

Існування передпіку було раніше зафіксоване при нейтронграфічному дослідженні розплавів $Al_{80}Mn_{20}$ та $Al_{60}Mn_{40}$ в роботах [11; 12], а також при рентгенографічному дослідженні розплавів $Al-Ni$, $Al-Co$ та $Al-Cu$ [5; 6; 7]. Для коректного виділення передпіку із кривої СФ, його форма та форма першого піку СФ в інтервалі 9–35 nm^{-1} описувалися за допомогою функцій Гауса, Лоренца та псевдо-Войта. Найкращий результат забезпечується при використанні функцій псевдо-Войта. Отримані значення положення передпіку (S_p) наведені у табл. 1. Слід відмітити, що із збільшенням вмісту мангану положення передпіку зсувається в напрямку більших значень вектору дифракції, в той час як його інтенсивність слабо залежить від концентрації, досягаючи максимального значення в розплаві з вмістом 26,7 ат. % Mn.

Залежність R_1 від вмісту Mn у розплавах характеризується значними від'ємними відхиленнями від адитивності, що вказує на існування сильної взаємодії між різносортними атомами у розплавах та узгоджується з результатами дослідження термодинамічних властивостей [2]. При цьому, найбільш помітне скорочення між атомної відстані спостерігається в концентраційній області 0–14,3 ат. % Mn, що вказує на суттєву роль невеликих добавок мангану у формуванні локальної структури атомів в розплавах $Al-Mn$.

Концентраційна область утворення квазікристалічних фаз в системі $Al-Mn$ знаходиться в межах 13,5 до 22,6 ат. % Mn [13]. Оскільки утворення квазікристалічних та рівноважних кристалічних фаз при надшвидкому охолодженні розплаву є конкуруючими процесами, то суттєва зміна локального впорядкування атомів в розплавах при відносно невеликій зміні концентрації, може бути тим фактором, котрий сприяє утворенню саме квазікристалічних фаз.

Для оцінки відстані кореляції (R_p) між атомами у розплавах, яка обумовлює появу передпіку на експериментальних кривих СФ, використовувалося емпіричне рівняння Еренфеста, згідно якого $R_p \cdot S_p = 7,73$, де S_p – положення передпіку. Розраховані значення R_p (таблиця 1) дещо зменшуються із збільшенням вмісту мангану. Оскільки інтенсивність передпіку невелика, то отримані значення кореляційної відстані проявляються у вигляді невеликої асиметрії другого піку ФПРА. На жаль, виходячи із загальних кривих СФ та ФПРА неможливо встановити, кореляція між якими атомами забезпечує існування передпіку на кривих СФ. Тому більш детальне дослідження структури розплавів потребує

моделювання та аналізу отриманих моделей в рамках формалізму Вороного-Делоне.

Висновки. Проведено рентгенодифракційне дослідження бінарних розплавів $Al-Mn$ в широкій концентраційній області. Встановлено наявність передпіку на кривих СФ в інтервалі значень вектора дифракції 9–25 nm^{-1} . Найбільш суттєва зміна локальної структури атомів у розплавах відбувається при переході від рідкого алюмінію до розплаву з вмістом 14,3 ат. % Mn. При переході від рідкого мангану до розплаву $Al_{30}Mn_{70}$ зміни локального впорядкування атомів у розплавах є менш суттєвими. В концентраційній області з великим вмістом алюмінію спостерігається помітне зменшення R_1 при додаванні мангану, що вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносортними атомами у формуванні структури та властивостей розплавів. Навпаки, добавка алюмінію до мангану приводить до менш помітних змін структури розплавів. Значне скорочення міжатомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності [2].

