СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 3, 2021

Нефтяной кокс как активный материал отрицательного электрода литий-серных аккумуляторов

Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, Н. В. Чудова, А. Л. Иванов, В. С. Колосницын 131

Методология нахождения основных параметров процесса электроосаждения сопряженных полимеров на основе комбинации данных спектроэлектрохимии и пьезокварцевого микровзвешивания

О. И. Истакова, Д. В. Конев, О. А. Гончарова, Т. О. Медведева, Ш. Х. Девильер, М. А. Воротынцев 142

Электропроводность и потенциалы разложения растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид

Е. Ю. Тюнина, М. Д. Чекунова 152

Термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5

Л. Ф. Машадиева, Д. М. Бабанлы, Ю. А. Юсибов, Д. Б. Тагиев, М. Б. Бабанлы 162

Электрохимический синтез амино-Ц-кислоты

А. А. Конарев 171

Краткие сообщения

О возможности моделирования разрядных характеристик литий-серных аккумуляторов с использованием нечетких нейронных сетей

Д. В. Колосницын, Е. В. Карасева, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын 190

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 3, с. 131–141

УДК 544.643.076.2+541.136/.136.88

НЕФТЯНОЙ КОКС КАК АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2021 г. Е. В. Кузьмина[a], *, Е. В. Карасева[a], Н. В. Чудова[a], А. Л. Иванов[a], В. С. Колосницын[a], **

[a]*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН просп. Октября, 69, Уфа, 450054 Россия*

**e-mail: kuzmina@anrb.ru*

***e-mail: kolos@anrb.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.
После доработки 22.06.2020 г.
Принята к публикации 07.07.2020 г.

В работе рассматривается возможность использования углеродных материалов на основе нефтяного кокса в качестве дешевого и доступного активного материала отрицательных электродов для литий-серных аккумуляторов. Выполнены сопоставительные исследования характеристик литий-серных ячеек с отрицательными электродами на основе металлического лития, графита и нефтяного кокса. Установлено, что термообработанный нефтяной кокс может быть успешно использован в качестве активного материала отрицательных электродов литий-серных аккумуляторов с приемлемыми энергетическими характеристиками. При прочих равных условиях литий-серные ячейки с отрицательными электродами на основе термообработанного нефтяного кокса обладают бóльшей длительностью циклирования по сравнению с ячейками на основе металлического лития и графита. Это объяснено более медленной деструкцией компонентов электролитных систем на отрицательном электроде в процессе циклирования литий-серных ячеек. Показано, что применение в литий-серных аккумуляторах отрицательных электродов на основе нефтяного кокса позволяет существенно увеличить длительность циклирования и снизить их стоимость.

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, нефтяной кокс, графит, металлический литий, электрохимические свойства, энергетические характеристики

DOI: 10.31857/S0424857021030063

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая система литий-сера вызывает большой интерес для создания энергоемких накопителей энергии благодаря высокой теоретической удельной энергии, низкой стоимости и доступности активных материалов, безопасности для природы и человека. Работы по созданию литий-серных аккумуляторов (**ЛСА**) ведутся с 70-х годов XX столетия, но до сих пор не увенчались успехом.

Разработка ЛСА ведется по нескольким направлениям. Разрабатываются ЛСА с жидкими, полимерными и твердыми электролитами [1, 2]. В качестве активного компонента отрицательных электродов ЛСА применяются металлический литий, графит, кремний и другие материалы [3]. Как активный материал положительного электрода используется элементарная сера, сероуглеродные композиты, серосодержащие полимеры [4]. Применяемые активные материалы положительных и отрицательных электродов, состав и тип электролитных систем определяют как энергетические, так и эксплуатационные характеристики ЛСА.

Одной из проблем, требующей решения для создания коммерчески приемлемых ЛСА, является проблема длительности их циклирования.

Длительность циклирования ЛСА определяется рядом факторов:

• скоростью деструкции компонентов электролитных систем на отрицательном электроде;

• интенсивностью образования на отрицательном электроде мелкодисперсных осадков лития;

• степенью пассивации поверхности углеродного каркаса положительного электрода труднорастворимыми продуктами электрохимических реакций.

Основными факторами, ограничивающими длительность циклирования литий-серных аккумуляторов, являются деструкция компонентов

электролитных систем на отрицательном литиевом электроде и диспергация металлического литиевого электрода в процессе длительного циклирования.

Длительность циклирования ЛСА может быть увеличена заменой металлического литиевого электрода на графитовый электрод [5, 6]. В качестве источника ионов лития и активного компонента положительного электрода ЛСА в этом случае предлагается использовать сульфид лития [7–10], который легко получается карботермическим восстановлением сульфата лития – дешевого и доступного реагента [11–16].

Графитовые электроды получили широкое применение в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов (**ЛИА**) [17, 18]. Однако необходимо отметить, что, несмотря на широкое распространение, графитовые электроды обладают рядом существенных недостатков, основными из которых являются высокая чувствительность к составу и качеству электролитных систем (условиям формирования SEI) и возможность образования мелкодисперсных осадков металлического лития на их поверхности при заряде литий-ионных аккумуляторов относительно высокими скоростями, поскольку потенциал интеркаляции ионов лития в графит близок к потенциалу осаждения металлического лития.

Интеркаляция ионов лития в твердые неупорядоченные углероды протекает при более высоких значениях потенциалов, что снижает вероятность электрохимического осаждения лития. Более того, неупорядоченные углероды обладают бóльшей удельной емкостью, бóльшей длительностью циклирования, способностью циклироваться при более высоких плотностях тока, более низкой стоимостью производства [19]. Неупорядоченные углероды предложено использовать в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов [20, 21] и литий-ионных конденсаторов [22–25]. Недостатком отрицательных электродов на основе неупорядоченных углеродов является большая необратимая потеря емкости на первом цикле [19]; она может быть устранена предварительным литированием неупорядоченных углеродов [22, 24].

Мы предположили, что в качестве дешевого и доступного активного материала отрицательных электродов для литий-серных аккумуляторов могут быть использованы углеродные материалы на основе нефтяного кокса, которые представляют собой неупорядоченные углероды. Целью работы было оценить возможность и целесообразность применения в качестве активного материала отрицательных электродов литий-серных аккумуляторов нефтяного кокса и провести сопоставительные исследования характеристик литий-серных ячеек с отрицательными электродами на основе металлического лития, графита и нефтяного кокса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования были литий-серные ячейки с отрицательными электродами, изготовленными из металлической литиевой фольги (100 мкм, Battery Grade, China Energy Lithium Ltd.), графита (Degussa, LITARION^{TM} AC 3422) и термообработанного нефтяного кокса электродного (**НКЭ**, ТУ 38.1011320-90).

Нефтяной кокс подвергали термической обработке в собственных парах, выдерживая образцы при 1000°C в течение 10 ч в закрытом керамическом тигле. Навеску НКЭ помещали в керамический тигель (2/3 от объема), закрывали крышкой, устанавливали в холодную муфельную печь и нагревали со скоростью 10°C/мин. По достижении 1000°C образец выдерживали в течение 10 ч, выключали нагрев и после охлаждения печи до 800°C образец, не открывая тигель, переносили в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры.

Удельную площадь поверхности исходного и термообработанного НКЭ оценивали методом сорбции красителей (метиловый оранжевый – МО) [26]. Удельное объемное сопротивление образцов нефтяного кокса измеряли в кондуктометрических ячейках с блокирующими электродами, изготовленных из нержавеющей стали, при фиксированном давлении 6.4×10^4 кг/см^2. Ошибка эксперимента не превышала 3%.

КР-спектры углеродных материалов были зарегистрированы с помощью конфокального рамановского микроспектрометра HoribaJobinYvonXplora-Plus (HORIBA) в диапазоне волновых чисел 500–3500 см$^{-1}$, длина волны лазерного излучения составляла 532 нм. Для каждого образца исследуемого материала регистрировали 3–5 КР-спектров в различных точках, затем полученные спектры усредняли. О степени дефектности углеродной поверхности судили по соотношению интенсивностей D и G полос в КР-спектрах.

Термограммы углеродных материалов регистрировали в атмосфере собственных паров в закрытых корундовых тиглях на модернизированном дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdei венгерской фирмы “MOM”. Масса навесок составляла 100 мг, скорость нагрева 5°C/мин.

Отрицательные углеродные электроды представляли собой слой смеси, состоящей из 94 мас. % активного материала (нефтяной кокс или графит), 1 мас. % сажи (Super P) и 5 мас. % связующего (LA-132), нанесенный на медную фольгу

толщиной 16 мкм. Содержание НКЭ или графита в электродах составляло 5.7 мг/см^2.

Положительные серные электроды представляли собой однородный слой смеси, содержащей 70 мас. % S (ос. ч. 15-3, Россия), 10 мас. % углеродной сажи Ketjenblack® EC-600JD (Akzo Nobel) и 20 мас. % полиэтиленоксида (ПЭО, ММ 4 × 10^6, Sigma Aldrich), нанесенный на алюминиевую фольгу с углеродным покрытием толщиной 17 мкм (Tob New Energy, Китай) [27]. Содержание серы в электродах составляло 0.9 мг/см^2, что соответствовало поверхностной емкости 1.5 мА ч/см^2.

Во всех электрохимических ячейках сепаратором был 1 слой микропористого полипропилена Celgard®3501, а электролитом – 1 М раствор $LiClO_4$ в сульфолане. Количество электролита в литий-серных ячейках составляло 4 мкл/мА ч (S).

Перед сборкой литий-серных ячеек углеродные электроды предварительно литировали. Для этого собирали ячейки с металлическими литиевыми и углеродными электродами и подвергали пяти формовочным зарядно-разрядным циклам при плотности тока 0.1 мА/см^2. Диапазон напряжений циклирования ячеек с электродами на основе графита 0.01–0.5 В и НКЭ – 0.05–1.0 В относительно литиевого электрода. После 5 формовочных циклов ячейки переносили в перчаточный бокс, литированные углеродные электроды извлекали из ячеек и устанавливали в ячейки с серными электродами.

Условия циклирования литий-серных ячеек: плотность тока заряда 0.1 мА/см^2, разряда – 0.2 мА/см^2. Диапазон напряжений циклирования 1.5–2.8 В для ячеек с литиевым электродом и 1.0–2.8 В для ячеек с отрицательными литированными углеродными электродами.

Все операции по сборке электрохимических ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm).

После сборки все электрохимические ячейки выдерживали при 30°С в течение 24 ч для установления равновесия. Точность стабилизации температуры составляла ±0.1°С.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование осуществляли с помощью батарейного тестера BT-05PG (УфИХ УФИЦ РАН) [28]. Результаты циклирования обрабатывали с помощью специального программного обеспечения ElChemLab, Data Analyzer [29, 30].

Расчет удельной энергии литий-серных ячеек

Расчет весовой и объемной удельной энергии электродных модулей литий-серных ячеек выполняли по уравнениям (1) и (2) с помощью программного обеспечения ElChemLab, Battery Designer [31]:

$$W_m = UQ/m, \quad (1)$$

$$W_V = UQ/V, \quad (2)$$

где W_m – удельная весовая энергия электродного модуля ячеек, Вт ч/кг; U – среднее напряжение разряда, В; Q – емкость ячейки, А ч; m – масса электродного модуля ячейки, кг; W_V – удельная объемная энергия электродного модуля ячеек, Вт ч/л; V – объем электродного модуля ячейки, л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный НКЭ не обладает электрохимической активностью. Удельное сопротивление НКЭ составляет 1.4 × 10^7 Ом см, а удельная площадь поверхности, определенная методом сорбции метилового оранжевого, составила 0.2 м^2/г [32]. После термической обработки удельное объемное сопротивление нефтяного кокса понизилось до 0.03 Ом см, что в 20 раз ниже удельного сопротивления промышленного синтетического графита (0.6 Ом см), а удельная площадь поверхности НКЭ увеличилась с 0.2 до 6.8 м^2/г. Удельная площадь поверхности графита составляла 1.2 м^2/г по МО.

Термообработка нефтяного кокса оказала влияние на его термические свойства и спектры комбинационного рассеяния.

На термограмме нефтяного кокса на термогравиметрической кривой первоначально наблюдается небольшое увеличение массы (280°С) (рис. 1), которое может быть объяснено окислением функциональных групп соединений, входящих в состав нефтяного кокса, кислородом воздуха с образованием нелетучих кислородсодержащих продуктов. Термодеструкция нефтяного кокса осуществляется в три стадии. На первой стадии в диапазоне 425–650°С происходит потеря 30% массы образца кокса. На второй стадии в диапазоне 650–900°С потеря массы кокса составляет 25%. На третьей стадии в диапазоне 900–1000°С происходит потеря еще 20% массы образца кокса. Из формы термогравиметрических кривых следует, что наиболее быстро термодеструкция нефтяного кокса протекает на первой и второй стадиях.

На термогравиметрической кривой нефтяного кокса, термообработанного при 1000°С в течение 10 ч, участка увеличения массы не наблюдается. После термообработки термостабильность нефтяного кокса увеличивается, потеря массы начинается лишь при температуре 530°С. Графит – термостабильнее по сравнению с термообрабо-

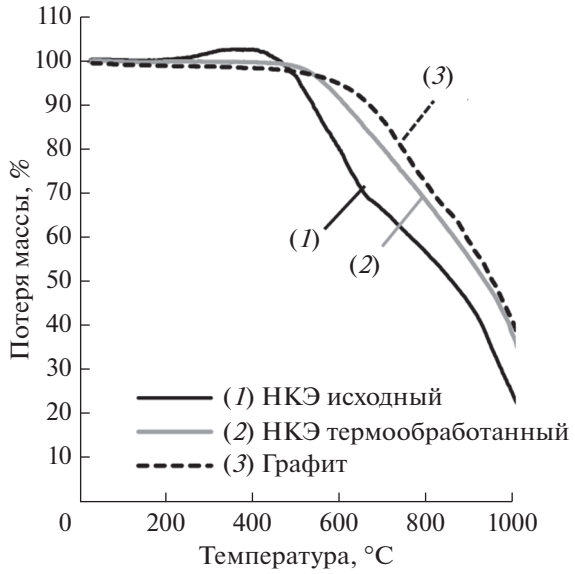


Рис. 1. Термограммы углеродных материалов для отрицательных электродов: *1* – исходный НКЭ, *2* – НКЭ, подвергнутый термообработке (1000°C, 10 ч), *3* – графит.

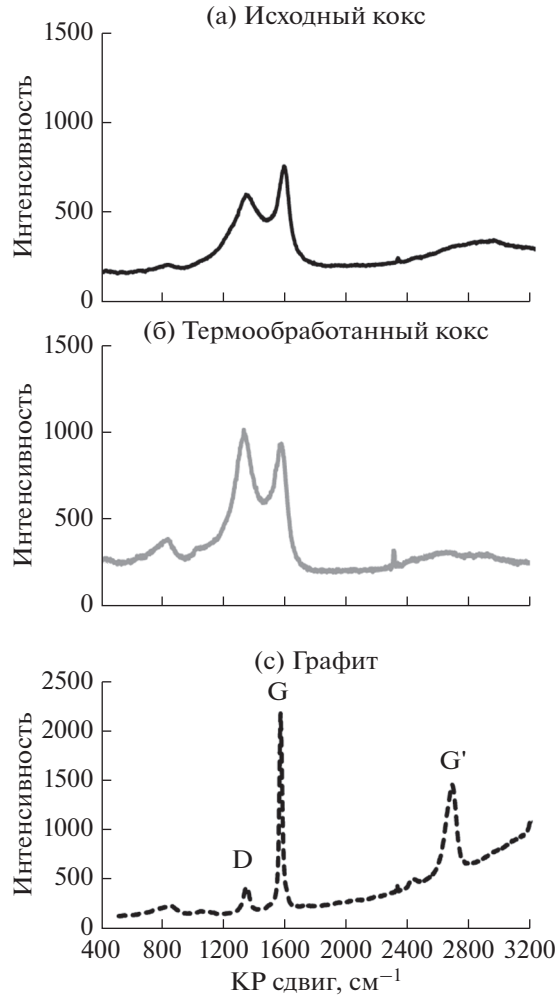


Рис. 2. КР-спектры углеродных материалов для отрицательных электродов: (а) исходный НКЭ, (б) НКЭ, подвергнутый термообработке (1000°C, 10 ч), (в) графит.

танным нефтяным коксом. Температура начала потери массы графита составляет 665°C.

Спектры комбинационного рассеяния исходного и термообработанного нефтяного кокса подобны (рис. 2), но имеют некоторые различия. В КР-спектрах как исходного, так и термообработанного нефтяного кокса наблюдаются две широкие перекрывающиеся полосы с максимумами 1332 и 1582 см$^{-1}$, относящиеся к D- и G-полосам углеродной решетки [33, 34]. После термообработки ширина D- и G-полос уменьшается и изменяется соотношение их интенсивностей. Так, до термообработки $I_D/I_G = 0.8$, а после термообработки $I_D/I_G = 1.1$. Наблюдаемые изменения соотношения интенсивностей G- и D-полос указывают на некоторое упорядочение структуры кристаллической решетки нефтяного кокса после термообработки и увеличение доли sp^3-гибридизованных атомов углерода по сравнению с sp^2-гибридизованными [35, 36]. Уменьшение интенсивности G-полосы и отсутствие полосы G' (2700 см$^{-1}$) в КР-спектрах термообработанного нефтяного кокса указывают на то, что при его термообработке при температуре 1000°C в течение 10 ч не происходит его графитизации.

Формы зарядных и разрядных кривых ячеек с электродами на основе термообработанного нефтяного кокса отличаются от форм кривых, зарегистрированных для литий-углеродных ячеек с электродами на основе графита, и подобны зарядно-разрядным кривым ячеек с электродами на основе структурно неупорядоченных углеродов [37–39]. Зарядные кривые представляют собой вогнутые относительно оси абсцисс кривые (рис. 3а). Заряд ячеек с электродами на основе нефтяного кокса осуществляется в диапазоне 0.05–1.0 В. Среднее напряжение заряда литий-НКЭ ячеек составило около 0.4 В и разряда 0.5 В. Среднее напряжение заряда литий-графитовых ячеек составило около 0.1 В, а разряда – около 0.2 В. Среднее напряжение литий-литиевых ячеек при циклировании составило порядка 0.01 В.

