S містили сульфур в межах 50,0-72,2 ат.%. Температурні

залежності ж зразків в рідкому та твердому станах досліджені в межах 190-700°С. Політерми електропровідності для всіх складів в рідкому стані наближаються до лінійної залежності і віялом розходяться в бік підвищення температури (див. рис. 5, а), що свідчить про зростання величин абсолютного температурного коефіцієнта електропровідності із зменшенням вмісту сульфуру в системі. Із цієї залежності випадає зразок, що відповідає складу $Na_2S_{2,73}$ (57,72 ат.% S). ж останнього суттєво вище, а температура плавлення на 160°С нижче, ніж у дисульфіду натрію. У всьому дослідженому інтервалі складів і температур електропровідність змінюється в межах $0{,}92 \cdot 10^{-4}$ – 3,0 См/см. Варто уваги, що при переході з рідкого стану в твердий, наближена до лінійної температурна залежність ж перетворюється в експоненційну, яка властива напівпровідниковим матеріалам; для розплавів з більшим вмістом сульфуру (більше за 66,0 ат.% S) наближена до експоненційної залежності æ = f(t) починає виявлятися в рідкому стані, приблизно, з 350 °С і нижче в бік зменшення температур.

Залежність ж від складу розплавів більш виразно простежується на ізотермах (рис. 5, б) в співставленні з лінією ліквідуса. Максимум ж відповідає матеріалу системи, що наближений за складом до $Na_2S_{2,73}$. По обидва боки від цього складу іде пониження величин електропровідності, причому із збільшенням вмісту сульфуру, практично, за лінійною залежністю. Збільшення температури призводить до закономірного зростання абсолютних значень коефіцієнта $\Delta æ \; \Delta n$ (См/см · ат.% S). Цікаво, що із підвищенням температури до 500 °С швидкість зростання величини коефіцієнта більша, ніж це простежується при високих температурах (рис. 5, в). Особливе місце у розглянутій системі за комплексом фізико-хімічних властивостей належить дисульфіду натрія (рис. 5, а; крива 1). Питома електропровідність його змінюється в межах 400-800°С від 0,30 до 3,42 См/см, причому в рідкому стані, практично, за лінійним законом. При 450°С спостерігається різкий стрибок ж, що відповідає темпе-ратурі кристалізації дисульфіду. В рідкому стані при цій температурі електропровідність Na_2S_2 дорівнює 1,37 ($æ_p$), а в твердому стані — 0,64 См/см ($æ_т$). Відношення електропровідностей $æ_p/æ_т$ = 2,14 свідчить про кристалічну будову сполуки в твердому стані і про збільшення густини зразку при переході в рідкий стан. В рідкому стані Na_2S_2 типовий іонний провідник, в твердому – його питома електропровідність змінюється в залежності від температури за законом, що наближається до експоненціального. За класифікацією А.Р. Регеля [20] дисульфід натрію слід віднести до речовин, що плавляться по типу «напівпровідник – іонний провідник».



а б в

Рис. 5. Політерми (а), ізотерми (б) електропровідності, залежність абсолютного температурного коефіцієнтаæ від температури (в) для розплавів систем Na_2S_2 – S: а) 1 – для Na_2S_2; 2 – 57,72; 3 – 60,00; 4 – 63,64; 5 – 67,21; 6 – 68,75; 7 – 71,01 ат.% S; б) 1 – для 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700 °С; 6 – лінія ліквідусу

Як висновок: електропровідність досліджуваних розплавів зменшується із збільшенням кількості атомів сульфуру у полісульфіді, що корелює із зміною іонної частки, яка повільно зменшується (див. табл. 2). Останнє пов'язано із зниженням концентрації основних іонних носіїв струму – катіонів Na^+ у розплаві, а також із зменшенням їх рухомості внаслідок примітного зростання в'язкості розплавів. Коефіцієнти взаємної дифузії іонних носіїв у досліджуваних розплавах, що характеризують рухомість носіїв, складають величини в межах 10^{-9} – 10^{-8} м²/с [21].