1. Авдюхина В.М., Батсурь Д., Зубенко В.В. и др. Рентгенография. Спецпрактикум / Под общ. ред. А. А. Кацнельсона. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 240 с. 2. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. 3. Великов Ю.Х. Что такое квазикристаллы // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №1 – С.87-91. 4. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И. и Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. – Фрунзе.: Илим, 1987. – 221 с. 5. Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В. Сокольский В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов $Al-Ni$. // Металлы – 2006. – № 3 – С.24-31. 6. Роик А.С., Казимиров В.П., Самсонников А.В., Сокольский В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы $Al-Co$. // Ж.С.Х. – 2006. – Т.47, №4. – С. S157-S162. 7. Роик О.С., Галушко С.М., Казимиров В.П., Самсонников О.В., Сокольский В.Э. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів $Al-Cu$. // УХЖ. – 2008. – Т. 74, №1. – С.32-36. 8. Физика простых жидкостей. / Под редакцией Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1973. – 400 с. 9. Структурные особенности расплавов оксидных систем / А.П. Шпак, В.Э. Сокольский, В.П. Казимиров, С.Ю. Смык. – К.: Академперіодика, 2003. 10. Bol W. The use of balanced filters in X-ray diffraction // J. Sci. Instr. – 1967. – 44, № 9. – P. 736 – 739. 11. Maret M, Lancon F, Billard L. Local symmetries in liquid $Al_{60}Mn_{40}$ and $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ alloys. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6, №30. – P. 5791-5804. 12. Phuong L., Manh D., Pasturel A. Microscopic approach to the structure of liquid $Al_{80}Mn_{20}$ and $Al_{80}Ni_{20}$ alloys. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V.71, №3. – P. 372 – 375. 13. Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shimko R.Yu., Arutyunyan N.A., Dunaev S.F., Kraposhin V.S., Ha Thanh Lam. Thermodynamic properties of $Al-Mn$, $Al-Cu$ and their relations to liquid and quasicrystal structure. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, №11. – P. 114121 (4 pp).

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 544.354.5

Д. Третьяков, мол. наук. співроб., С. Чернухін, ст. наук. співроб.,
Д. Сидоров, інж., В. Присяжний, чл.-кор. НАН України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СОЛЬВАТІВ 3 ДИМЕТИЛСУЛЬФОНОМ

Досліджено електрохімічну поведінку електролітів з використанням моносольватів в якості іоногенного компонента. Розроблено методику отримання та очищення моносольватів перхлорату та фтороборату літію з диметилсульфоно. Показано роботу макетів літій-іонних акумуляторів з використанням розроблених електролітів.

Electrochemical properties of electrolytes with solvates as ionogenic component are investigated. The method of lithium salts solvates with dimethylsulfone receipt and cleaning is developed. Work of lithium-ion accumulators models is shown with the use of the developed electrolytes.

Електроліти є невід'ємною частиною кожного електрохімічного пристрою, та їх основна функція не залежить від типу електрохімічної системи. В літій-іонних акумуляторах (ЛІА) в якості анодів використовуються дуже сильні відновники, такі як металічний літій, літій-ованний графіт або металічні сплави з літієм. В якості

катодів ЛІА виступають сильні окисники, в основному оксиди перехідних металів. Таке дуже хімічно та електрохімічно активне середовище визначає перш за все сполуки, що можуть бути використані в складі електролітів ЛІА. В ряді робіт [3] присвячених електрохімічній поведінці катодних та анодних матеріалів ЛІА показано

вплив взаємодії сольватованого іону літію з поверхнею електроду на деградацію електроду при циклуванні. В цей час найбільш розповсюдженими розчинниками при створенні електролітів ЛІА є суміші лінійних (диметил карбонат, диетил карбонат, етилметил карбонат) та циклічних (етилен карбонат, пропілен карбонат) органічних карбонатів, та в якості іоногенних компонентів використовуються солі літію (фтороборат, гексафторфосфат, трифторметансульфонат та ін.) В електролітах, що широко застосовуються іон літію в основному знаходиться у вигляді комплексного катіону з етиленкарбонатом (або пропіленкарбонатом.) Метою нашої роботи було дослідження електрохімічної поведінки в якості іоногенного компоненту електроліту кристаллосольвату літійової солі з диметилсульфоном. Одне з перших користань розплавів сольватів як електролітів для термічно активуємих джерел струму було запропоновано Луерсом [1]. Автор запропонував електрохімічну систему, в якій твердий и не провідний при кімнатній температурі електроліт становиться іон-провідним в рідкому стані, внаслідок нагрівання вище температури плавлення. Такий електроліт являв собою сольват органічного розчинника з сіллю лужного металу стехіометричного складу. Раніше [2] нами були досліджені фазові діаграми та залежності питомої електропровідності бінарних систем фтороборат літію – диметилсульфон та перхлорат літію диметилсульфон. В результаті дослідження цих систем були знайдені два сольвати складу 1:1, $\text{LiClO}_4^*(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ та $\text{LiBF}_4^*(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ що конгруентно плавляться при температурах 127 та 92^oC відповідно.