При заряде литий-углеродных ячеек происходит интеркаляция ионов лития в углеродные частицы (уравнение (3)), а при разряде осуществляется обратный процесс (уравнение (4)):

$$x\mathrm{Li}^+ + \mathrm{C}_y + x\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{Li}_x\mathrm{C}_y, \quad (3)$$

$$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_y \rightarrow z\mathrm{Li}^+ + \mathrm{Li}_{x-z}\mathrm{C}_y + z\mathrm{e}. \quad (4)$$

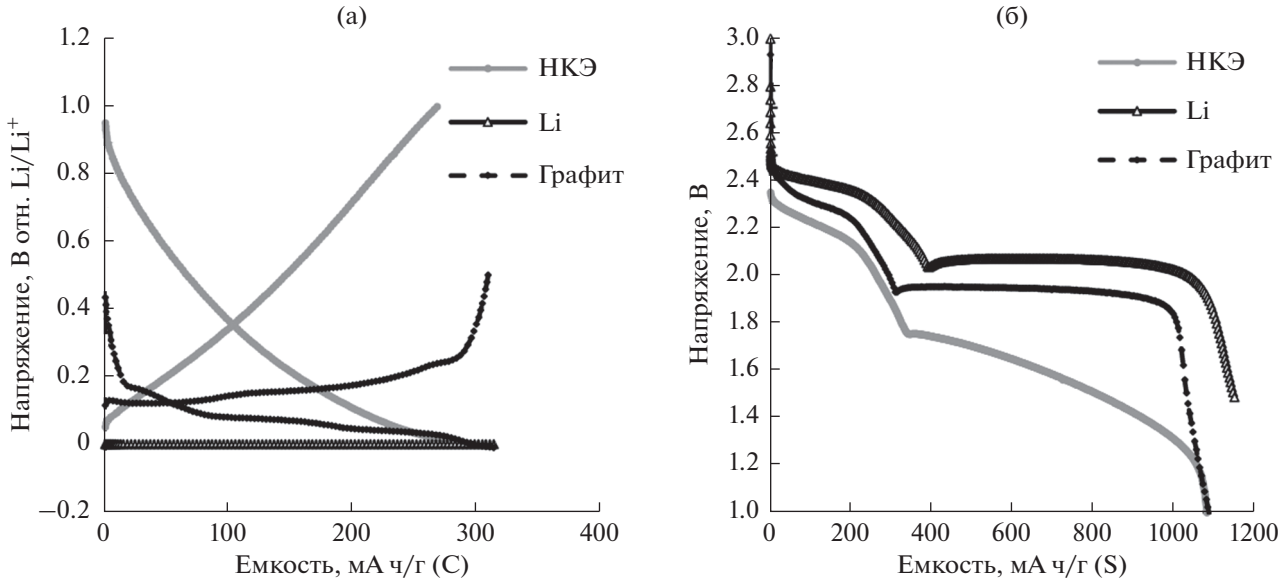


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые ячеек с отрицательными электродами на основе металлического лития, графита и нефтяного кокса электродного, подвергнутого термообработке (1000°С, 10 ч) (а) и разрядные кривые литий-серных ячеек с этими электродами (б). Активный материал отрицательных электродов приведен в легенде.

Разрядные кривые литий-серных ячеек (**ЛСЯ**) с отрицательными электродами на основе различных активных материалов подобны, но имеют некоторые различия (рис. 3б). Природа активного материала отрицательного электрода слабо влияет на форму высоковольтных участков разрядных кривых, но оказывает существенное влияние на форму низковольтных участков. В отличие от разрядных кривых ЛСЯ с отрицательными электродами на основе металлического лития и графита, низковольтный участок разрядной кривой ЛСЯ с отрицательным электродом на основе нефтяного кокса имеет существенный наклон.

Подобие форм разрядных кривых литий-серных ячеек с различыми отрицательными электродами указывает на сохранность механизма электрохимического восстановления серы на положительном электроде. При разряде литий-серных ячеек на положительном электроде, через ряд промежуточных стадий, происходит электрохимическое восстановление серы первоначально до тетрасульфида лития (высоковольтная площадка на разрядной кривой, уравнение (5)), а затем тетрасульфид лития восстанавливается до дисульфида и сульфида лития (низковольтная площадка на разрядной кривой, уравнение (6)).

$$S_8 + 4Li^+ + 4e \rightarrow 2Li_2S_4, \quad (5)$$

$$2Li_2S_4 + 8Li^+ + 8e \rightarrow 2Li_2S_2 + 4Li_2S\downarrow. \quad (6)$$

На отрицательном электроде при разряде литий-серных ячеек происходит электрохимическая деинтеркаляция ионов лития из углеродных электродов (уравнение (4)) и электрохимическое растворение лития из металлического литиевого электрода (уравнение (7)).

$$Li \rightarrow Li^+ + e. \quad (7)$$

Среднее разрядное напряжение ЛСЯ с металлическим литиевым электродом составило 2.1 В, с графитовым отрицательным электродом 1.9 В и с электродом на основе нефтяного кокса 1.7 В. Среднее разрядное напряжение литий-серных ячеек с графитовым электродом ниже среднего разрядного напряжения ЛСЯ с литиевым электродом на 0.2 В, а ячеек с электродом на основе НКЭ – на 0.4 В. Таким образом, напряжение разряда литий-серных ячеек с углеродными отрицательными электродами меньше на величину разрядных напряжений литий-углеродных ячеек (рис. 3а).

Природа активного материала отрицательного электрода оказывает существенное влияние на скорость снижения емкости ЛСЯ в процессе циклирования (рис. 4). На начальных этапах скорость уменьшения разрядной емкости литий-серных ячеек слабо зависит от природы активного материала отрицательного электрода (рис. 4а). Начальный спад емкости обусловлен перераспределением серы по толщине положительного электрода и объему ячеек [27]. Однако длитель-

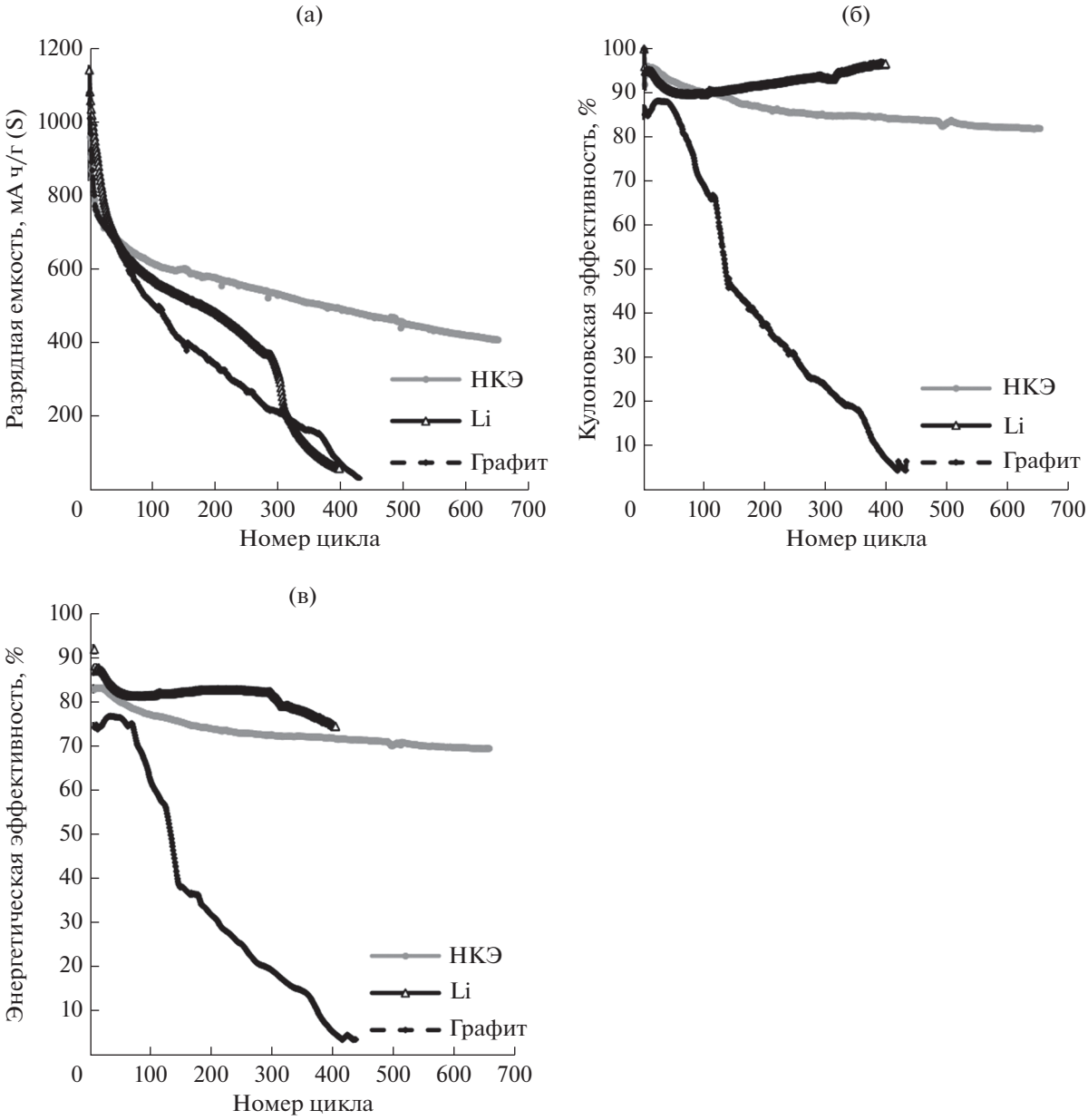


Рис. 4. Изменение разрядной емкости (а), кулоновской (б) и энергетической (в) эффективности циклирования литий-серных ячеек с отрицательными электродами на основе различных активных материалов. Активный материал отрицательных электродов приведен в легенде.

ность циклирования[1] ЛСЯ с отрицательными электродами на основе различных активных материалов значительно различается: длительность циклирования ячеек с металлическими литиевыми электродами составила – 270 циклов, с графитовыми электродами – 300 циклов, с электродами на основе термообработанного нефтяного кокса – около 700 циклов.

[1] В данном случае под длительностью циклирования понимается количество циклов до начала резкого снижения емкости ЛСЯ в процессе циклирования.

На основе анализа форм кривых потери емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования можно заключить, что, поскольку состав и конструкция литий-серных ячеек отличаются только составом и конструкцией отрицательных электродов, пассивация поверхности углеродного каркаса положительных элекродов во всех исследуемых литий-серных ячейках происходит примерно с одинаковой скоростью. Однако деструкция компонентов электролитных систем и образование мелкодисперсных осадков лития на

Таблица 1. Параметры компонентов, принятые при расчетах энергетических характеристик электродных модулей литий-серных ячеек

Параметр	Значение
Положительный электрод	
Содержание, мас. %	
Серы	70
Токопроводящей добавки	10
Связующего	20
Поверхностная емкость, мА ч/см^2	3
Пористость электродного слоя, %	25
Глубина конверсии серы, %	75
Толщина токового коллектора (Al), мкм	16
Масса токового коллектора (Al), г/см^2	0.0042
Сепаратор	
Толщина, мкм	20
Пористость, %	50
Масса, г/см^2	0.0012
Материал	Полипропилен
Электролит	
Количество, мкл/(мА ч (S))	2
Плотность, г/см^3	1.32
Отрицательные электроды	
Толщина литиевой фольги, мкм	60
Содержание, мас. %	
Углерода (активный компонент)	94
Токопроводящей добавки	1
Связующего	5
Поверхностная емкость, мА ч/см^2	3.3
Пористость электродного слоя, %	25
Толщина токового коллектора (Cu), мкм	14
Масса токового коллектора (Cu), г/см^2	0.012

отрицательных электродах осуществляется с существенно различной скоростью, которая уменьшается в следующем ряду – металлический литий > > графит > НКЭ.

На начальных этапах циклирования кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ с отрицательными электродами на основе металлического лития и модифицированного НКЭ составляет 95%, а графита – 85–90% (рис. 4б). По мере циклирования кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ с литиевыми электродами первоначально несколько снижается и затем увеличивается до 98%. Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ с термообработанным нефтяным коксом плавно уменьшается и затем, достигнув 82–84%, стабилизируется. Кулоновская эффективность ЛСЯ с отрицательными электродами на основе графита в процессе зарядно-разрядного циклирования уменьшается.

Эффективность преобразования энергии в ЛСЯ существенно зависит от природы активного материала отрицательных электродов. На начальных циклах она составляет 90% для ячеек с отрицательным литиевыми электродами, 83–85% – с

Таблица 2. Расчетные величины удельной объемной и весовой энергий электродных модулей литий-серных ячеек с отрицательными электродами на основе различных активных материалов

Активный материал отрицательного электрода	Среднее разрядное напряжение, В	Удельная объемная энергия, Вт ч/л	Удельная весовая энергия, Вт ч/кг
Литий	2.1	453	385
Графит	1.9	414	199
НКЭ	1.7	370	178

отрицательными электродами на основе термообработанного нефтяного кокса и 75–80% – с отрицательными графитовыми электродами (рис. 4в). Изменение эффективности преобразования энергии в процессе циклирования в ЛСЯ с отрицательными электродами на основе НКЭ и графита происходит аналогично изменению кулоновской эффективности. Эффективность преобразования энергии в ЛСЯ с литиевыми электродами первоначально уменьшается, затем слабо увеличивается и снова снижается.

Природа активного материала отрицательного электрода и его конструкция оказывают влияние на энергетические характеристики ЛСА. Поскольку удельная энергия аккумуляторов определяется не только весом материалов, необходимых для их работы, но и весом корпуса, сравнение энергетических характеристик различных прототипов аккумуляторов удобнее всего производить на уровне электродных модулей. Нами были рассчитаны удельная весовая и удельная объемная энергия электродных модулей ЛСЯ с отрицательными электродами на основе различных активных материалов. Так как в аккумуляторных ячейках используются двусторонние электроды, мы при расчетах энергетических характеристик электродных модулей толщину и массу токовых коллекторов отрицательного и положительного электродов принимали равной половине измеренных величин. Принятые при расчетах энергетических характеристик параметры компонентов ЛСЯ приведены в табл. 1.

Расчетные величины весовой и объемной удельных энергий электродных модулей ЛСЯ с отрицательными электродами на основе различных активных материалов суммированы в табл. 2. Рассчитанные величины весовой удельной энергии электродных модулей ЛСЯ с отрицательными электродами на основе графита и термообработанного нефтяного кокса сопоставимы с удельной энергией литий-ионных ячеек. Замена углеродных электродов на металлический литиевый электрод существенно увеличивает удельную весовую энергию, но при этом удельная объемная энергия изменяется незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что термообработанный нефтяной кокс может быть успешно использован в качестве активного материала отрицательных электродов литий-серных аккумуляторов. Литий-серные ячейки с отрицательными электродами на основе термообработанного нефтяного кокса обладают бóльшей длительностью циклирования, что объясняется более медленной деструкцией компонентов электролитных систем на отрицательном электроде в процессе их циклирования. Применение в литий-серных аккумуляторах отрицательных электродов на основе нефтяного кокса позволяет существенно увеличить длительность циклирования и снизить их стоимость.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность начальнику отдела физико-химических методов исследования департамента химии и технологий АО “Институт нефтехимпереработки” (г. Уфа) Карчевскому С.Г. и с. н. с. отдела физико-химических методов исследования департамента химии и технологий АО “Институт нефтехимпереработки” (г. Уфа) Халилову Р.Р. за регистрирование КР-спектров углеродных материалов.