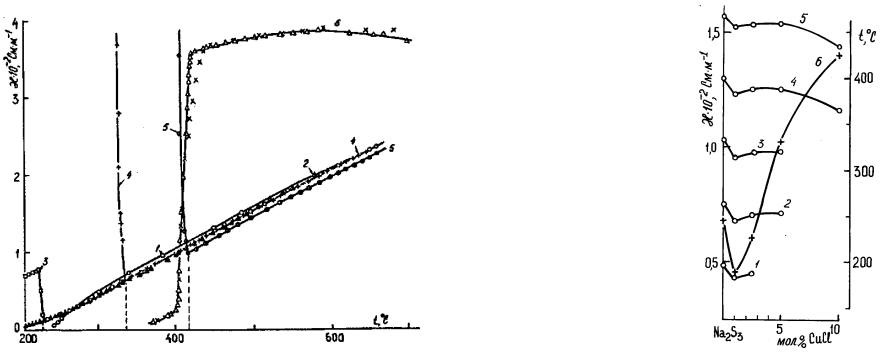
Таблиця 2

Параметри іонно-електронної провідності розплавлених полісульфідів натрія при t ($t_{пл.}$ + 25) С

Склад	t, °С	Загальна провідність æ , См/см	Іонна провідність ($æ_i$), См/см	Електронна провідність ($æ_e$), См/см	Іонна частка (ν_i), %
Na_2S_2	475	1,865	1,671	0,194	89,6
Na_2S_3	265	0,285	0,258	0,027	90,6
Na_2S_4	310	0,305	0,285	0,020	93,3
Na_2S_5	275	0,158	0,132	0,026	83,5

Електропровідність матеріалів системи Na_2S_3 – CuCl в рідкому і твердому станах. Електропровідність індивідуального хлориду міді (I) в межах 400–700°С повільно змінюється від 3,60 до 3,73 См/см. При кристалізації спостерігається стрибок ж, відношення $æ_р/æ_т$ якої складає 14,4. Це свідчить про зменшення густини і зміну координаційного числа при переході солі з рідкого у твердий стан.

Введення хлориду купруму (I) у розплав Na_2S_3 супроводжується незначним пониженням загальної провідності в системі (рис. 6). Так, якщо для індивідуального трисульфіду натрію питома електропровідність змінюється від $4{,}50\cdot10^{-2}$ при 240°С до 2,47 См/см при 708°С практично за лінійним законом, то добавка хлориду купруму (I) в кількості до 10 мол.% включно, не змінює характер провідності матеріалів системи, а зменшує її величини максимум на 4,3%. Суттєво, що 1,0 та 2,5 мол.% CuCl не змінюючи загальної провідності розплаву, понижують температуру плавлення Na_2S_3 ($t_{пл.}$ = 240°С) відповідно на 50 і 20°С.



а б

Рис. 6. Політерми (а) і ізотерми (б) питомої електропровідності матеріалів системи Na_2S_3– CuCl: а) 1 – для Na_2S_3; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0; 510,0; 6 – 100 мол.% CuCl; б) 1 – для 300; 2 – 350; 3 – 400; 4 – 450; 5 — 500 °С; 6 – лінія ліквідусу

Матеріали, що вміщують більшу за 2,5 мол.% кількість CuCl, відрізняються підвищеними температурами плавлення: 330 (5 мол.% CuCl) і 425°С (10 мол.% CuCl). Із збільшенням концентрації CuCl в розплаві відношення $æ_р/æ_т$ для зразків зростає: 6,2 (2,5 мол.% CuCl); 13,3 (35 мол.% CuCl); 26,6 (10 мол.% CuCl); тобто із збільшенням вмісту хлориду в 2 рази, практично, вдвічі збільшується і величина стрибка. Варто уваги, що для складу з 2,5 мол.% CuCl електропровідність в твердому стані змінюється за законом, що наближається до експоненційного. Це свідчить про напівпровідникову природу провідності твердого матеріалу. Для зразків з 5 і 10 мол.% CuCl електропровідність в твердому стані в десятки разів є більшою в порівнянні з рідким, а залежність її від температури подібна металевим провідникам. Вони є добрими провідниками і при кімнатній температурі. Взаємний вплив компонентів на зміну електропровідності і температур плавлення в системі простежується на ізотермах ж в співставленні з лінією ліквідусу, що побудована нами за результатами фізико-хімічних досліджень (рис. 6, б). На ізотермах простежується чіткий відносний мінімум, що відповідає 1 мол.% CuCl. З пониженням температури мінімум стає виразнішим; відповідність цього мінімуму на лінії ліквідуса слід пов'язувати з хімічною взаємодією