Отримання індивідуальних кристаллосольватів фтороборату та перхлорату літію для проведення електрохімічних досліджень потребувало відпрацювання додаткових методик по їх очищенню та приготуванню електролітів внаслідок високої електрохімічної активності домішок. Тому стехіометричні та попередньо проплавлені складі розчиняли в диметил карбонаті. Отримані розчини декілька діб зберігали при різних температурах (-4 – 15^oC) до випадіння кристалів діаметром не менш 2 мм. Після випадіння кристалів необхідних розмірів їх відфільтровували в сухому боксі на сітці з нержавіючої сталі в якості фільтра. Отримані сполуки використовували для приготування 1М розчинів в

трьохкомпонентному розчиннику етиленкарбонат-диметилкарбонат-диетилкарбонат зі співвідношенням компонентів 1:1:1 по масі. В якості електролітів порівняння використовували 1М розчини перхлорату та фтороборату літію в тому ж розчиннику. Електрохімічні дослідження проводились в макетах габариту 2016 з літійовим протиелектродом.

Раніше нами були підтверджені припущення авторів [4] про електрохімічну стабільність розплаву диметилсульфону в анодній області потенціалів до 6 В відносно літійового електроду порівняння. Дослідження фонових вольтамперних кривих електролітів на основі моносольватів з диметилсульфоном в першу чергу проводили з використанням металічної платини в якості робочого електроду. Отримані фонові криві показали утворення плівки на поверхні робочого електроду, внаслідок чого реєструвались дуже низькі та нестабільні значення струмів в анодній області потенціалів. Також нами була відмічена відсутність процесу розчинення – виділення літію в катодній області потенціалів. Тому для подальших досліджень в якості матеріалів робочих електродів були обрані мідь, алюміній та нержавіюча сталь, які використовуються в якості колекторів струмів при виготовленні електродів ЛІА. На рис. 1 наведені порівняльні стаціонарні циклічні вольтамперні криві для 1М розчинів фтороборату літію та моносольвату фтороборату літію з диметилсульфоном в області потенціалів -0,3 – 3,0 В відносно літійового електроду порівняння, з яких видно стабільний процес розчинення – виділення літію. Дослідження електрохімічної поведінки отриманих електролітів в області потенціалів 2,5 – 5,0 В з використанням в якості матеріалу робочого електроду алюмінію та нержавіючої сталі показало відсутність суттєвих відмінностей в порівнянні зі стандартними розчинами. З отриманих даних можна зробити висновок, що кількість домішок та характер процесів для цих електролітів суттєво не відрізняється. Також це свідчить про те що використання платини в якості матеріалу робочого електроду обмежене її каталітичною активністю по відношенню до процесів окиснення – відновлення. Взагалі аналіз отриманих фонових кривих дозволяє зробити висновок о працездатності отриманих електролітів.