Авторы выражают благодарность науч. сотр. лаборатории электрохимии УфИХ УФИЦ РАН, к. х. н. Шеиной Л.В. за регистрацию термограмм углеродных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1 (А.Л. Ива-

нов, В.С. Колосницын) и при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-20115) “Экспериментальные и теоретические исследования механизмов необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах” (Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, Н.В. Чудова).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan, L., Deng, N., Yan, J., Li, Z., Kang, W., and Cheng, B., The recent research status quo and the prospect of electrolytes for lithium sulfur batteries, *Chem. Engineering J.*, 2019, vol. 369, p. 874. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.145
2. Wang, H.C., Cao, X., Liu, W., and Sun, X., Research Progress of the Solid State Lithium-Sulfur Batteries, *Front. Energy Res.*, 2019, no. 112. https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00112
3. Liang, X., Yun, J., Wang, Y., Xiang, H., Sun, Y., Feng, Y., and Yu, Y., A new high-capacity and safe energy storage system: lithium-ion sulfur batteries, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, no. 19140. https://doi.org/10.1039/c9nr05670j
4. Li, F., Liu, Q., Hu, J, Feng, Y., He, P., and Ma, J., Recent advances in cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, no. 15418. https://doi.org/10.1039/c9nr04415a
5. Zeng, P., Han, Y., Duan, Z., Jia, G., Huang, L., and Chen, Y., A stable graphite electrode in superconcentrated LiTFSI-DME/DOL electrolyte and its application in lithium-sulfur full battery, *Mater. Res. Bull.*, 2017, vol. 95, p. 61. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.018
6. Xiong, X., Yan, W., You, C., Zhu, Y., Chen, Y., Fu, L., Zhang, Y., Yu, N., and Wu, Y., Methods to Improve Lithium Metal Anode for Li-S Batteries, *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, article 827. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00827
7. Fu, Y., Su, Y.S., and Manthiram, A., Li_2S-Carbon Sandwiched Electrodes with Superior Performance for Lithium-Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, no. 1300655. https://doi.org/10.1002/aenm.201300655
8. Wu, Y., Momma, T., Yokoshima, T., Nara, H., and Osaka, T., High performance sulfur graphite full cell for next generation sulfur Li-ion battery, *J. Power Sources*, 2018, vol. 388, p. 5. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.051
9. Shi, P., Zhou, X., Wang, Y., Liang, X., Sun, Y., Cheng, S., Chen, C., and Xiang, H., Advanced Lithium Ion Sulfur Battery Based on Spontaneous Electrochemical Exfoliation/Lithiation of Graphite in Nonaqueous Electrolytes, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, no. 5, p. 3798. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00480
10. Karaseva, E. and Kolosnitsyn, V., Lithium sulphide battery and method for producing the same, Patent EP 1867000 B1, date of publication and mention of the grant of the patent: 05.10.2011 Bulletin 2011/40.
11. Liu, J., Nara, H., Yokoshima, T., Momma, T., and Osaka, T., Micro-scale Li_2S–C composite preparation from Li_2SO_4 for cathode of lithium ion battery, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 183, p. 70. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.116
12. Li, Z., Zhang, S., Zhang, C., Ueno, K., Yasuda, T., Tatara, R., Dokko, K., and Watanabe, M., One-pot pyrolysis of lithium sulfate and graphene nanoplatelet aggregates: in situ formed Li_2S/graphene composite for lithium-sulfur batteries, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 14385. https://doi.org/10.1039/c5nr03201f
13. Ye, F., Noh, H., Lee, J., Lee, H., and Kim, H.-T., Li_2S/carbon nanocomposite strips from a low-temperature conversion of Li_2SO_4 as high-performance lithium-sulfur cathodes, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 6617. https://doi.org/10.1039/c8ta00515j
14. Shi, J., Zhang, J., Zhao, Y., Yan, Z., Hart, N., and Guo, J., Synthesis of Li_2S-carbon cathode materials via carbothermic reduction of Li_2SO_4, *Front. Energy Res.*, 2019, vol. 7, no. 53. https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00053
15. Карасева, Е.В., Шеина, Л.В., Колосницын, В.С. Синтез сульфида лития карботермическим восстановлением сульфата лития нефтяным коксом. Журн. прикл. химии, 2020. Т. 93. № 12 (в печати) [Karaseva, E.V., Sheina, L.V., and Kolosnitsyn, V.S., Synthesis of lithium sulfide by carbothermic reduction of lithium sulfate with petroleum coke, *Russ. J. App. Chem.*, 2020, vol. 93, no. 12 (in press)].
16. Wang, C., Cai, W., Li, G., Liu, B., and Li, Z., In-situ synthesis of Li_2S-loaded amphiphilic porous carbon and modification of Li_2S electrode for long life Li_2S battery, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, no. 1, p. 112. https://doi.org/10.1002/celc.201700914
17. Chae, S., Choi, S.-H., Kim, N., Sung, J., and Cho, J., Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2019, vol. 59, no. 1, p. 110. https://doi.org/10.1002/anie.201902085
18. Borah, R., Hughson, F.R., Johnston, J., and Nann, T., On battery materials and methods, *Materials Today Advances*, 2020, vol. 6, no. 100046. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046
19. Buiel, E. and Dahn, J.R., Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, no. 1–2, p. 121. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00198-X

20. Väli, R., Jänes, A., Thomberg, T., and Lust, E., Synthesis and characterization of D-glucose derived nanospheric hard carbon negative electrodes for lithium- and sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 253, p. 536. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.094

21. Sun, H., He, X., Ren, J., Li, J., Jiang, C., and Wan, C., Hard carbon/lithium composite anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 13, p. 4312. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.012

22. Zhang, J., Liu, X., Wang, J., Shi, J., and Shi, Z., Different types of pre-lithiated hard carbon as negative electrode material for lithium-ion capacitors, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 187, p. 134. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.055

23. Kim, J.-H., Kim, J.-S., Lim, Y.-G., Lee, J.-G., and Kim, Y.-J., Effect of carbon types on the electrochemical properties of negative electrodes for Li-ion capacitors, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 23, p. 10490. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.081

24. Gourdin, G., Smith, P.H., Jiang, T., Tran, T.N., and Qu, D., Lithiation of amorphous carbon negative electrode for Li ion capacitor, *J. Electroanalyt. Chem.*, 2013, vol. 688, p. 103. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.029

25. Li, B., Zheng, J., Zhang, H., Jin, L., Yang, D., Lv, H., Shen, C., Shellikeri, A., Zheng, Y., Gong, R., Zheng, J.P., and Zhan, C., Electrode materials, electrolytes, and challenges in nonaqueous lithium-ion capacitors, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, no. 1705670. https://doi.org/10.1002/adma.201705670

26. Кузьмина, Е.В., Дмитриева, Л.Р., Карасева, Е.В., Колосницын, В.С. О возможности применения метода сорбции красителей для определения удельной поверхности углеродных материалов для литий-серных аккумуляторов. *Изв. Уфимского научного центра РАН*. 2020, №2, с. 29. [Kuzmina, E.V., Dmitrieva, L.R., Karaseva, E.V., and Kolosnitsyn, V.S., On the possibility of applying the dye sorption method to determine the specific surface area of carbon materials for lithium-sulfur batteries, *Izvestiya Ufimskogo Nauchnogo Tsentra RAN*, 2020, (in Russian) 2020, no. 2, p. 29.] https://doi.org/10.31040/2222-8349-2020-0-2-29-34]

27. Kuzmina, E., Karaseva, E., Ivanov, A., and Kolosnitsyn, V., On the factors affecting aging and self-discharge of lithium–sulfur cells. Effect of positive electrode composition, *Energy Technol.*, 2019, no. 1900134, https://doi.org/10.1002/ente.201900134

28. Мочалов, С.Э., Антипин, А.В., Нургалиев, А.Р., Колосницын, В.С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек. *Электрохим. энергетика*. 2015. Т. 15. № 1. С. 45. [Mochalov, S.E., Antipin, A.V., Nurgaliev, A.R., and Kolosnitsyn, V.S., Multichannel potentiostat-galvanostat for cycling of batteries and electrochemical cells, *Elektrokhim. energetika* (in Russian), 2015, no. 1(15), p. 45.]

29. Свид. 2019611773 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "ElChemLab, Data Analyzer" / Д. В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 04.02.2019, Реестр программ для ЭВМ. 1 с. [2019611773 RF. ElChemLab, Data Analyzer" / D.V. Kolosnitsyn; UFRC RAS (RU). – published. 07.02.2019.]

30. Колосницын, Д.В., Кузьмина, Е.В., Карасева, Е.В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек. *Электрохим. энергетика*. 2019. Т. 19. № 4. С. 186. [Kolosnitsyn, D.V., Kuzmina E.V., and Karaseva, E.V., Data processing automatization of electrochemical studies of battery cells, *Elektrokhim. energetika* (in Russian), 2019, no. 19(4), p. 186. https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197]

31. Свид. 2019611983 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "ElChemLab, Battery Designer" / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU) – опубл. 07.02.2019, Реестр программ для ЭВМ – 1 с. [2019611983 RF. "ElChemLab, Battery Designer" / D.V. Kolosnitsyn; UFRC RAS (RU) – published. 07.02.2019]

32. Kuzmina, E., Chudova, N., Prosochkina, T., Karaseva, E., and Kolosnitsyn, V., Electrochemical Properties of Petroleum Coke As Active Material of Negative Electrode in Lithium Batteries, *Meeting abstract of 235th ECS Meeting*, 26.05.2019-30.05.2019, Dallas, Texas, Abstract MA2019-01 236 http://ma.ecsdl.org/content/MA2019-01/2/236.abstract?sid=9872a494-ecdb-4c30-91f2-8860f1c27031.

33. Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martinez-Alonso, A., and Tascón, J.M.D., Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon*, 1994, vol. 32, no. 8, p. 1523. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1

34. Тихомиров, С., Кимстач, Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов. *Аналитика*. 2011. Т. 1. № 1. С. 28. [Tikhomirov, S. and Kimstach, T., Spectroscopy of Raman scattering is a promising method for the investigation of carbon nanomaterials, *Analitika* (in Russian), 2011, no. 1(1), p. 28.]

35. Хабибуллина, И.А., Ситников, Н.Н., Казаков, В.А., Сигалаев, С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. № 8. С. 34. [Khabibullina, I.A., Sitnikov, N.N., Kazakov, V.A., and Sigalaev, S.K., Simultaneous thermal analysis and raman spectroscopy as complementary methods of diagnostics of carbon allotropic forms, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2016, no. 59(8), p. 34.]

36. Пантелеева, М.В. Описание спектроскопии комбинационного рассеяния света в разупорядоченной структуре углерода. *Образование и наука в России и за рубежом*. 2018. Т. 42. № 7. С. 130. [Panteleeva, M.V., Description of Raman spectroscopy of light scattering in disordered carbon structure, *Obrasovanie i*

nauka v rossii i za rubezhom (in Russian), 2018, no. 42(7), p. 130.]

37. Kim, J.-H., Kim, J.-S., Lim, Y.-G., Lee, J.-G., and Kim, Y.-J., Effect of carbon types on the electrochemical properties of negative electrodes for Li-ion capacitors, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 10490. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.081

38. Юан, М., Лиу, В., Жу, Ё., Су, Ё. Электрохимические эксплуатационные характеристики литий-ионных конденсаторов с различными типами отрицательных электродов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 662. https://doi.org/10.7868/S042485701402008X [Yuan, M., Liu, W., Zhu, Y., and Xu, Y., Electrochemical Performance of Lithium Ion Capacitors with Different Types of Negative Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 594. https://doi.org/10.1134/S1023193514020074]

39. Дубасова, В.С., Фиалков, А.С., Каневский, Л.С., Михайлова, В.А., Николенко, А.Ф., Пономарева, Т.А., Зайчиков, С.Г., Бавер, А.И., Смирнова, Т.Ю. Зависимости электрохимических характеристик отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора от структурных параметров и поверхностных свойств углеродного материала. *Электрохимия.* 2004. Т. 40. С. 415. [Dubasova, V.S., Fialkov, A.S., Kanevsky, L.S., Mikhailova, V.A., Nikolenko, A.F., Ponomareva, T.A., Zaichikov, S.G., Baver, A.I., and Smirnova, T.Yu., Electrochemical Characteristics of the Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: Effect of Structure and Surface Properties of the Carbon Material, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 369. https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000023926.93541.1a]

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 3, с. 142–151

УДК 544.653

МЕТОДОЛОГИЯ НАХОЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ ДАННЫХ СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИИ И ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

© 2021 г. О. И. Истакова[a], *, Д. В. Конев[a], **, О. А. Гончарова[a], Т. О. Медведева[b], Ш. Х. Девильер[c], М. А. Воротынцев[a, c, d], ***

[a] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[b] *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
[c] *ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, France*
[d] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
**e-mail: oistakova@gmail.com*
***e-mail: dkfrvzh@gmail.com*
****e-mail: mivo2010@yandex.com*

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.
После доработки 18.08.2020 г.
Принята к публикации 31.08.2020 г.

Предложена методология нахождения основных параметров процесса осаждения сопряженного полимера на поверхности электрода методом электроокисления мономера (выход по току этого процесса, пропущенный заряд на одну окисленную мономерную молекулу, число мономерных звеньев внутри осажденной пленки, среднее число валентных связей на одну мономерную единицу внутри пленки) и процесса разряжения полученной пленки (средняя степень заряжения мономерного звена при потенциале полимеризации, степень участия растворителя в ходе изменения редокс-состояния полимера) на основании комбинации экспериментальных данных, полученных *in situ* методами спектроэлектрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (EQCM). Продемонстрирована применимость предложенного подхода к изучению пленок полипорфина магния, получаемого окислением незамещенного порфина магния на инертном электроде в ацетонитрильном растворе при низком потенциале.

Ключевые слова: электрополимеризация, редокс-эквивалент, выход по току, сопряженный полимер, полимер-модифицированные электроды, порфин магния

DOI: 10.31857/S0424857021030038

ВВЕДЕНИЕ

Электроактивные полимерные материалы и модифицирующие покрытия на их основе являются объектом изучения многих научных групп ввиду их востребованности в сенсорике, электрокатализе, при создании химических источников тока, фотоэлектрических преобразователей, OLED и других устройств. На фоне стремительно растущего числа электроактивных материалов и композитов на их основе растет и число методов, применяемых для исследования их характеристик. Одним из таких методов является метод электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (**EQCM**). Данный метод применялся для исследования процессов образования и заряда–разряда модифицирующих электродных покрытий из таких полимеров, как полипиррол [1–6], политиофен [7], полианилин [8], полианилин, синтезированный в условиях катодного восстановления кислорода [9], поли-(о-метоксианилин) [10], поли(о-толуидин) [11], полифенилен [12], 3,4-полиэтилендиокситиофен [13–16], поли-3-октилтиофен [17], а также из металло- (металлоксид-) полимерных нанокомпозитов [18–24]. Метод нашел применение также для исследования процессов адсорбции и десорбции различных газов и ионов на поверхности электродов различной природы [25–27].

В настоящей работе предлагается подход к определению как параметров процесса электрополимеризации (проходящего в ходе электроокисления соответствующего мономера), так и характеристик его продукта – пленки сопряженного полимера – посредством комбинирования

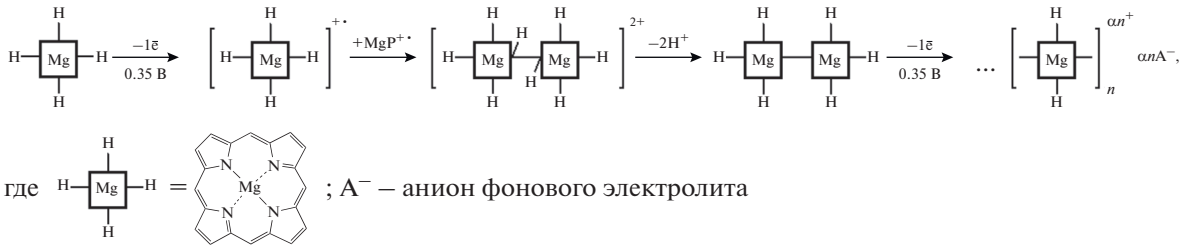


Рис. 1. Схема образования полимера в процессе электрополимеризации порфина магния.

данных, которые можно получить in situ методами EQCM и ранее предложенной нами спектроэлектрохимии в УФ-видимом диапазоне [28]. А именно, для электроокисления соответствующего мономера речь идет об установлении таких параметров, как выход по току процесса образования сопряженного полимера на поверхности электрода, пропущенный заряд на одну окисленную молекулу мономера, суммарное число мономерных звеньев внутри осажденной пленки, а также среднее число валентных связей на одну мономерную единицу в составе полимерной пленки, т.е. число связей между типичной мономерной единицей и ее соседями внутри полимерной цепи. Микрогравиметрией процесса разряжения полученной пленки полимера предлагается установить такие ключевые параметры макромолекул в ее составе, как средняя степень заряжения мономерного звена при потенциале полимеризации (предполагается, что пленка получена осаждением при потенциостатическом режиме) и степень участия растворителя в ионном обмене, сопровождающем изменение редокс-состояния полимера.

Эта информация может быть извлечена из сопоставления количества электричества, затраченного на окисление одной молекулы мономера, с одновременным изменением массы электрода за счет образующегося на нем полимерного покрытия – в предположении о наличии однозначной стехиометрической связи между ними, характерной для большинства процессов окислительной полимеризации. Одновременное измерение пропущенного заряда и массы методом EQCM также позволяет получить информацию о характере обмена полимерной пленки ионами и растворителем в ходе изменения ее редокс-состояния при последующем разряжении.

В качестве иллюстрации эффективности предлагаемой методологии она применена для интерпретации предварительных экспериментальных данных для пленок полипорфина магния типа I (**pMgP-I**), образующихся при электроокислении порфина магния (**MgP**) при низких потенциалах [29]. pMgP-I представляет собой гомополимер с оригинальными оптическими и электрическими свойствами [29]. На его основе могут быть получены и другие поли(металло)порфины [30–35]. Поэтому углубленное изучение механизма синтеза исходной пленки pMgP-I приобретает особую значимость, так как именно этот этап во многом определяет характеристики всех получаемых поли(металло)порфинов на его основе.

Ранее с использованием данных *ex situ* ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии растворимой части полимерной пленки pMgP-I была высказана гипотеза [29], что процесс электроокисления MgP при низком потенциале протекает с образованием полимерной структуры с одинарными мезо–мезо связями между порфиновыми блоками (рис. 1).

В дальнейшем материальный и зарядовый баланс процесса электрополимеризации MgP исследовался экспериментально спектроэлектрохимическим методом, который был применен для нахождения связи между пропущенным окислительным зарядом и концентрацией мономера в растворе в этот момент времени [28], что позволяет найти количество уже окисленного мономера. Нетривиальность метода связана с наложением полос поглощения мономера и растворимых продуктов его окисления. Было найдено, что соотношение между пропущенным зарядом и количеством окисленного мономера (в тот же момент времени) представляет линейную зависимость, наклон которой позволяет определить число электронов, истраченных (в среднем) на окисление одной молекулы мономера: $n_e \approx 2.5$.

Отметим, что спектроэлектрохимический метод может быть использован также для изучения свойств осажденных пленок электроактивного полимера путем измерения спектров пленки при различных потенциалах в УФ-видимом диапазоне.

Ввиду того, что пропускаемый через электрополимеризационную среду ток затрачивается не только на формирование полимерной пленки, но и на ряд побочных процессов (прежде всего, образование растворимых олигомеров, а также полимерных частиц в растворе и на дне ячейки), количественная оценка среднего числа связей между мономерными звеньями в полипорфиновой цепи и остальных параметров как процесса окисления мономера, так и получающейся полимер-

ной пленки нуждается в уточнении на основе предложенной в настоящей работе методологии. Предлагаемые ниже балансовые соотношения связывают убыль количества мономера в растворе (по данным измерения спектров полимеризационной среды – раствора мономера – в ходе полимеризации), прирост массы электрода при окислении мономера за счет образования полимерной пленки на его поверхности и ее снижение при последующем разряжении полимера до "нейтрального" состояния (по данным EQCM) и величины зарядов, протекающих через электрод на обоих этапах.

МЕТОДОЛОГИЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРА И РЕДОКС-ОТКЛИКА ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ

Рассмотрим мономер M, в молекуле которого неявно предполагается наличие нескольких атомов водорода в периферийных положениях. Брутто-реакция электрополимеризации этого мономера в растворе, содержащем анион фонового электролита A^- и нуклеофильный компонент Nu, выполняющий роль акцептора протонов, в расчете на одну молекулу мономера может быть записана в следующем виде:

$$\mathrm{M} + a\mathrm{Nu} + b\mathrm{A}^- - n_\mathrm{e}\bar{\mathrm{e}} \rightarrow f\left[\frac{1}{n}\mathrm{M}'_n\right]^{\alpha+}\alpha\mathrm{A}^- + (1-f)\left[\frac{1}{m}\mathrm{M}'_m\right]^{\beta+}\beta\mathrm{A}^- + a\left(\mathrm{NuH}^+\mathrm{A}^-\right). \quad (1)$$

Уравнение реакции (1) учитывает, что перенос ***в среднем*** n_e электронов от одной молекулы мономера во внешнюю цепь (с пропусканием через нее суммарного заряда Q_tot) приводит к образованию полимерного продукта двух типов: пленки на поверхности электрода, имеющей мономерные звенья с составом $\left[\frac{1}{n}\mathrm{M}'_n\right]^{\alpha+}\alpha\mathrm{A}^-$, и некоторого количества растворимых олигомерных молекул/ионов, либо полимерных глобул с составом $\left[\frac{1}{m}\mathrm{M}'_m\right]^{\beta+}\beta\mathrm{A}^-$, которые утратили контакт с электродом и являются в этом смысле побочным продуктом. Макромолекулам, образующим пленку и побочный продукт в растворе, соответствуют степени полимеризации n и m. Соотношение между количеством мономера, израсходованным на формирование целевого и побочного продуктов, отражается коэффициентом $f \leq 1$, определяемым как отношение числа мономерных единиц, включенных в пленку на поверхности электрода (N_F), к общему количеству окисленных молекул мономера, N_tot: $N_\mathrm{F} = fN_\mathrm{tot}$. Стехиометрические коэффициенты a и b в левой части схемы полимеризации (1) определяют количества участвующих в окислительной полимеризации акцепторов протона и анионов фонового электролита в расчете на одну молекулу мономера. При проведении процесса (1) в потенциостатических условиях формирующиеся макромолекулы и олигомеры приобретают от электрода дополнительный заряд (переходя в частично окисленное состояние), что автоматически приводит к его компенсации зарядом противоионов A^-. Для мономерных звеньев внутри пленки на поверхности электрода его величина (α) отвечает равновесному редокс-заряду при потенциале полимеризации. В то же время для побочных (олигомерных и полимерных) продуктов этот заряд мономерной единицы (β) в общем случае зависит от величины наложенного потенциала, наличия электрического контакта с электродом, присутствия деполяризатора в растворе и свойств самого полимера, т.е. может отличаться от α.

Метод *in situ* спектрофотометрического анализа состава электролита [28] позволяет определять в любой момент времени процесса электроосаждения (рис. 1) как число окисленных молекул мономера N_tot, так и пропущенный заряд Q_tot, которые, согласно уравнению (1), связаны соотношением: $Q_\mathrm{tot} = n_\mathrm{e}F\,N_\mathrm{tot}$, где F – постоянная Фарадея.

Часть пропущенного заряда Q_tot, израсходованную на образование пленки полимера, обозначим Q_F. Она связана с количеством связей k, которые мономерное звено образует с соседними в составе полимерной пленки, уравнением:

$$\mathrm{M} + k\mathrm{Nu} + n_\mathrm{F}\mathrm{A}^- - n_\mathrm{F}\bar{e} \rightarrow \left[\frac{1}{n}\mathrm{M}'_n\right]^{\alpha+}\alpha\mathrm{A}^- + k\left(\mathrm{NuH}^+\mathrm{A}^-\right), \quad (2)$$

где $n_\mathrm{F} = k + \alpha$ – количество электронов, принимающих участие в реакции образования полимера и его последующем заряжении в расчете на одно мономерное звено в составе пленки на поверхности электрода. Таким образом, для превращения N_F молекул мономера в полимерную пленку будет затрачен заряд $Q_\mathrm{F} = n_\mathrm{F}FN_\mathrm{F}$. Аналогично, для не включенных в пленку мономерных звеньев (оставшихся в растворе в составе растворимых олигомеров и полимерных глобул), на образование которых израсходован заряд Q_Sol, можно записать:

$$\mathrm{M} + k\mathrm{Nu} + n_\mathrm{Sol}\mathrm{A}^- - n_\mathrm{Sol}\bar{\mathrm{e}} \rightarrow \left[\frac{1}{m}\mathrm{M}'_m\right]^{\beta+}\beta\mathrm{A}^- + k\left(\mathrm{NuH}^+\mathrm{A}^-\right), \quad (3)$$

где $n_\mathrm{Sol} = k + \beta$.

Рассматривая брутто процесс (1) как сумму реакций (2) и (3) со вкладами f и $1 - f$ соответственно, получим следующую связь между введенной

величиной k и количеством электронов, расходуемым на единицу мономера при его окислении:

$$n_e = f(k+\alpha) + (1-f)(k+\beta). \quad (4)$$

При этом из выполнения зарядового и материального баланса следует, что $a = k$ и $b = n_e$.

С учетом принятых допущений и обозначений для практически важной величины – интегрального выхода по току процесса образования полимера на поверхности электрода – получим следующее выражение:

$$f_C = \frac{Q_F}{Q_{tot}} = \frac{N_F(k+\alpha)F}{Q_{tot}} = \frac{f(k+\alpha)}{f(k+\alpha)+(1-f)(k+\beta)}. \quad (5)$$

При этом масса полимера m_F, сформировавшего при потенциале полимеризации на поверхности электрода пленку из N_F мономерных звеньев состава $\left[\frac{1}{n}M'_n\right]^{\alpha+}\alpha A^-$, будет определяться соотношением:

$$m_F = N_F(M_0 - kM_H + \alpha M_A + x_0 M_{AN}), \quad (6)$$

где M_0, M_H и M_{AN} – молярные массы мономера, атома водорода и молекулы растворителя (ацетонитрила) соответственно. При составлении (6) предполагается, что положительный заряд мономерных звеньев полимера (α) компенсируется полностью зарядом входящих внутрь пленки противоионов (анионов A^-). Также учтено, что в свежеобразованную пленку может включаться растворитель (x_0 молекул растворителя на одно мономерное звено при потенциале полимеризации).

Принятое предположение о чисто анионном характере компенсации изменения редокс-заряда пленки выполняется для подавляющего большинства тонких пленок сопряженных полимеров в контакте с растворами неорганических анионов малого размера. Переход к смешанному (катионно-анионному) и даже чисто катионному механизму происходит для сравнительно толстых пленок [36, 37], а также при замедленности анионного обмена между пленкой и раствором [38], ограниченности максимальной концентрации внутри пленки для анионов большого размера [39] и при образовании ассоциатов анионов с полимерной матрицей [38, 40]. Предлагаемый в данной работе подход неприменим также для композитных пленок, составленных из слоев с различными (p- или n) типами ионного обмена. Становятся неприменимыми и подходы к описанию обмена растворителем между пленкой и раствором.

После того, как процесс образования пленки на поверхности электрода закончен (прекращено пропускание тока через ячейку), сформированная на электроде заряженная пленка может быть разряжена путем пропускания заряда – Q_R, характеризующего изменение редокс-заряда полимерной цепи от его величины при потенциале электрополимеризации до нуля при ее нейтральном (незаряженном) состоянии. Связь редокс-заряда Q_R со степенью заряжения полимерной цепи α при потенциале полимеризации может быть найдена на основе уравнения процесса разряда пленки:

$$\left[\frac{1}{n}M'_n\right]^{\alpha+}\alpha A^- + \alpha\bar{e} \rightarrow \left[\frac{1}{n}M'_n\right] + \alpha A^-, \quad (7)$$

где предполагается, что сохранение электронейтральности обеспечивается только потоком анионов из пленки в объем электролита.

Будем считать, что перенос каждого аниона между пленкой и раствором сопровождается параллельным переносом x молекул растворителя. Тогда уменьшение редокс-заряда пленки (на Q_R) и ее массы (на m_R) описывается уравнениями:

$$Q_R = N_F \alpha F, \quad (8)$$

$$m_R = \alpha N_F (M_A + xM_{AN}). \quad (9)$$

Заметим, что если перенос растворителя происходит ***в ту же сторону, что и противоионов*** (т.е., из пленки в раствор для процесса (7), например, ***из-за наличия у иона A^- сольватной оболочки внутри пленки***), то величина x будет положительной. Напротив, если ионы A^- и растворитель обмениваются в ***противоположных*** направлениях (т.е., растворитель ***входит в пленку*** для процесса (7), например, из-за необходимости заполнить пустоты внутри жесткой полимерной матрицы, образующиеся при выходе оттуда анионов), то $x < 0$.

При проведении экспериментов по электроосаждению полимерной пленки и изменению ее редокс-заряда (см. ниже), комбинирующих метод EQCM и спектроэлектрохимический анализ убыли мономера в растворе, могут быть измерены следующие введенные выше величины: Q_{tot}, N_{tot}, $n_e = Q_{tot}/FN_{tot}$, m_F, а также Q_R и m_R. С использованием результатов их измерений можно провести вычисление величин основных параметров указанных процессов: количества связей мономерного звена с соседними (k), доли окисленных молекул мономера, включенных в полимерную пленку на поверхности электрода (f), выхода по току процесса полимеризации (f_C), степени заряжения звеньев полимера внутри пленки на поверхности электрода в ходе электрополимеризационного процесса (α), а также направление переноса растворителя во время изменения редокс-заряда пленки и его стехиометрию по отношению к переносу противоионов (знак и величина x).

Их расчет может быть проведен следующим образом.

Количество мономерных звеньев N_F, образовавших пленку на поверхности электрода, может

быть извлечено из микрогравиметрических данных, снятых в ходе получения и последующего разряжения полимерной пленки, с использованием уравнений (6) и (9):

$$N_F = \frac{m_F - m_R}{M_M - kM_H + (x_0 - \alpha x) M_{AN}}. \quad (10)$$

Учитывая связь N_F с величиной Q_{tot} (5) и Q_R (8), а также используя приближение $M_0 - kM_H \approx M_0$, получим следующие соотношения:

$$\alpha = \frac{Q_R (M_0 + (x_0 - \alpha x) M_{AN})}{(m_F - m_R)F}, \quad (11)$$

$$f_C = \frac{(m_F - m_R)(k + \alpha)F}{(M_0 + (x_0 - \alpha x) M_{AN}) Q_{tot}}, \quad (12)$$

$$k = n_e - \alpha f - (1 - f)\beta, \quad (13)$$

$$f = \frac{f_C (k + \beta)}{k + \alpha + f_C (\beta - \alpha)}. \quad (14)$$

Входящая в (10)–(12) величина x рассчитывается на основании отношения m_R/Q_R, экспериментально определяемого из EQCM-анализа разряжения пленки. Из (8) и (9) следует, что:

$$x = \frac{F m_R / Q_R - M_A}{M_{AN}}. \quad (15)$$

Без проведения дополнительных экспериментальных оценок входящих в (11)–(14) величин x_0 и β применение полученных соотношений для практических расчетов невозможно. Однако для мономеров без объемных боковых заместителей, подвергаемых полимеризации в мягких условиях (т.е., в ситуации, благоприятствующей образованию плотной упаковки формирующихся макромолекул в глобулы, а глобул в пленку) с достаточной точностью можно считать количество включенного в пленку (в конце процесса ее осаждения) растворителя пренебрежимо малым ($x_0 \approx 0$). Это допущение позволяет рассчитать степень заряжения α и выход по току f_C, пользуясь упрощенными формулами

$$\alpha = \frac{Q_R M_0}{(m_F - m_R)F + Q_R x M_{AN}}, \quad f_C = \frac{(m_F - m_R)(k + \alpha)F}{(M_0 - \alpha x M_{AN}) Q_{tot}}. \quad (16)$$

Выражения (13) и (14) содержат не поддающуюся прямому измерению в EQCM-эксперименте степень заряжения олигомерных и полимерных молекул, утративших контакт с электродом. Однако поскольку можно ожидать, что β лежит в пределах $0 \le \beta \le \alpha$, оценки величины k сверху и снизу легко получить, полагая $\beta = 0$ и $\beta = \alpha$, соответственно:

$$k_{max} = n_e \left(1 - \frac{Q_R}{Q_{tot}}\right), \quad f_C = \frac{F(m_F - m_R)}{(M_0 - \alpha x M_{AN}) Q_{tot}} \times (\alpha + k_{max}), \quad f = \frac{k_{max} f_C}{\alpha (k_{max} - f_C) + k_{max}}; \quad (17)$$

$$k_{min} = n_e - \alpha, \quad f_C = f = \frac{(m_F - m_R) n_e F}{(M_0 - \alpha x M_{AN}) Q_{tot}}.$$

ИЛЛЮСТРАЦИЯ ПОДХОДА: ПЛЕНКИ ПОЛИПОРФИНА МАГНИЯ ТИПА I

Для проверки “работоспособности” предложенного подхода указанные выше спектроэлектрохимические и EQCM-эксперименты были проведены для процесса окислительной полимеризации порфина магния MgP в потенциостатических условиях при низком потенциале (рис. 1) и для изучения редокс-отклика получающихся в таких условиях пленок полипорфина магния типа I (pMgP-I).

Процесс электрополимеризации был исследован спектроэлектрохимически посредством регистрации эволюции спектра поглощения раствора мономера в ходе его окислительного электролиза, приводящего к образованию как полимерной пленки на поверхности электрода, так и других продуктов окисления [28], что позволило определить среднее число электронов, проходящих по цепи при окислении одной молекулы мономера по формуле $n_e = Q_{tot}/FN_{tot}$. Этот же процесс был изучен методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, реализованном непосредственно в процессе роста пленки в растворе мономера при наложении соответствующего потенциала.

Калибровка микровесов с помощью осаждения слоя серебра из ацетонитрильного раствора его нитрата дала величину 7.10 ± 0.15 нг/Гц, которая в дальнейшем использовалась для обработки результатов микровзвешивания пленки полимера. Электроосаждение полипорфина магния проводили из ацетонитрильного раствора мономера MgP концентрации 0.42 мМ. Для приготовления раствора использовали ацетонитрил (**АН**, Fisher Chemical, HPLC gradient grade), осушенный молекулярными ситами 4 Å. Полимеризационная среда содержала также фоновый электролит – гексафторфосфат тетрабутиламмония (**$TBAPF_6$**, Fluka, >99%) концентрации 0.1 М и протон-акцепторную добавку 2,6-диметилпиридин (**лутидин**, Sigma Aldrich, 99%) концентрации 1.5 мМ. $TBAPF_6$ перед экспериментом выдерживался в сушильном шкафу при 80°C в течение суток. Полипорфин магния получали в результате потенциостатического электро-

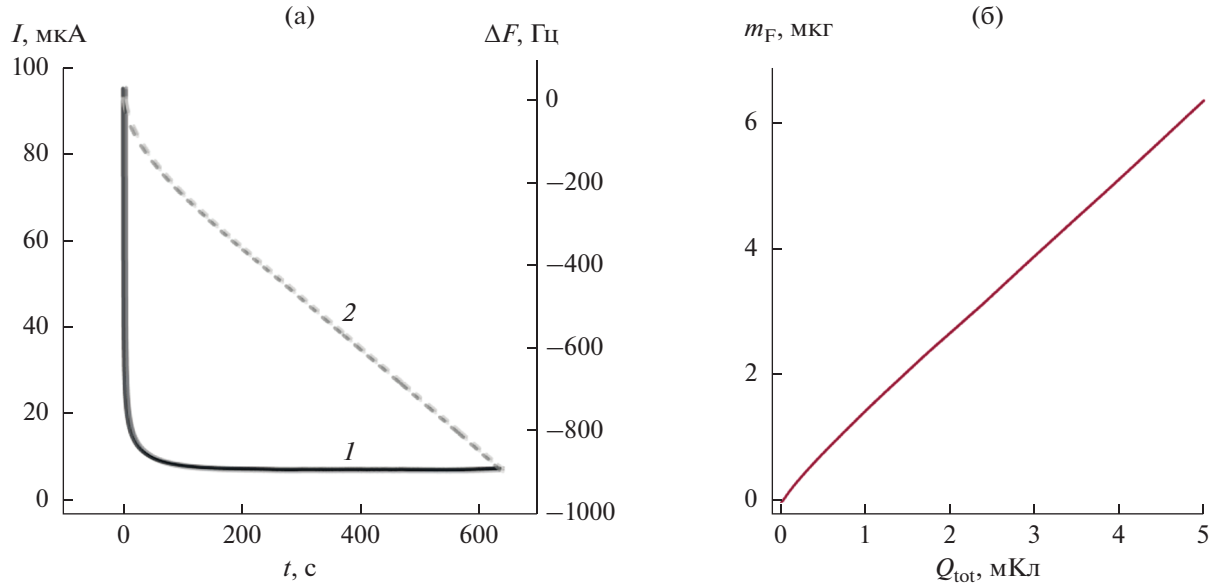


Рис. 2. (а) Хроноамперограмма процесса электрополимеризации порфина магния из ацетонитрильного раствора, содержащего MgP концентрации 0.42 мМ, лутидин концентрации 1.5 мМ, $TBAPF_6$ концентрации 0.1 М при потенциале 0.35 В (*1*) и отвечающее данному процессу изменение резонансной частоты (*2*). (б) Зависимость массы полимерного продукта на поверхности электрода m_F от величины пропущенного заряда (результат интегрирования хроноамперограмм рис. 2а).

окисления порфина магния по методике [41] при потенциале 0.35 В.