в розплаві, яка призводить до укрупнення часток, що беруть участь в переносі струму, відповідно, до зменшення ж. **Електродна поляризація в полісульфідних розплавах.** Відомо, що процес циклування ХДС на основі електрохімічної системи натрій-сульфур в інтервалі робочих температур 300-350 °С, згідно діаграми стану системи Na – S, проходить через стадії утворення в катодному відсіку полісульфідів натрію різного складу. Раніше нами були досліджені катодні і анодні поляризаційні характеристики зразків чистих полісульфідів натрію із вмістом сульфуру 50,00 — 71,01 ат.%, а також полісульфідів з домішками телуру з метою з'ясування впливу електропровідності речовини на поляризаційні характеристики полісульфідів натрію в процесі заряду комірки натрій-сульфур [21].

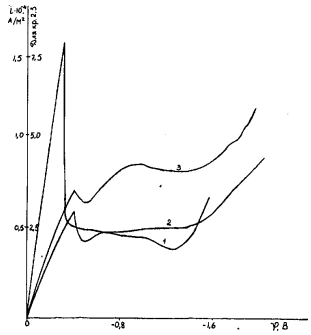


Рис. 7. Вплив домішок CuCl на катодну поляризацію трисульфіду натрія: в) система Na_2S_3 – CuCl; температура 380 °С: 1 – для Na_2S_3; 2 – 1,0; 3 – 2,0 мол.% CuCl

В цій роботі досліджені катодні поляризаційні характеристики розплавів системи Na_2S_3 – CuCl, з вмістом монохлориду міді 1,0 — 2,0 мол.% (рис. 7).

На поляризаційних кривих з появою домішки CuCl з'являється нова поляризаційна хвиля при потенціалах в межах 0,3-0,4 В, яка пов'язується з розрядом міді на електроді. Варто уваги, що з уведенням у вихідний розплав полісульфіду 1,0 мол.% CuCl висота граничного струму (ГС) збільшується в 5,6 рази, а подальше збільшення вмісту CuCl до 2,0 мол.% призводить до зростання ГС у 8,3 рази. Це обумовлюється, очевидно, утворенням на поверхні електроду високопровідних плівок Cu_2S, що перешкоджають його блокуванню. Порівняльний аналіз даних, що мається [17], вказує на доцільність використання для покращання електрохімічних характеристик розплавів полісульфідів натрію домішок монохлориду міді.

Висновки з дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямку. За власною методикою синтезовано материали системи Na_2S_2 – S. Досліджено комплекс фізико-хімічних властивостей (температури плавлення, питома електропровідність, іонна частка провідності, катодна поляризація) зразків цієї системи у твердому і розплавленому станах. Вивчено вплив домішок хлориду купруму (I) на електрохімічні властивості трисульфіду натрія. За своїми фізико- та електрохімічними властивостями Na_2S_3 з домішками CuCl може бути застосований як катодний матеріал при створенні ВХДС на основі системи Na/S.

Література

1. *Weber N., Kummer J.T.* Sodium-sulphur battery //Proceedings of 21st Annual Power Sources Conference. – 1967. – P. 605-609.

2. *Virkar A., Viswanathan L., Biswas D.* On the deterioration of β-alumina ceramics under electrolytic conditions //J. Mater. Sci. — 1980. – 15, № 2. – P. 302-308.

3. *Gupta N., Tisher R.* Thermodinamic an Physical Properties of Molten Sodium Polysulfides from Open-Circuit Voltage Measurements //J. Electrochem. Soc. – 1972. – 119, № 8. – P. 1033-1037.

4. *Oei D.* The Sodium-Sulphur Sustem. I. Differential thermal Analysis //Inorg. Chem. – 1973. – 12, № 2. – P. 435-437.

5. *Foulkes F., Choi P.* Sodium-Sulphur Cells //Ganadian Journal of chemical Engineering. — 1978. – 56. – P. 236-245.

6. *Справочник по расплавленным солям* /Под ред. А.Г. Морачевского. — Л.: Химия, 1971. — №2. –168 с.

7. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. – К.: Наук. думка. – 1974. – С. 836.

8. *Hebb M.H.* Electrical conductivity of silver sulfide//J. Chem. Phys.–1952.–20, №1.–P. 185-190.

9. *Joshi A.V., Wagner J.B.* Concerning polarisations measuremente on mixed conductors //J. Phys. Chem. Solids. – 1972. 33, № 1. – P. 205-210.