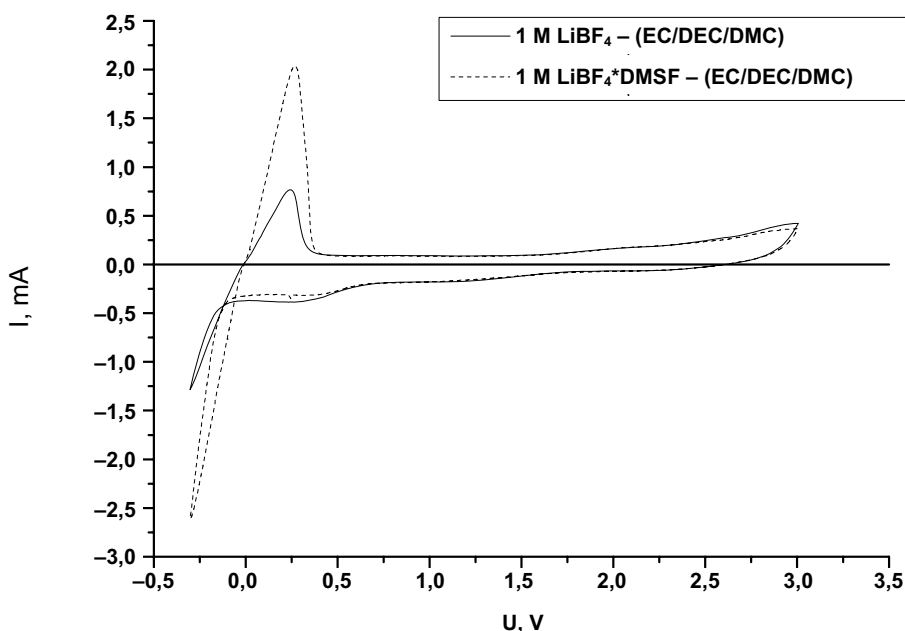


Рис. 1. Порівняльні циклічні вольтамперні криві на мідному електроді

Для дослідження електрохімічної поведінки розроблених електролітів, в якості тестового катодного матеріалу нами використовувався кобальтит літію (виробництва "Балтійська мануфактура", Росія). Результати потенціодинамічного циклування електродів на основі цього матеріалу при низьких швидкостях в стандартних електролітах та електролітах що містять моносолювати з диметилсульфоном показали, що суттєвих відмінностей в характері кривих та отриманих значень ємностей практично немає. На рис. 2 наведені залежності зарядно – розрядних ємностей, отриманих в умовах гальваностатичного циклування, при різних густинах струмів, в електролітах на основі перхлорату літію та моносолю-

вату перхлорату літію з диметилсульфоном. Як видно з рисунків відмінність електрохімічної поведінки макетів зі стандартними та розробленими електролітами виявляється вже в режимі 1,0/1,0 С, та поглиблюється при збільшенні густини струму. Так вже в режимі 2,0/2,0 С значення зарядно – розрядних ємностей макетів зі стандартним електролітом різко падають практично до нуля, на відмінність від макетів з розробленими електролітами, де спостерігається поступове зменшення значень ємностей. Перехід до повторного циклування макетів в режимі 0,5/0,5 С свідчить про відсутність суттєвої деградації електродів, та про суттєву різницю в значенні опору плівки на границі електрод – електроліт.