На рис. 2а приведена хроноамперограмма и отвечающее ей изменение заряда в процессе роста пленки pMgP-I при поляризации рабочего электрода в потенциостатическом режиме в ацетонитрильном растворе мономера, содержащем фоновый электролит и добавку акцептора протонов. После начального спада тока, обусловленного обеднением приэлектродного слоя мономером в результате протекания процесса (1), хроноамперограмма демонстрирует продолжительный стационарный участок. Из рис. 2б следует, что масса пропорционально увеличивается с ростом количества пропущенного заряда, что говорит о постоянстве выхода по току изучаемого процесса.

После пропускания через электрод заряда Q_{tot} = 5 мКл при постоянном потенциале 0.35 В масса пленки достигла величины m_F = 6.38 мкг. Затем потенциостатический режим сменялся этапом линейной развертки потенциала в отрицательном направлении со скоростью 0.05 В/с. В качестве нижнего предела развертки было выбрано значение –0.3 В, которому отвечает полипорфин магния в разряженном состоянии [29]. Заряд Q_R извлекаемый на этом этапе из пленки, а также сопровождающее процесс разряжения изменение массы m_R представлены на рис. 3а. Отметим, что потеря массы полимерного продукта полностью прекращается при отрицательных потенциалах. Аналогичным образом ведет себя кривая Q–E. Медленное изменение заряда при развертке потенциала в интервале от 0 до –0.3 В, по всей видимости, обусловлено процессами заряжения двойного электрического слоя и/или разрядом на границе полимер/электролит накопившихся в приэлектродном слое электролита промежуточных продуктов полимеризации.

Наклон зависимости изменение массы–количество электронов $n_R = Q_R/F$, пропущенных на этапе разряжения полимера, составляет ~72 г/моль. Подставляя в уравнение (15) значения 145 и 41 г/моль (молярные массы аниона PF_6^- и ацетонитрила соответственно), находим, что x = –1.8. Заметим, что величина x является ***отрицательной***, т.е. выход анионов из пленки при ее разряде сопровождается ***входом молекул растворителя*** (ацетонитрила) в пленку.

Подобный эффект (меньшая величина наклона EQCM-графика по сравнению с массой обмениваемого иона) наблюдался раньше, например, для полипиррола в растворе пропиленкарбоната [42] или поли(титаноцен-пропил-пиррола) [43]. Он был объяснен [40, 43] тем, что при проведении процесса полимеризации в условиях, когда образуется компактная пленка с жесткой морфологией, вход противоионов в ходе процесса заряжения пленки приводит из-за ограниченности свободного пространства внутри полимерной матрицы к удалению соответствующего объема молекул растворителя.

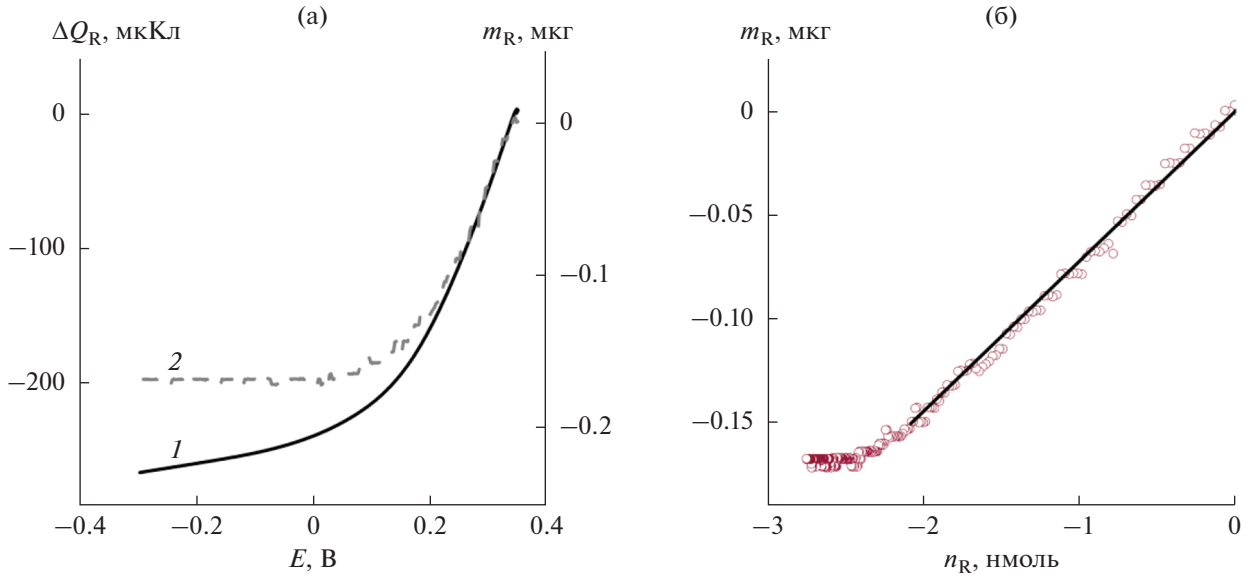


Рис. 3. (а) Зависимость прошедшего через электрод редокс-заряда пленки (*1*) и изменение ее массы (*2*) при развертке потенциала от 0.35 В до –0.3 В со скоростью 0.05 В/с на этапе, следующем сразу за потенциостатическим осаждением (рис. 2а) в электролите, содержащем MgP концентрации 0.42 мМ, лутидин концентрации 1.5 мМ, $TBAPF_6$ концентрации 0.1 М, АН. (б) Результаты рис. 3а, перестроенные в координатах изменение массы – количество моль редокс-электронов $n_R = Q_R/F$. Точки – изменение массы, отвечающее кривой *2*, линия – результат линейной аппроксимации, наклон 72.3 г/моль.

Из зависимостей, представленных на рис. 2 и рис. 3, были получены значения для m_F, m_R, Q_R, позволившие рассчитать α, f_C, k_{min} и k_{max} по выражениям (16) и (17), результаты обработки измерений представлены в табл. 1. Входящая в соотношения величина $n_e = 2.5$ была получена из данных спектроэлектрохимических измерений в электролитах того же состава [28].

Проведенные расчеты показывают, что процесс электрополимеризации протекает с достаточно высоким выходом по току (около 90%). Степень заряжения полимерной цепи при потенциале электроосаждения (0.35 В) составляет 0.16, что существенно ниже значений этого параметра для сопряженных полимеров пиррольного ряда [44]. Это обстоятельство обусловлено сочетанием нескольких факторов:

– наличием в молекуле мономера развитой системы сопряженных связей, включающей 4 пиррольных цикла, что резко понижает потенциал окисления мономера по сравнению с пирролом;

– по этой же причине образование полимерных связей между мономерными звеньями практически не меняет величину потенциала окисления;

– особенностями электронного строения порфина магния, благодаря которым потенциал его окисления наиболее низок в ряду металлопорфинов;

– необходимостью проводить процесс полимеризации при максимально низком потенциале (0.35 В), поскольку уже при потенциале 0.4 В начинает происходить процесс ***окисления полимера pMgP-I*** – с образованием дополнительных ва-

Таблица 1. Результаты расчета характеристик процесса электрополимеризации порфина магния в растворе мономера концентрации 0.42 мМ при пропускании заряда 5 мКл

Результаты измерений					Расчетные величины				
n_e	Q_{tot}, мКл	Q_R, мКл	m_F, мкг	m_R, мкг	α	$\beta = 0$		$\beta = \alpha$	
						f_C	k_{max}	f_C	k_{min}
2.5	5.0	0.27	6.4	0.17	0.16	0.87	2.4	0.86	2.3

лентных связей между соседними звеньями в β-положениях (полипорфин магния типа II).

Полученные значения k свидетельствуют о том, что на 10 мономерных единиц, связанных в макромолекулу одинарными ковалентными связями, приходится от трех до четырех меж- или внутримолекулярных сшивок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-01303 мол_а). Часть работ выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, тема 0089-2019-0007) с использованием ресурсов Центра компетенций национальной технологической инициативы при ИПХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weidlich, C., Mangold, K.M., and Jüttner, K., EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, nos. 7–8, p. 1547.
2. Xie, Q., Kuwabata, S., and Yoneyama, H., EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 420, nos. 1–2, p. 219.
3. Syritski, V., Öpik, A., and Forsen, O., Ion transport investigations of polypyrroles doped with different anions by EQCM and CER techniques, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 10, p. 1409.
4. Bruckenstein, S., Brzezinska, K., and Hillman, A.R., EQCM studies of polypyrrole films. 1. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically permselective conditions, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, nos. 22–23, p. 3801.
5. Mirmohseni, A., Milani, M., and Hassanzadeh, V., Ion exchange properties of polypyrrole studied by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), *Polym. Int.*, 1999, vol. 48, no. 9, p. 873.
6. Bruckenstein, S., Brzezinska, K., and Hillman, A.R., EQCM studies of polypyrrole films. Part 2. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically non-permselective conditions, *PCCP*, 2000, vol. 2, no. 6, p. 1221.
7. Borjas, R. and Buttry, D.A., EQCM studies of film growth, redox cycling, and charge trapping of *n*-doped and p-doped poly (thiophene), *Chem. Mater.*, 1991, vol. 3, no. 5, p. 872.
8. Keita, B., Mahmoud, A., and Nadjo, L., EQCM monitoring of charge transport processes in polyaniline films doped with 12-silicomolybdic heteropolyanion, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 386, nos. 1–2, p. 245.
9. Жужельский, Д.В., Крылова, В.А., Иванов, В.Д., Малев, В.В. Механизм электрохимических реакций пленок полианилина, сформированных в условиях катодного восстановления кислорода. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 154. [Zhuzhel'skii, D.V., Krylova, V.A., Ivanov, V.D., and Malev, V.V., Mechanism of electrochemical reactions of polyaniline films formed under the conditions of cathodic oxygen reduction, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 145.]
10. Widera, J., Skompska, M., and Jackowska, K., The influence of anions on formation, electroactivity, stability and morphology of poly (o-methoxyaniline) films–EQCM studies, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, nos. 26–27, p. 4125.
11. Henderson, M.J., Hillman, A.R., and Vieil, E., A combined electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and probe beam deflection (PBD) study of a poly (o-toluidine) modified electrode in perchloric acid solution, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 454, nos. 1–2, p. 1.
12. Schneider, O., Bund, A., Ispas, A., Borissenko, N., Zein El Abedin, S., and Endres, F., An EQCM study of the electropolymerization of benzene in an ionic liquid and ion exchange characteristics of the resulting polymer film, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 15, p. 7159.
13. Efimov, I., Winkels, S., and Schultze, J.W., EQCM study of electropolymerization and redox cycling of 3, 4-polyethylenedioxythiophene, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 499, no. 1, p. 169.
14. Малев, В.В., Кондратьев, В.В., Тимонов, А.М. *Полимермодифицированные электроды*. Санкт-Петербург: Нестор-История, 2012. С. 201–206. [Malev, V.V., Kondratiev, V.V., and Timonov, A.M., *Polymer modified electrodes* (in Russian), Saint Petersburg: Nestor-History, 2012. p. 201–206.]
15. Елисеева, С.Н., Бабкова, Т.А., Кондратьев, В.В. Массоперенос ионов и растворителя при протекании редокс-процессов в пленках поли-3,4-этилендиокситиофена. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 161. [Eliseeva, S.N., Babkova, T.A., and Kondratiev, V.V., Mass tranfer of ions and solvent at redox processes in poly-3,4-ethylenedioxythiophene films, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 152.]
16. Kondratiev, V.V., Levin, O.V., and Malev, V.V., *Charge transfer and electrochemical reactions at electrodes modified with pristine and metal-containing films of conducting polymers, in Advances in Conducting Polymers Research, Michaelson, L.*, Ed, N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2014, p. 79.
17. Курдакова, В.В., Антонов, Н.Г., Малев, В.В., Кондратьев, В.В. Исследование процессов транспорта ионного заряда и растворителя в пленках поли-3-октилтиофена с помощью электрохимических кварцевых микровесов. *Электрохимия*. 2006. Т. 4. С. 347. [Kurdakova, V.V., Antonov, N.G., Malev, V.V., and Kondrat'ev, V.V., Transport of ionic charge and solvent in poly (3-octylthiophene) films: An electrochemical quartz crystal microbalance study, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 299.]

18. Kondratiev, V.V., Pogulaichenko, N.A., Hui, S., Tolstopjatova, E.G., and Malev, V.V., Electroless deposition of gold into poly-3,4-ethylenedioxythiophene films and their characterization performed in chloride-containing solutions, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, no. 3, p. 1291.
19. Kondratiev, V.V., Babkova, T.A., and Tolstopjatova, E.G., PEDOT-supported Pd nanoparticles as a catalyst for hydrazine oxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, no. 6, p. 1621.
20. Кондратьев, В.В., Бабкова, Т.А., Елисеева, С.Н. Структура и электрохимические свойства композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями металлического палладия. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 226. [Kondratiev, V.V., Babkova, T.A., and Eliseeva, S.N., Structure and electrochemical properties of composite films based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with metallic palladium inclusions, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 205.]
21. Толстопятова, Е.Г., Погуляйченко, Н.А., Кондратьев, В.В. Синтез и электрохимические свойства композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями частиц серебра. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 570. [Tolstopyatova, E.G., Pogulyaichenko, N.A., and Kondratiev, V.V., Synthesis and electrochemical properties of composite films based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with inclusions of silver particles, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 510.]
22. Zhuzhelskii, D.V., Tolstopjatova, E.G., Volkov, A.I., Eliseeva, S.N., and Kondratiev, V.V., Microgravimetric study of electrochemical properties of PEDOT/WO_3 composite films in diluted sulfuric acid, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 12, p. 3275.
23. Nizhegorodova, A.O., Eliseeva, S.N., Tolstopjatova, E.G., Láng, G.G., Zalka, D., Ujvári, M., and Kondratiev, V.V., EQCM study of redox properties of PEDOT/MnO_2 composite films in aqueous electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, no. 8, p. 2357.
24. Кондратьев, В.В., Малев, В.В., Елисеева, С.Н. Композитные электродные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наноструктур металлов. *Успехи химии*. 2016. Т. 85. С. 14. [Kondratiev, V.V., Malev, V.V., and Eliseeva, S.N., Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, p. 14.]
25. Jusys, Z., Massong, H., and Baltruschat, H., A New Approach for Simultaneous DEMS and EQCM: Electro-oxidation of Adsorbed CO on Pt and Pt–Ru, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 3, p. 1093.
26. Lyon, L.A. and Hupp, J.T., Energetics of semiconductor electrode/solution interfaces: EQCM evidence for charge-compensating cation adsorption and intercalation during accumulation layer formation in the titanium dioxide/acetonitrile system, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 43, p. 15718.
27. Levi, M.D., Levy, N., Sigalov, S., Salitra, G., Aurbach, D., and Maier, J., Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) studies of ions and solvents insertion into highly porous activated carbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no. 38, p. 13220.
28. Konev, D.V., Istakova, O.I., Sereda, O.A., Shamraeva, M.A., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 179, p. 315.
29. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, C.H., Bezverkhyy, I., and Heintz, O., Magnesium(II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 22, p. 6703.
30. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, C.H., Bezverkhyy, I., and Heintz, O., Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphine, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 10, p. 3436.
31. Konev, D.V., Devillers, C.H., Lizgina, K.V., Zyubina, T.S., Zyubin, A.S., Maiorova-Valkova, L.A., and Vorotyntsev, M.A., Synthesis of new electroactive polymers by ion-exchange replacement of Mg(II) by $2H^+$ or Zn(II) cations inside Mg(II) polyporphine film, with their subsequent electrochemical transformation to condensed-structure materials, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 3.
32. Конев, Д.В., Лизгина, К.В., Хайруллина, Д.К., Шамраева, М.А., Девильер, Ш., Воротынцев, М.А. Получение полипорфина кобальта и его каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 869. [Konev, D.V., Lizgina, K.V., Khairullina, D.K., Shamraeva, M.A., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., Preparation of cobalt polyporphine and its catalytic properties in oxygen electroreduction, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 778.]
33. Rolle, S.D., Konev, D.V., Devillers, C.H., Lizgina, K.V., Lucas, D., Stern, C., Herbst, F., Heintz, O., and Vorotyntsev, M.A., Efficient synthesis of a new electroactive polymer of Co(II) porphine by in-situ replacement of Mg(II) inside Mg(II) polyporphine film, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, p. 276.
34. Istakova, O.I., Konev, D.V., Zyubin, A.S., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical route to Co(II) polyporphine, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, no. 11, p. 3189.
35. Konev, D.V., Istakova, O.I., Dembinska, B., Skunik-Nuckowska, M., Devillers, C.H., Heintz, O., Kulesza, P.J., and Vorotyntsev, M.A., Electrocatalytic properties of manganese and cobalt polyporphine films toward oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 816, p. 83.
36. Hillman, A.R., Daisley, S.J., and Bruckenstein, S., Ion and solvent transfers and trapping phenomena during *n*-doping of PEDOT films, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 11, p. 3763.
37. Hillman, A.R., Ryder, K.S., Zaleski, C.J., Fullarton, C., and Smith, E.L., Ion transfer mechanisms accompanying p-doping of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) films in deep eutectic solvents, *Z. Phys. Chem.*, 2012, vol. 226, nos. 9–10, p. 1049.

38. Vorotyntsev, M.A., Vieil, E., and Heinze, J., Ionic exchange of the polypyrrole film with the PC lithium perchlorate solution during the charging process, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, nos. 11–12, p. 1913.

39. Levi, M.D., Lopez, C., Vieil, E., and Vorotyntsev, M.A., Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 5, p. 757.

40. Vorotyntsev, M.A., Vieil, E., and Heinze, J., Charging process in polypyrrole films: effect of ion association, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 450, no. 1, p. 121.

41. Konev, D.V., Devillers, C.H., Lizgina, K.V., Baulin, V.E., and Vorotyntsev, M.A., Electropolymerization of nonsubstituted Mg(II) porphine: Effects of proton acceptor addition, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 737, p. 235.