10. *Зинченко В.Ф.* Исследование ионно-электронной проводимости в халькогенидных расплавах. Дис. канд…-хим. наук (02.00.05). — К.: ИОНХ АН Украины. – 1976. – 135 с.

11. *Борнеман Г.* Неорганические препараты. – Л.: Госхимиздат, 1935. – 550 с.

12. *Руководство по препаративной неорганической химии*. (Под ред. Г. Брауэра) – М.: Иностранная литература, 1965. – С. 17.

13. *А. с. 321468 СССР. МКИ[1] СО 1 В 17/34.* Способ получения полисульфидов натрия /В.И. Дейнеженко, А.К. Чирва, В.Е. Сиванов/. – Опубл. 19.11.71. Бюл. № 35.

14. *Самсонов Г.В., Дроздова С.В.* Сульфиды. – М.: Металлургия. – 1972. – 232 с.

15. *Brown A., Battes J.* The direct sunthesis of sodium polysulfides from. Sodium and Sulfur //Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. – 1984. – 14, № 7. – P. 945-951.

16. *Cleaver B., Davies A.* Properties of fused polysulfides //Electrochim. Acta. – 1973. – 18. – P.719-739.

17. *Содуорс Дж., Тилли А.* Сернонатриевые аккумуляторы. – М.: Мир, 1988. – 672 с.

18. *Бусев А.И., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия серы. – М.: Наука.- 1975. – С. 72.

19. *Справочник химика.* – Т.2. – М.: Химия. – 1964. – 1167 с.

20. *Регель А.Р.* О связи строения жидкостей с их электрическими свойствами //В сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии».–К.: КГУ.– 1954.– С. 117-131.

21. *Душейко В.А.* Физико-химическая характеристика расплавов полихалькогенидов натрия и галогенидов лития как материалов среднетемпературных ХИТ. Дис. канд…хим. наук (02.00.04). — К.: ИОНХ АН Украины. – 1988. – 166 с.

УДК 351.84:35.08

ОСОБЛИВОСТІ РОЗВИТКУ СУЧАСНИХ ІНФОРМАЦІЙНО-КОМУНІКАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ В СОЦІАЛЬНИХ МЕРЕЖАХ

Кандидат технічних наук Наумова Н.М.,
кандидат філософських наук Наумов В.О.

В роботі розглянуті особливості сучасного стану функціонування та перспективи розвитку інформаційно-комунікаційних технологій в соціальних мережах, їх вплив на деякі сфери людського життя та розвиток суспільних процесів (на прикладі найбільш популярних мереж світу: Facebook, Vkontakte, Twitter та Foursquare).

Specifics of the modern state functioning and development perspectives of information and communication technologies in social networks, and their impact on certain aspects of human life and social processes development are considered in the article. (Based on the examples of the most popular world networks: Facebook, Vkontakte, Twitter and Foursquare).

Постановка проблеми. Соціальна мережа – це інтерактивний веб-сайт, контент якого наповнюється власне самими учасниками мережі., які діляться ним з друзями чи просто з іншими користувачами мережі. Зараз соціальна мережа — це цікавий сайт в Інтернеті, а в найближчому майбутньому вона планується стати стандартом життя.

IT компанії постійно розробляють і впроваджують нові ідеї, ведуть активну інтеграцію з зовнішнім світом. Зараз основна роль, наприклад, соціальної мережі Facebook в суспільстві — це глобальна комунікація користувачів всього світу. А сторінки в Facebook є хорошим маркетинговим інструментом в «руках» різного виду та розміру бізнес- структур.

Соціальна мережа Foursquare – це мережа з функцією геопозиціонування. Сьогодні вона стає також важливим інструментом для бізнесу, особливо в сфері послуг. Розробники вчаться відстежувати фізичне місце розташування користувачів і на основі цього пропонують контент для певної місцевості.

Негативним фактором впливу сучасних соціальних мереж на людину є, в першу чергу, залежність, яку вони можуть викликати. Вже сьогодні у Vkontakte можна знайти категорію молодих користувачів, які буквально ні на хвилину не залишають сайту. Молоде покоління сьогодні все більше «живе» в соціальних мережах, принципово не відрізняючи і не відокремлюючи on-line спільноту від своєї родини. «Інтернет-залежність» — це вже визнане психічне захворювання, а залежність від соціальних мереж — її нова форма.

© Наумова Н.М., Наумов В.О., 2011