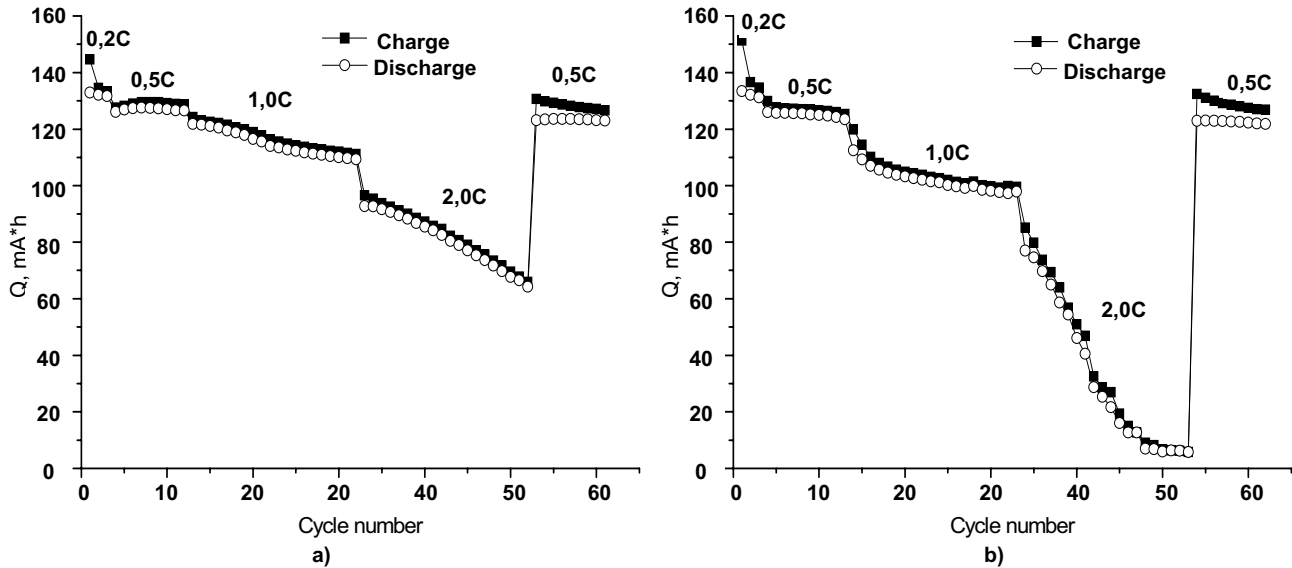


Рис. 2. Залежність питомих значень зарядно – розрядних ємностей електродів на основі LiCoO_2 від номеру циклу при гальваностатичному циклуванні в електролітах: а) $1\text{M LiClO}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ – (EC/DEC/DMC), б) 1M LiClO_4 – (EC/DEC/DMC)

На основі отриманих даних можна стверджувати, що використання сольватів літєвих солей з диметилсульфоном може бути застосоване на практиці при розробці електролітів ЛІА.

1. Пат. 3.977.900 США 31. 08. 1976. 2. Третьяков Д.О., Присяжный В.Д., Чернухин С.И., Потапенко А.В. Электрохимическая характеристика элект-

родитов на основе сульфонов // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: матер. VIII міжнародного конф. Екатеринбург 2004. 3. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. Vol 104, P. 4303–4417 4. Xu K., Angell C. A. High Anodic Stability of a New Electrolyte Solvent // J. Electrochem. Soc. 1- 998. Vol. 145. №4. P. L70-L72

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 661.183.2+541.128.13

О. Задерко, інж., Л. Гріщенко, канд. хім. наук,
В. Діюк, канд. хім. наук, А. Савицька, інж., В. Яцимирський, д-р хім. наук

МОДИФІКУВАННЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ МЕРКАПТОАЦЕТАТОМ НАТРІЮ

На основі розроблених методик бромовання поверхні активованого вугілля (АВ) одержано системи, що містять на поверхні до 0,4-0,6 ммоль/г активного броду. Показано, що введений бром при реакції з меркаптоацетатом натрію легко замінюється на сірку, що, із подальшим окисненням і гідролізом, є перспективним методом формування сульфогруп (до 0,25 ммоль/г) на поверхні АВ. Методами ТГА та ТПДІЧ встановлено, що одержані системи є термічно стійкі: деструкція сульфогруп характеризується максимумами виділення SO_2 при 255-300° та 350-390°. Дані системи проявляють помірну каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Температури 90 % перетворення спирту в пропілен становлять 240-275°С.

The systems containing 0,4-0,6 mmol/g of active bromine on activated carbon surface were obtained by original bromination methods. It was show that such Br may be easily substituted by sulfur and further hydrolyzed and oxidized to produced SO_3H -groups (up to 0,25 mmol/g). It was established by TGA and TPD-IR methods that obtained systems are thermally stable –is characterized by maximum of SO_2 desorption at 250-300°C and 350-390°C. These systems show medium catalytic activity in isopropanol dehydration. Temperature of 90 % isopropanol conversion is 240-275°C.

Використання унікальних термохімічних та адсорбційних властивостей АВ на практиці часто обмежується недостатнім розвитком підходів та методів функціоналізації його поверхні. В органічній хімії одним з найбільш

розповсюджених методів функціоналізації субстрату є попереднє галогенування (найчастіше бромовання), що дозволяє одержувати активні прекурсоры для подальшого заміщення галогену на N-, S-вмісні та деяких інших