42. Heinze, J.R. and Bilger, R., Ion movements during redox switching of polypyrrole–experiment and simulation, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 502.

43. Skompska, M., Vorotyntsev, M.A., Goux, J., Moise, C., Heinz, O., Cohen, Y.S., Levi, M.D., Gofer, Y., Salitra, G., and Aurbach, D., Mechanism of redox transformation of titanocene dichloride centers immobilized inside a polypyrrole matrix–EQCM and XPS evidences, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1635.

44. Vorotyntsev, M.A., Zinovyeva, V.A., and Konev, D.V., *Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects, in Electropolymerization: concepts, materials and applications*, Cosnier, S. and Karyakin, A., Eds, Weinheim: Wiley-VCH, 2010, p. 27.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 3, с. 152–161

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСТВОРОВ $LiAsF_6$ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 2021 г. Е. Ю. Тюнина[a], *, М. Д. Чекунова[b], **

[a]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия
[b]*Ивановский государственный политехнический университет*
Шереметевский просп., 21, Иваново, 153000 Россия
**e-mail: tey@isc-ras.ru*
***e-mail: marchekunova@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.
После доработки 07.08.2020 г.
Принята к публикации 31.08.2020 г.

Измерена удельная электропроводность растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид с моляльной концентрацией ионофора от 0.2 до 1.8 моль/кг при температурах 253.15, 273.15, 293.15, 313.15 и 333.15 K. Содержание N,N-диметилформамида в смешанном растворителе изменялось в интервале (0.2–1.0) мольных долей. Концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемой системы подчиняется уравнению Кастела–Амиса, наибольшими значениями удельной электропроводности обладают растворы ионофора в N,N-диметилформамиде. Проведен анализ процесса переноса заряда в исследуемой системе на основе применения теории переходного состояния и обобщения данных по электропроводности, полученных для растворов $LiClO_4$ в N,N-диметилформамиде и пропиленкарбонате. Определена величина электрохимического окна для растворов 0.5*m* $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид, которое ограничивается в катодной области потенциалами выделения лития, а в анодной области потенциалами окисления растворителя.

Ключевые слова: гексафторарсенат лития, пропиленкарбонат, N,N-диметилформамид, удельная электропроводность, энергия активации, потенциалы разложения

DOI: 10.31857/S0424857021030129

ВВЕДЕНИЕ

Развитие физико-химических основ процессов перемещения заряженных частиц на основе выявления эффектов среды на электрохимические характеристики электролитных систем является фундаментальным научным направлением исследований в области электрохимии растворов [1, 2]. Разработка составов жидких органических электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока требует применения комплексного подхода, основанного на экспериментальных и теоретических исследованиях и предусматривающего изучение закономерностей влияния природы компонентов, состава системы, температуры на такие важные эксплуатационные характеристики, как электропроводность и электрохимическая стабильность [3–12]. Получение электролитных композиций с оптимальными физико-химическими свойствами является сложной задачей, решаемой в настоящее время в основном эмпирически [13]. Понимание того, каким образом неводные растворители и образующиеся электролиты ведут себя на молекулярном уровне, необходимо для создания новых электролитных систем. При работе с индивидуальными растворителями изменять физико-химические свойства среды не представляется возможным. Индивидуальные растворители, как правило, не обеспечивают высокую электропроводность ионофора, в связи с этим широкое распространение получили смешанные растворители [8, 9, 11, 13–15]. Изучение физико-химических свойств электролитных систем на основе смешанных растворителей представляется актуальным для разработки методологии целенаправленного влияния на транспортные характеристики неводных растворов, подбора среды с заданными параметрами и получения смешанного растворителя со свойствами, принципиально отличающимися от свойств индивидуальных растворителей. Нами проведено

кондуктометрическое и электрохимическое исследование растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК) – N,N-диметилформамид (ДМФА) в широком интервале температур и концентраций. Данная работа является продолжением изучения влияния смешанного растворителя на электрохимические свойства растворов гексафторарсената лития [15] и может представлять интерес для развития теории концентрированных электролитных растворов. Таким образом, накопление экспериментальных данных и учет результатов компьютерного моделирования [16] термодинамических и транспортных свойств для широкого круга систем (жидкие электролиты, расплавы органических солей, индивидуальные растворители и их смеси) будут способствовать углублению наших представлений о природе и свойствах неводных электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль $LiAsF_6$, синтезированную по методике, описанной в [17]. Полученную соль очищали от примесей перекристаллизацией из ацетонитрила (“х. ч.”) и сушкой в вакууме в два этапа: сначала при медленном (в течение 6–7 ч) увеличении температуры от 30 до 90°C, а затем при 95°C в течение 24–26 ч. Высушенную соль анализировали на содержание основного вещества по методике, описанной в [18], и на содержание воды, определяемое с помощью метода кулонометрического титрования по К. Фишеру [19]. Содержание основного вещества составляло не менее 99.5 мас. %, а содержание влаги – не более 0.07 мас. %.

Пропиленкарбонат (“х. ч.”) выдерживали в атмосфере аргона над молекулярными ситами (типа 4 Å) в течение 2 сут и подвергали перегонке при пониженном давлении [20]. N,N-диметилформамид (“х. ч.”) осушался в течение суток над прокаленной окисью бария, а затем подвергался перегонке под вакуумом [21]. Полученные растворители проверяли на содержание воды титрованием по методу К. Фишера [19]. Концентрация воды в исследуемых растворителях не превышала 0.005%.

Приготовление растворов и проведение измерений выполняли без контакта с атмосферой. Растворы готовили весовым методом, используя весы “Sartorius-ME215S” (точность взвешивания 1×10^{-5} г).

Электропроводность исследуемых растворов электролитов измеряли на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083 (Россия). В работе использовали герметичную стеклянную ячейку с двумя электродами из гладкой платины. Калибровку ячейки проводили по водным растворам KCl, используя данные работы [22]. При определении удельной электропроводности электролитного раствора учитывали поправку на электропроводность растворителя посредством прямого вычитания величины обратного сопротивления растворителя из величины обратного сопротивления исследуемых растворов. Измерения сопротивления растворов выполняли на пяти различных частотах в интервале 1–10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Для поддержания стабильности температуры с точностью лучше, чем 0.005 K, применяли метод двойного термостатирования. Относительная погрешность определения электропроводности (χ) составляла 0.1%.

Потенциалы разложения электролитных растворов измеряли в термостатируемой трехэлектродной ячейке, деаэрируемой аргоном при 298.15 K. В качестве рабочего (с поверхностью 0.1 см^2) и вспомогательного (в виде тонкой проволоки с поверхностью 0.8 см^2) электродов использовали платину, впаянную в стекло [15]. Следует отметить, что в современных научных статьях, посвященных исследованию электрохимических свойств электролитных систем на основе литиевых солей, обычно в качестве вспомогательного электрода предпочитают использовать литиевую фольгу [23] или металлический литий [24]. В данной работе, продолжающей серию наших исследований электрохимических свойств жидких электролитов [15, 20, 25, 26], была применена методика определения электрохимической стабильности с использованием в качестве вспомогательного электрода – электрода из платины [27], поскольку сравнение электрохимической стабильности разных электролитных систем более корректно проводить при условии, что значения электрохимических окон получены в условиях одинаковых методик измерения [28].

Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно серебряного электрода в растворе, содержащем 0.01 M $AgNO_3$ и 0.5 M $LiAsF_6$ в ацетонитриле (E = 0.305 В отн. хлоридсеребряного электрода). Вольт-амперные характеристики снимали со скоростью развертки потенциала 0.01 В/с на потенциостате ПИ-50-1 (Беларусь). Для определения потенциалов разложения электролитного раствора логарифмические участки поляризационных кривых экстраполировали до величины тока 10^{-5} А/см^2 [29]. Точность измерения потенциалов составляла ±2.5–5 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная электропроводность растворов

Экспериментальные значения удельной электропроводности растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе ПК–ДМФА при разных температурах и концентрациях представлены в табл. 1.

Таблица 1. Удельная электропроводность ($\chi \times 10^3$, См см$^{-1}$) растворов $LiAsF_6$ в бинарной системе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных температурах и концентрациях (γ_2 – мольная доля N,N-диметилформамида)

γ_2	m, моль/кг	T, K				
		253.15	273.15	293.15	313.15	333.15
0.2997	0.1964	1.813	3.091	4.546	6.228	8.016
	0.5629	2.880	5.383	8.345	11.89	15.73
	0.8914	2.527	5.313	8.884	13.32	18.27
	1.260	1.789	4.310	7.879	12.54	18.08
	1.447	1.211	3.351	6.668	11.24	16.71
	1.811	0.6984	2.298	5.132	9.365	14.68
	2.242	0.2359	1.132	3.159	6.681	11.44
0.5040	0.2569	2.963	4.730	6.653	8.851	11.08
	0.5615	4.183	7.034	10.35	14.15	18.18
	0.7248	4.281	7.426	11.16	15.56	20.16
	1.204	3.430	6.694	10.96	16.26	22.13
	1.509	2.352	5.423	9.405	14.83	21.04
	1.890	1.052	3.689	7.320	12.43	18.53
	2.252	0.928	2.429	5.457	10.05	15.88
0.7651	0.2034	3.514	5.124	6.901	8.680	10.60
	0.5141	5.986	9.097	12.60	16.16	20.03
	0.7543	6.559	10.43	14.66	19.31	24.29
	1.074	6.209	10.47	15.31	20.75	26.71
	1.403	5.102	9.446	14.45	20.38	26.95
	1.630	4.158	8.135	13.17	19.07	25.86
	1.854	3.211	6.763	11.51	17.59	24.56
1.000	0.1905	4.150	5.776	7.470	9.295	11.12
	0.5973	8.169	11.91	15.99	20.27	24.71
	0.9782	8.917	13.63	18.97	24.67	30.67
	1.405	7.722	12.73	18.51	25.22	32.33
	1.571	6.879	11.85	17.82	24.56	32.03
	2.174	3.892	7.869	13.26	19.83	27.51
	2.639	–	4.759	9.354	14.93	22.20

Изотермы концентрационной зависимости удельной электропроводности (χ) исследуемых растворов характеризуются четким максимумом и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела–Амиса [30]:

$$\chi/\chi_{max} = (m/m_{max})^a \times \times \exp\left[b(m - m_{max})^2 - am_{max}^{-1}(m - m_{max})\right], \quad (1)$$

где a, b – константы, m_{max} – концентрация раствора, соответствующая максимуму электропроводности (χ_{max}). В табл. 2 представлены полученные коэффициенты уравнения (1), характерные для экстремальной зависимости удельной электропроводности $LiAsF_6$ в области содержания N,N-диметилформамид от 0.2997 до 1.000 мольной доли в смеси ПК–ДМФА, с помощью которых можно определить оптимальный состав электролитных растворов при различных температурах. Следует отметить, что экспериментальные данные удельной электропроводности растворов $LiAsF_6$ в чистом ПК и соответствующие коэффициенты уравнения (1) были приведены ранее в работе [15]. Понижение в бинарном растворителе содержания ДМФА сдвигает максимум на кривой зависимости $\chi = f(m)$ влево, в область более низких концентраций электролита. С увеличением температуры наблюдается рост удельной электропроводности в исследуемой системе $LiAsF_6$/ПК–ДМФА.

Таблица 2. Параметры уравнения Кастела–Амиса для концентрированных растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных температурах (γ_2 – мольная доля N,N-диметилформамида, $\sigma(\chi)$ – стандартное отклонение удельной электропроводности)

γ_2	T, K	$\chi_{max} \times 10^3$, См см$^{-1}$	m_{max}, моль кг$^{-1}$	a	b	$\sigma(\chi) \times 10^3$ *, См см$^{-1}$
0.2997	253.15	2.880	0.595	0.896	–0.431	0.005
	273.15	5.530	0.707	0.902	–0.281	0.008
	293.15	8.920	0.807	0.941	–0.157	0.011
	313.15	13.26	0.909	0.959	–0.081	0.008
	333.15	18.35	1.016	0.952	–0.053	0.009
0.5040	253.15	4.300	0.679	0.906	–0.334	0.003
	273.15	7.490	0.806	0.841	–0.238	0.001
	293.15	11.46	0.900	0.925	–0.114	0.002
	313.15	16.44	1.016	0.925	–0.070	0.002
	333.15	22.08	1.132	0.926	–0.043	0.001
0.7651	253.15	6.590	0.809	0.815	–0.308	0.001
	273.15	10.69	0.934	0.807	–0.251	0.003
	293.15	15.40	1.028	0.850	–0.154	0.005
	313.15	20.86	1.139	0.884	–0.092	0.002
	333.15	27.07	1.251	0.900	–0.053	0.002
1.000	253.15	8.940	0.914	0.813	–0.263	0.001
	273.15	13.69	1.034	0.811	–0.211	0.001
	293.15	19.19	1.133	0.868	–0.131	0.001
	313.15	25.49	1.248	0.852	–0.113	0.002
	333.15	32.42	1.360	0.862	–0.084	0.001

* $\sigma(y) = (\Sigma(y_i^{экспер} - y_i^{расчет})^2/n)^{0.5}$, где $y_i^{экспер}$, $y_i^{расчет}$ – экспериментальное и расчетное значения измеряемой величины, n – число экспериментальных точек.

Согласно теории переходного состояния [31, 32], зависимость удельной электропроводности исследуемых растворов в изученном интервале температур хорошо описывается экспоненциальным уравнением (2):

$$\chi = A_\chi \exp\left(-E^{\#}/RT\right), \quad (2)$$

где $E^{\#}$ – энергия активации процесса ионной проводимости в электролитном растворе, R – газовая постоянная, A_χ – предэкспоненциальный коэффициент. Зависимости $\ln\chi = f(1/T)$ при разных концентрациях $LiAsF_6$ в бинарной смеси ПК–ДМФА по всему составу смешанного растворителя носят линейный характер, что позволило по углу наклона определить значения энергии активации процесса ионной проводимости ($E^{\#}$) в исследуемых растворах. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости $E^{\#} = f(m)$ для растворов $LiAsF_6$/ПК–ДМФА. Наименьшими значениями энергии активации процесса ионной проводимости обладают растворы $LiAsF_6$ в чистом N,N-диметилформамиде, что согласуется с данными по удельной электропроводности. Значения удельной электропроводности исследуемых растворов по всему составу смешанного растворителя подчиняются уравнению (2). Для исследуемых растворов значения удельной электропроводности и энергии активации процесса ионной проводимости связаны обратно пропорциональной зависимостью в изученном интервале концентраций. Согласно теории переходного состояния, это может свидетельствовать о том, что в системе гексафторарсенат лития–смешанный растворитель (ПК–ДМФА) реализуется ион-миграционный механизм переноса ионов [33, 34].

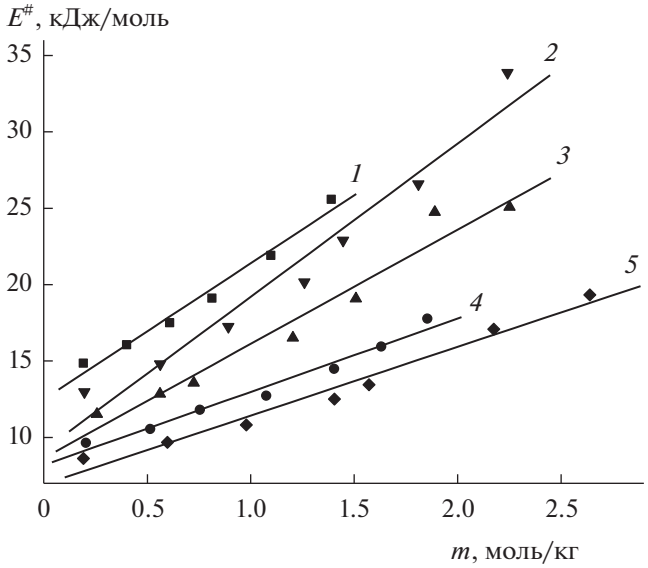


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии активации ионной проводимости для растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных мольных долях (м. д.) N,N-диметилформамида (γ_2: *1* – 0.0; *2* – 0.2997; *3* – 0.5094; *4* – 0.7651; *5* – 1.0 м. д.).

Концентрационную зависимость энергии активации ионной проводимости исследуемых растворов можно описать уравнением [34]:

$$E^{\#} = E^{\#0} + x_2 E^{\#\mathrm{el}}, \quad (3)$$

где $E^{\#0}$ – вклад растворителя в энергию активации ионной проводимости, $E^{\#\mathrm{el}}$ – вклад ионофора в энергию активации ионной проводимости, x_2 – мольная доля растворенного вещества. Параметры уравнения (3) были найдены из линейной зависимости $E^{\#} = f(x_2)$. Значение параметра $E^{\#\mathrm{el}}$ соответствует тангенсу угла наклона прямой, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $E^{\#0}$. Полученные параметры уравнения (3) для растворов $LiAsF_6$ и рассчитанные нами их значения для растворов $LiClO_4$ [13] в исследуемых индивидуальных растворителях (ПК, ДМФА) приведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 показал, что для растворов $LiAsF_6$ и $LiClO_4$ в ДМФА характерны меньшие вклады растворителя ($E^{\#0}$) в энергию активации ионной проводимости, чем для ПК. Значения параметров $E^{\#\mathrm{el}}$ в уравнении (3), отвечающих за вклад ионофора в энергию активации ионной проводимости, для растворов $LiClO_4$ в ДМФА больше, чем для $LiAsF_6$ в ДМФА, что согласуется с меньшими значениями удельной электропроводности растворов $LiClO_4$ по сравнению с растворами $LiAsF_6$ в том же растворителе. Согласно ион-миграционному механизму, перенос заряда осуществляется посредством прыжков ионов из одного положения равновесия в другое под действием электрического поля [31] и параметр $E^{\#\mathrm{el}}$ в уравнении (3) характеризует перемещение ионов растворенного вещества в электрическом поле с учетом взаимодействий ион–растворитель. Поскольку для указанных растворов ионофоров ион лития является общим катионом и вязкость растворителя ДМФА одинаковая, то различие в процессах переноса заряда определяется, прежде всего, перемещением анионов. Согласно литературным данным, кристаллографический радиус арсенат-иона ($r_{AsF_6^-}$ = 3.84 Å [35]) больше кристаллографического радиуса перхлорат-иона ($r_{ClO_4^-}$ = = 2.40 Å [35]), а электропроводность в растворах $LiAsF_6$ в ДМФА выше, чем в растворах $LiClO_4$ в этом же растворителе. Вероятно, перхлорат-ион в ДМФА подвергается большей сольватации по сравнению с арсенат-ионом, в результате чего образуется сольват-ион ClO_4^- с молекулами ДМФА, которому труднее передвигаться, чем иону AsF_6^-. Большие по размеру ионы AsF_6^- сольватируются хуже, что может быть связано с меньшей напряженностью электрического поля вокруг иона AsF_6^- [36].

Несколько иная картина наблюдается в растворах $LiAsF_6$ и $LiClO_4$ в пропиленкарбонате. Как известно [2, 37], в отличие от иона AsF_6^-, перхлорат-ионы в пропиленкарбонате проявляют некоторую склонность к взаимодействию с ионом лития (кон-

Таблица 3. Параметры уравнения (3) для растворов $LiAsF_6$ и $LiClO_4$ в индивидуальных растворителях

Ионофор	Растворитель	$E^{\#0}$, кДж моль$^{-1}$	$E^{\#\mathrm{el}}$, кДж моль$^{-1}$	R_{corr}*
$LiAsF_6$	Пропиленкарбонат	13.6 ± 0.6	87 ± 6	0.978
	N,N-диметилформамид	6.5 ± 0.7	74 ± 6	0.979
$LiClO_4$	Пропиленкарбонат [13]	14.6 ± 0.4	81 ± 5	0.978
	N,N-диметилформамид [13]	3.8 ± 1.5	111 ± 10	0.977

* R_{corr} – коэффициент корреляции уравнения (3).

Таблица 4. Параметры уравнения (3) для растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид (γ_2 – мольная доля ДМФА)

γ_2	M*, г моль$^{-1}$	$E^{\#0}$, кДж моль$^{-1}$	$E^{\#el}$, кДж моль$^{-1}$	R_{corr}**
0.2997	93.40	8.42 ± 1.67	130 ± 15	0.968
0.5094	87.45	8.01 ± 1.09	104 ± 10	0.976
0.7651	79.91	7.93 ± 0.52	70 ± 6	0.982

* M – молярная масса смешанного растворителя ПК–ДМФА.
** R_{corr} – коэффициент корреляции уравнения (3).

станта ассоциации $LiClO_4$ K_A = 1.3 [моль$^{-1}$ дм^3] [37]) и молекулы растворителя сольватируют возможно образующиеся ионные пары наряду со свободными анионами ClO_4^-, при этом изменяются их геометрические параметры и перераспределяется электронная плотность. Эти факторы затрудняют сравнение эффектов сольватации свободных анионов AsF_6^- и ClO_4^- на энергию активации ионной проводимости. Кроме того, небольшое снижение величины $E^{\#el}$ при переходе от аниона AsF_6^-, имеющего в структуре шесть атомов фтора, координированных мышьяком, к ClO_4^--аниону с менее объемной структурой свидетельствует об уменьшении энергетических затрат на образование вакансий (полости) в жидкости и на процесс их перехода в эти вакансии. По-видимому, полученные значения параметра $E^{\#el}$ для арсенат- и перхлорат-ионов в пропиленкарбонате отражают совокупный эффект от процессов сольватации ионных частиц, образования полости в растворителе и перемещения анионов в образовавшуюся полость.

Различная сольватация ионофоров связана с различными значениями донорных чисел пропиленкарбоната ($DN_{(ПК)}$ = 15.1 [38]) и N,N-диметилформамида ($DN_{(ДМФА)}$ = 26.6 [38]). Большее значение донорного числа ДМФА по сравнению с донорным числом ПК обуславливает более сильное влияние взаимодействий растворенное вещество – растворитель на процесс переноса заряда в растворах с ДМФА. Однако кроме сольватации ионов, на процесс их перемещения оказывает существенное воздействие вязкость растворителя. Динамическая вязкость ДМФА (η = 0.802 Па с [38]) примерно в три раза меньше, чем ПК (η = = 2.53 Па с [38]), что приводит к повышению удельной электропроводности (χ) в растворах $LiAsF_6$ в ДМФА по сравнению с ее значением в системе $LiAsF_6$–ПК, несмотря на то, что ионофор $LiAsF_6$ подвергается большей сольватации в N,N-диметилформамиде, чем в пропиленкарбонате. Энергия активации ионной проводимости ниже для растворов гексафторарсената лития в ДМФА (рис. 1).

В табл. 4 представлены данные, полученные с использованием уравнения (3), для зависимости энергий активации ионной проводимости от состава бинарной смеси ПК–ДМФА в исследуемых растворах $LiAsF_6$. Для перевода моляльной концентрации $LiAsF_6$ в смешанном растворителе в мольную долю растворенного вещества (x_2) применялись молярные массы смешанного растворителя, рассчитанные по формуле (4)

$$M = \left(M_{ПК}\gamma_1 + M_{ДМФА}\gamma_2\right), \quad (4)$$

где $M_{ПК}$, $M_{ДМФА}$ – молярные массы ПК и ДМФА соответственно; γ_1, γ_2 – мольные доли ПК и ДМФА соответственно. Добавление к системе $LiAsF_6$–ПК второго растворителя приводит сначала к увеличению параметра $E^{\#el}$ за счет предпочтительной сольватации ионофора молекулами ДМФА, компенсирующееся по мере увеличения содержания N,N-диметилфомамида уменьшением вязкости среды, в которой происходит перемещение ионов.

Потенциалы разложения

Результаты исследований потенциалов разложения системы $LiAsF_6$/ПК–ДМФА при разных соотношениях со-растворителей в смеси представлены в табл. 5 и на рис. 2, что согласуется с данными работы [27]. На катодных поляризационных кривых (рис. 2а) при потенциалах от –2.0 до –2.5 В наблюдаются пики токов, связанные с восстановлением остаточной воды, не удаляемой осушителями [26], а при потенциалах отрицательнее –3.2 В происходит восстановление катиона Li^+ [25].

Анодная устойчивость исследуемых электролитных растворов (рис. 2б) связана с окислением растворителя. В результате окисления пропилен-

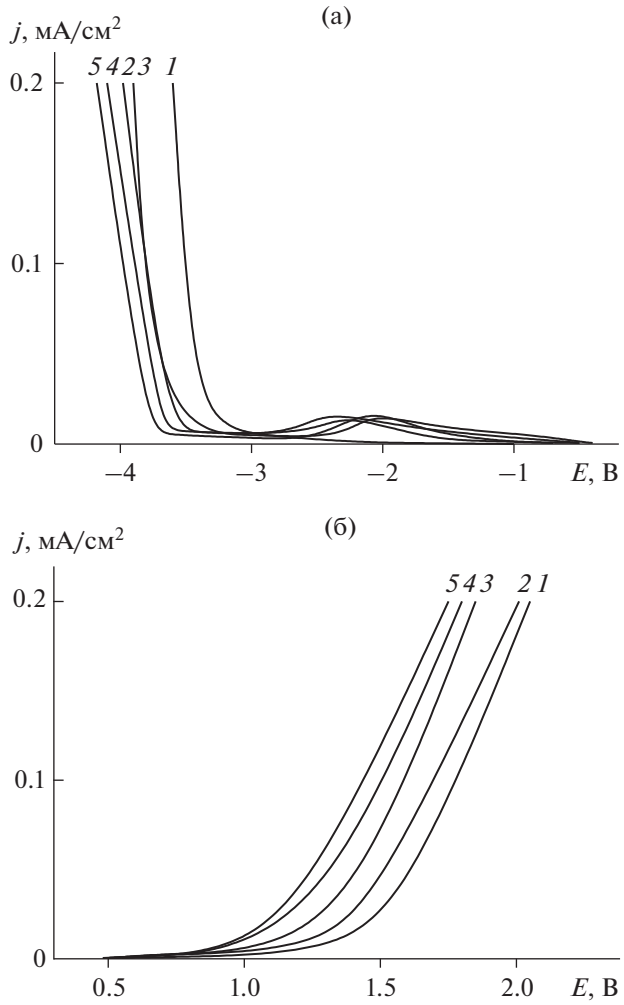


Рис. 2. Катодные (а) и анодные (б) вольт-амперные кривые 0.5*m* $LiAsF_6$ растворов в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных мольных долях (м. д.) N,N-диметилформамида (γ_2: *1* – 0.0; *2* – 0.19; *3* – 0.48; *4* – 0.8; *5* – 1.0 м. д.).

карбоната происходит образование интермедиатов за счет раскрытия кольца в структуре растворителя [39], а также возможно образование радикала ацетона и CO_2, согласно результатам квантово-химических расчетов [40]. В случае N,N-диметилформамида окисление включает стадию отрыва электрона от азота амида, за которой следует стадия потери протона с образованием радикала $HCON(CH_3)CH_2^{\bullet}$, который реагирует на электроде с другими компонентами системы [41–43]. Анодная устойчивость исследуемых растворов уменьшается с увеличением донорного числа растворителя.

Таблица 5. Потенциалы разложения раствора $LiAsF_6$ (m = 0.5 моль кг$^{-1}$) в бинарном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при 298.15 K (γ_2 – мольная доля N,N-диметилформамида)

γ_2	$E_к$, В	$E_а$, В	Электрохимическое окно, В
0	–3.35	1.30	4.65
0.19	–3.45	1.15	4.60
0.48	–3.57	1.01	4.58
0.8	–3.62	0.95	4.57
1	–3.70	0.93	4.63

Потенциалы разложения исследуемой системы зависят от состава растворителя. С увеличением содержания ДМФА в электролитной системе происходит уменьшение потенциалов разложения в анодной области и смещение их в отрицательную сторону в катодной области. Подобное смещение потенциалов выделения лития в отрицательную сторону связано с затруднением стадии десольватации сольватированного иона лития при увеличении донорной способности растворителя. Поскольку ДМФА обладает большим донорным числом по сравнению с ПК, то происходит предпочтительная сольватация ионофора N,N-диметилформамидом.

Сравнение катодных поляризационных кривых, полученных для $LiAsF_6$ в бинарных смесях пропиленкарбоната с N,N-диметилформамидом и ацетонитрилом (АН) [15], показало последовательное изменение потенциала восстановления иона лития при изменении содержания растворителей в бинарной смеси. В случае электролитных систем на основе ПК–АН катодные потенциалы разложения менялись скачкообразно в зависимости от состава бинарной смеси, что позволило сделать предположение о конкуренции двух процессов: сольватации ионов лития и образования комплекса между молекулами пропиленкарбоната и ацетонитрила [44]. Этого не наблюдалось для исследуемых растворов $LiAsF_6$ в смеси ПК–ДМФА, что, по-видимому, свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии пропиленкарбоната и N,N-диметилформамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определены электропроводность и потенциалы разложения электролитной системы, содержащей гексафторарсенат лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид в интервале температур от 253.15 до 333.15 K. Показано, что в исследуемых растворах $LiAsF_6$/ПК–ДМФА перенос ионов в изученной области концентраций ионофора осуществляется по ион-миграционному механизму. Максимальными значениями удельной электропроводности обладают растворы ионофора в

N,N-диметилформамиде вследствие незначительной динамической вязкости растворителя. Электролит $LiAsF_6$/ПК–ДМФА проявляет высокую химическую стабильность при контакте с литием, о чем свидетельствует достаточно широкое электрохимическое окно, составляющее в среднем 4.6 В при разных составах смешанного растворителя, и пригоден для использования в электрохимических устройствах хранения энергии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajput, N.N., Seguin, T.J., Wood, B.M., Qu, X., and Persson, K.A., Elucidating solvation structures for rational design of multivalent electrolytes – A review, *Top. Curr. Chem. (Z)*, 2018, vol. 376, p. 19. https://doi.org/10.1007/s41061-018-0195-2
2. Kartha, T.R. and Mallik, B.S., Revisiting $LiClO_4$ as an electrolyte for Li-ion battery: Effect of aggregation behavior on ion-pairing dynamics and conductance, *J. Mol. Liq.*, 2020, vol. 302, p. 112536. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112536
3. Flores, E., Åvall, G., Jeschke, S., and Johansson, P., Solvation structure in dilute to highly concentrated electrolytes for lithium-ion and sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 233, p. 134. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.031
4. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов. *Электрохим. энергетика*. 2016. Т. 16. № 4. С. 155. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Ignatova, A.A., The state-of-the art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources, *Electrochem. Energetics*, 2016, vol. 16, p. 155.]
5. Игнатова, А.А., Тулибаева, Г.З., Ярмоленко, О.В., Фатеев, С.А. Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 330. [Ignatova, A.A., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., and Fateev, S.A., Electrolyte systems for primary lithium fluorocarbon power sources and their working efficiency in a wide temperature range, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 292.] https://doi.org/10.1134/S1023193517030077
6. Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303. https://doi.org/10.1021/cr030203g
7. Wu, F. and Wu, C., New secondary batteries and their key materials based on the concept of multi-electron reaction, *Chin. Sci. Bull.*, 2014, vol. 59, p. 3369. https://doi.org/10.1007/s11434-014-0430-3
8. Choudhary, Sh., Dhatarwal, P., and Sengwa, R.J., Characterization of conductivity relaxation processes induced by charge dynamics and hydrogen-bond molecular interactions in binary mixtures of propylene carbonate with acetonitrile, *J. Mol. Liq.*, 2017, vol. 231, p. 491. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.036
9. Mozhzhukhina, N., Longinotti, M.P., Corti, H.R., and Calvo, E.J., A conductivity study of preferential solvation of lithium ion in acetonitrile–dimethyl sulfoxide mixtures, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 154, p. 456. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.022
10. Sodeyama, K., Yamada, Y., Aikawa, K., Yamada, A., and Tateyama, Y., Sacrificial anion reduction mechanism for electrochemical stability improvement in highly concentrated Li-salt electrolyte, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, vol. 118, p. 14091. https://doi.org/10.1021/jp501178n
11. Cecchetto, L., Salomon, M., Scrosati, B., and Croce, F., Study of a Li–air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid, *J. Power Sources*, 2012, vol. 213, p. 233. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.038
12. Черножук, Т.В., Дубовицкая, В.Ю., Калугин, О.Н. Электрическая проводимость и ассоциация Bu_4NBPh_4 в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном. *Вісник Харк. нац. ун-ту*. 2009. Т. 17(40). С. 189. [Chernozhyk, T.V., Dubovitskaya, V.Yu., and Kalugin, O.N., Electrical conductivity and association of Bu_4NBPh_4 in mixtures of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane, *Visnik Khark. nat. un-tu.* (in Ukrainian), 2009, vol. 17(40), p. 189.]
13. Карапетян, Ю.А., Эйчис, В.Н. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*, М.: Химия, 1989. 256 с. [Karapetyan, Yu.A. and Eychic, V.N., *Physico-chemical properties of electrolytic non-aqueoussolutions* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1989. 256 p.]
14. Logan, E.R., Tonita, E.M., Gering, K.L., Li, J., Ma, X., Beaulieu, L.Y., and Dahn, J.R., A study of physical properties of Li-ion battery electrolytes containing esters, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165(2), p. A21. https://doi.org/10.1149/2.0271802jes
15. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электрохимические свойства растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат-ацетонитрил. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 222. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of $LiAsF_6$ solutions in propylene carbonate – acetonitrile binary mixtures, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 122.] https://doi.org/10.1134/S1023193519010142
16. Borodin, O., Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, p. 11463. https://doi.org/10.1021/jp905220k
17. Афанасьев, В.Н., Зятькова, Л.А., Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Сольватационные взаимодействия в растворах гексафторарсената лития в пропиленкарбонате. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 56. [Afanas'ev, V.N., Zyat'kova, L.A., Tyunina, E.Yu., and

Chekunova, M.D., Solvation interactions in solutions of lithium hexafluoroarsenate in propylene carbonate, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 46.]

18. Afanasyev, V.N. and Zyatkova, L.A., Speed of sound, densities, and viscosities for solutions of lithium hexafluoroarsenate in tetrahydrofuran at 283.15, 298.15 and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41, p. 1315. https://doi.org/10.1021/je960003k
19. Ничуговский, Г.Ф. *Определение влажности химических веществ*, Л.: Химия, 1977. 200 с. [Nichugovskiy, G.F., *Determination of the humidity of chemicals* (in Russian), L.: Khimiya, 1977. 200 p.]
20. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д., Афанасьев, В.Н. Электрохимические характеристики растворов тетрафторбората тетраэтиламмония в пропиленкарбонате. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 509. [Tyunina, E.Yu., Chekunova, M.D., and Afanasiev, V.N., Electrochemical characteristics of propylene carbonate solutions of tetraethylammonium tetrafluoroborate, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 453.] https://doi.org/10.1134/S1023193513050157
21. Гордон, А., Форд, Р. *Спутник химика*, М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon, A.J. and Ford, R.A., *The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references*, N.Y.—L.: Wiley, 1972. 541 p.]
22. Jones, G. and Prendergast, M.J., The measurement of the conductance of electrolytes. VIII. A redetermination of the conductance of Kohlrausch's standard potassium chloride solutions in absolute units, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, p. 731. https://doi.org/10.1021/ja01283a039
23. Колосницын, В.С., Шеина, Л.В., Мочалов, С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 620. [Kolosnitsyn, V.S., Sheina, L.V., and Mochalov, S.E., Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 575.] https://doi.org/10.1134/S102319350805011X
24. Стенина, И.А., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Ярославцев, А.Б. Анодный материал на основе наноразмерного титаната лития. *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. №11. С. 1506. [Stenina, I.A., Kulova, T.L., Skundin, A.M., and Yaroslavtsev, A.B., Anode material based on nanosized lithium titanate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, p. 1380.] https://doi.org/10.1134/S0036023615110170
25. Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of lithium hexafluoroarsenate in methyl acetate at various temperatures, *J. Mol. Liq.*, 2013, vol. 187, p. 332. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.08.019
26. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электрохимические свойства растворов $LiAsF_6$ в малополярных апротонных растворителях. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 38. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of $LiAsF_6$ solutions in low-polar aprotic solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 32.] https://doi.org/10.1134/S1023193515010115
27. Зятькова, Л.А., Афанасьев, В.Н., Крестов, Г.А., Иванова, Т.В. Влияние растворителя на потенциалы разложения неводных растворов гексафторарсената лития. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 946. [Zyatkova, L.A., Afanasyev, V.N., Krestov, G.A., and Ivanova, T.V., Effect of solvent on the potentials of decomposition of lithium hexafluoroarsenate non-aqueous solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 1993, vol. 29, p. 946 (in Russian).]
28. *Ионные жидкости: теория и практика*, Цивадзе, А.Ю., отв. ред., Иваново: АО Ивановский издательский дом, 2019. 662 с. [*Ionic liquids: theory and practice* (in Russian), Tsivadze, A. Yu., Ed., Ivanovo: JSC Ivanovsky Publishing House, 2019. 662 p.]
29. Фиалков, Ю.Я., Грищенко, В.Ф. *Электровыделение металлов из неводных растворов*, Киев: Наук. думка, 1985. 240 с. [Fialkov, Yu.Ya. and Grischenko, V.F., *Electrovydelenie metallov iz nevodnih rastvorov* (in Russian), Kiev: Nauk. dumka, 1985. 240 p.]
30. Casteel, J.F. and Amis, E.S., Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system, *J. Chem. Eng. Data*, 1972, vol. 17, p. 55. https://doi.org/10.1021/je60052a029
31. Erdey-Gruz, T., *Transport Phenomena in Aqueous Solutions*, Budapest: Akademiai Kiado, 1974. 420 p.
32. Глесстон, С., Лейдер, К., Эйринг, Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 583 с. [Glasstone, S., Laidler, K., and Eyring, H., *The theory of rate processes*, N.Y.: McGraw-Hill, 1941. 580 p.]
33. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электропроводность растворов $LiAsF_6$ в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. С. 112. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electroconductivity of solutions of $LiAsF_6$ in aprotic solvents with different permittivity, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2015, vol. 58, p.112.]
34. Chagnes, A., Carré, B., Willmann, P., and Lemordant, D., Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. $LiClO_4$ in γ-butyrolactone: the quasi lattice approach, *Electrochim.Acta*, 2001, vol. 46, p. 1783.
35. Демахин, А.Г., Овсянников, В.М., Пономаренко, С.М. *Электролитные системы литиевых ХИТ*, Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с. [Demahin, A. G., Ovsyannikov, V.M., and Ponomarenko, S.M., *Elekrolitnye sistemy dlya litievyh HIT* (in Russian), Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 1993. 220 p.]
36. Измайлов, Н.А. *Электрохимия растворов*, М.: Химия, 1966. 576 с. [Izmailov, N.A., *Electrochemistry of solutions* (in Russian), M.: Chemistry, 1966. 576 p.]
37. Salomon, M., Conductance of solutions of lithium bis(trifluoromethanesulfone)imid in water, propylene carbonate, acetonitrile and methyl formate at 25°C, *J. Solution Chem.*, 1993, vol. 22, no.8, p. 715.
38. Izutsu, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.
39. Kanamura, K., Umegaki, T., Ohashi, M., Toriyama, Sh., Shiraishi, S., and Takehara, Z., Oxidation of propylene

carbonate containing $LiBF_4$ or $LiPF_6$ on $LiCoO_2$ thin film electrode for lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 433.

40. Leggesse, E.G., Lin, R.T., Teng, T.-F., Chen, Ch.-L., and Jiang, J.-Ch., Oxidative Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Ion Batteries: A DFT Study, *J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 117, p. 7959. https://doi.org/10.1021/jp403436u

41. *Электрохимия металлов в неводных растворах*, Колотыркин, Я.М., ред., М.: Мир, 1974. 440 с. [*Electrochemistry of metals in non-aqueous solutions* (in Russian), Kolotirkin, Ya.M., Ed., M.: Mir, 1974. 440 p.]

42. Chen, Y., Freunberger, S.A., Peng, Z., Bardé, F., and Bruce, P.G., Li–O_2 Battery with a dimethylformamide electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 7952. dx.doi.org/ https://doi.org/10.1021/ja302178w

43. Fadel, E.R., Faglioni, F., Samsonidze, G., Molinari, N., Merinov, B.V., Goddard III, W.A., Grossman, J.C., Mailoa, J.P., and Kozinsky, B., Role of solvent-anion charge transfer in oxidative degradation of battery electrolytes, *Nat. Commun.*, 2019, vol. 10, p. 3360. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11317-3

44. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Физико-химические свойства бинарных растворов пропиленкарбонат-ацетонитрил в интервале 253.15–313.15 K. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. С. 845. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Physicochemical properties of binary solutions of propylene carbonate–acetonitrile in the range of 253.15–313.15 K, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, vol. 91, p. 894.] https://doi.org/10.1134/S0036024417050260

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 3, с. 162–170

УДК 544.31:546.57.86'23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag–Sb–Se МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Ag_4RbI_5

© 2021 г. Л. Ф. Машадиева[a], Д. М. Бабанлы[a, b], Ю. А. Юсибов[c], Д. Б. Тагиев[a], М. Б. Бабанлы[a, d, *]

[a] *Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана просп. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан*

[b] *Азербайджанский государственный Университет нефти и промышленности просп. Азадлыг, 16/21, Баку, AZ-1010 Азербайджан*

[c] *Гянджинский государственный университет просп. Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан*

[d] *Бакинский государственный университет ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1143 Азербайджан*

**e-mail: babanlymb@gmail.com*

Поступила в редакцию 16.04.2020 г.
После доработки 03.07.2020 г.
Принята к публикации 31.08.2020 г.

В работе представлены результаты исследования системы Ag–Sb–Se измерением электродвижущих сил (**ЭДС**) концентрационных относительно серебряного электрода цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 в интервале температур 300–450 K. Подтверждено образование твердых растворов на основе соединения $AgSbSe_2$ по разрезу Ag_2Se–Sb_2Se_3 и определены их область гомогенности. Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные молярные функции серебра в некоторых фазовых областях указанной системы. Определены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз $Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}$, $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}$ и $AgSbSe_2$, а также низкотемпературной модификации Ag_2Se. Полученные значения для $AgSbSe_2$ и Ag_2Se сопоставлены с имеющимися литературными данными.

Ключевые слова: селениды серебра–сурьмы, твердые растворы, термодинамические функции, метод ЭДС, твердый электролит Ag_4RbI_5

DOI: 10.31857/S0424857021030087

ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды серебра и фазы на их основе обладают рядом важных функциональных свойств и относятся к числу перспективных материалов современной техники [1–5]. Многие из них характеризуются высокими термоэлектрическими, фотоэлектрическими и оптическими характеристиками [6–11]. Благодаря мобильности ионов Ag^+ бинарные и некоторые сложные халькогениды серебра с *p*-элементами проявляют смешанную ионно-электронную проводимость и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродных материалов, твердотельных топливных элементов, ионистров, функциональных датчиков и т.д. [12–15]. Соединения $AgSbSe_2$ и $AgSbTe_2$, а также фазы на их основе представляют большой интерес как среднетемпературные термоэлектрические материалы с высокой термоэлектрической добротностью и низкой теплопроводностью [16–19].

Для оптимизации процессов синтеза и роста кристаллов многокомпонентных материалов необходимы данные о фазовых равновесиях в соответствующих системах и термодинамических свойствах образующихся в них фаз [20–22].

Наличие суперионных проводников с чистой Ag^+ проводимостью предоставило возможность их использования в качестве твердых электролитов в электрохимических концентрационных цепях. Подобные электрохимические ячейки успешно применяются для термодинамического исследования сложных систем на основе серебра [11, 23–38]. Важным преимуществом метода ЭДС с твердым электролитом по сравнению с классическим методом ЭДС с жидким электролитом является то, что он может быть успешно применен для термодинамического исследования даже тех систем, которые содержат более активный металл, чем подвижный ион (например Ag^+) твердого электролита [29–33].

Целью данной работы являлось исследование термодинамических свойств тройных фаз системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5.

Фазовые равновесия в системе Ag–Sb–Se изучены ранее в ряде работ, результаты которых собраны в монографии [4]. Согласно этим работам [39–41], в системе образуется одно тройное соединение $AgSbSe_2$, которое имеет широкую одностороннюю область гомогенности по квазибинарному разрезу Ag_2Se–Sb_2Se_3. Соединение $AgSbSe_2$ впервые синтезировано в [39], и было установлено, что оно кристаллизуется в кубической системе типа NaCl с пр.гр. *Fm*3*m* и параметром решетки a = 0.5786 нм. По данным [41], $AgSbSe_2$ плавится конгруэнтно при 908 K и имеет одностороннюю область гомогенности, которая простирается от 50 до 62 мол. % Sb_2Se_3. В более поздней работе [42] приведены данные о наличии также тройного соединения $Ag_3Sb_7Se_{12}$, которое образуется по твердофазной реакции при 633 K и имеет полиморфный переход при 473 K. Однако, в [42] не представлены кристаллографические данные для этого соединения. В других работах это соединение не упомянуто.

Термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se было проведено в [43] методом ЭДС со стеклообразным электролитом $AgI|Ag_2GeS_3$, представляющим собой двухслойную мембрану с чисто ионной (Ag^+) проводимостью. Были рассчитаны термодинамические функции насыщенных твердых растворов на основе $AgSbSe_2$, Sb_2Se_3 и Ag_2Se в стандартном состоянии. Анализ этой работы показывает, что в ней при расчетах не учтено наличие широкой области гомогенности на основе $AgSbSe_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термодинамического исследования системы Ag–Sb–Se нами были составлены концентрационные цепи типа

$$(-)\,\mathrm{Ag}\ (\text{тв})/\mathrm{Ag_4RbI_5}\,(\text{тв})/(\mathrm{Ag}\ \text{в сплаве})(\text{тв})(+). \qquad (1)$$

В цепях типа (1) электролитом служил твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5, обладающий высокой ионной проводимостью (0.25 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$) уже при комнатной температуре. При этом уровень его электронной проводимости пренебрежимо мал и составляет 10^{-9} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [6].

Электродом сравнения служило металлическое серебро, а правыми электродами – равновесные сплавы с составами 20, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 мол. % Sb_2Se_3 по разрезу Ag_2Se–Sb_2Se_3 системы Ag–Sb–Se с добавлением ~1 ат. % элементарного селена.

Сплавы получали из предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Ag_2Se и Sb_2Se_3, а также элементарного селена сплавлением в вакуумированных (~10^{-2} Па) кварцевых ампулах при температурах, на 30–50° превышающих температуры ликвидуса. Для синтеза использовались элементарные компоненты высокой степени чистоты (99.999%). Учитывая, что состояние электрод-сплавов должно быть максимально близко к равновесному, литые негомогенизированные образцы подвергали длительному ступенчатому термическому отжигу при 700 K (500 ч) и 450 K (200 ч). Фазовые составы отожженных сплавов контролировали методом РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, Германия; CuK_{α_1}-излучение). Затем отожженные сплавы перетирали в порошок и запрессовывали в таблетки массой 0.5–0.7 г и использовали в качестве анодов в цепях типа (1).

ЭДС измеряли с помощью высокоомного цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 300–450 K. Первые равновесные значения были получены после термостатирования ячейки при 380 K в течение 40–50 ч, а последующие – через каждые 3 ч после установления определенной температуры. Значения ЭДС, которые при повторных измерениях при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 0.5 мВ независимо от направления изменения температуры, были приняты за равновесные.

Методика составления цепей типа (1), проведение экспериментов и обработки данных подробно описаны в наших предыдущих работах [23, 29, 38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что характер концентрационной зависимости ЭДС цепей типа (1) находится в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы Ag–Sb–Se (рис. 1) [4]. Согласно условию термодинамического равновесия, значения ЭДС цепей типа (1) не могут уменьшаться при уменьшении содержания серебра по лучевым линиям от Ag вершины (рис. 1) концентрационного треугольника [23]. Наши экспериментальные данные удовлетворяют этому требованию.

График концентрационной зависимости ЭДС по разрезу Ag_2Se–Sb_2Se_3, представленный на рис. 2, хорошо согласуется с ее T–x диаграммой

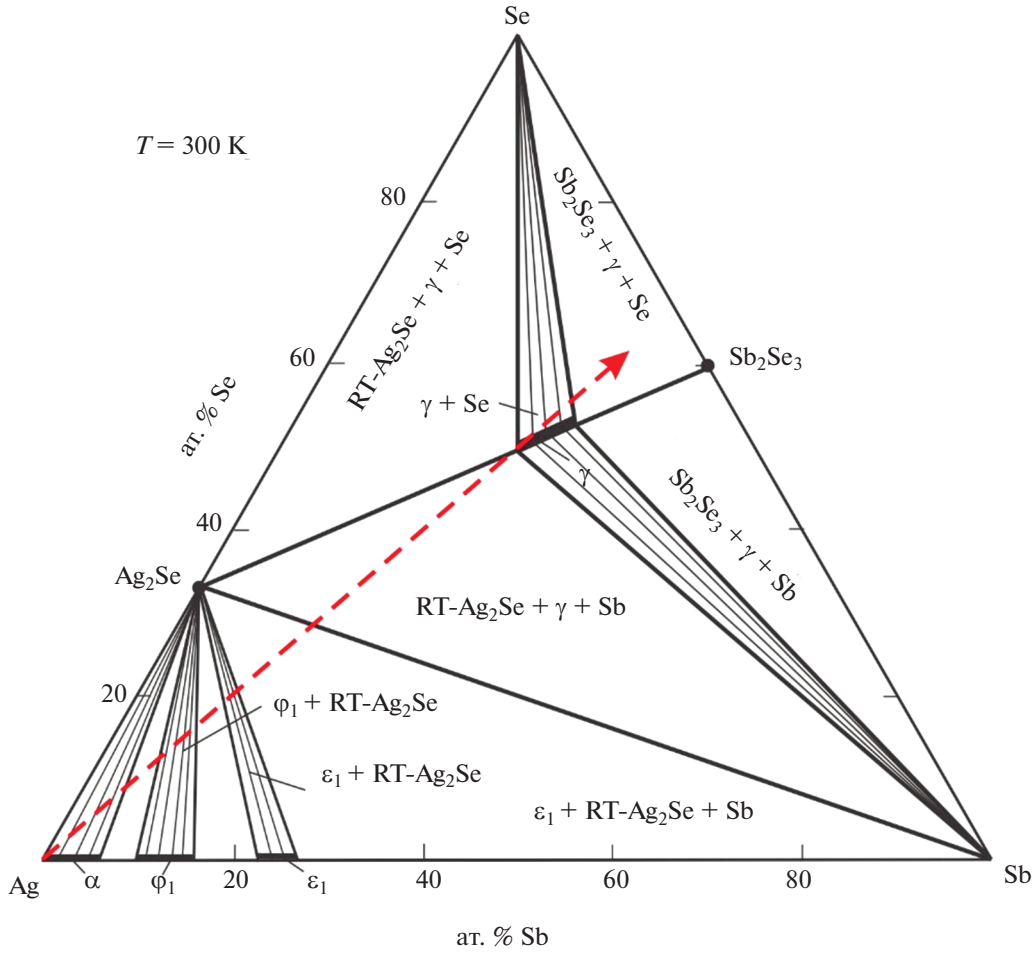


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы Ag–Sb–Se [4]. Пунктирная линия – лучевая линия от вершины Ag, по которой проводилось интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема.

[4, 41]. В двухфазных областях RT-Ag_2Se + γ($AgSbSe_2$) и γ($Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}$) + Sb_2Se_3 ЭДС имеет постоянные значения независимо от состава, а в пределах области гомогенности γ-фазы является монотонной функцией состава. Следует отметить, что значения ЭДС в области RT-Ag_2Se + γ($AgSbSe_2$) в пределах погрешности ±3 мВ совпадают с термодинамическими данными [44–47] для соединения Ag_2Se. Это косвенно указывает на отсутствие заметной области гомогенности на основе RT-Ag_2Se в системе Ag–Sb–Se.

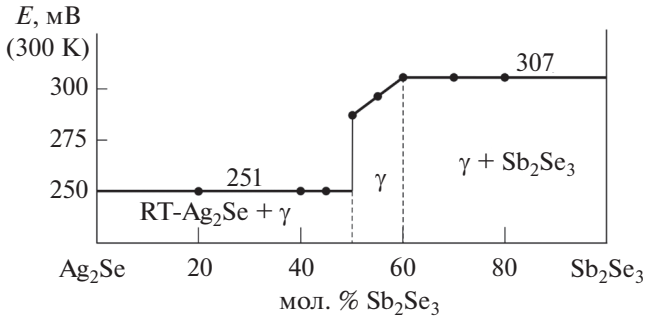


Рис. 2. Зависимость ЭДС от состава по квазибинарному разрезу Ag_2Se–Sb_2Se_3.

На рис. 3 приведены температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов из различных фазовых областей подсистемы Ag_2Se–Sb_2Se_3–Se. Как видно, все эти зависимости линейны. Учитывая это, для проведения термодинамических расчетов данные измерений ЭДС были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа [48, 49]

$$E = a + bT \pm t\left[\left(S_E^2/n\right) + S_b^2(T - \bar{T})^2\right]^{1/2}, \qquad (2)$$

где n – число пар значений E и T; S_E и S_b – дисперсии отдельных измерений ЭДС и постоянной b; $\bar{T}$ – средняя абсолютная температура; t – критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек $n \geq 20$ критерий Стьюдента $t \leq 2$. В качестве примера в табл. 1 приведены экспериментальные пары значений E и T,

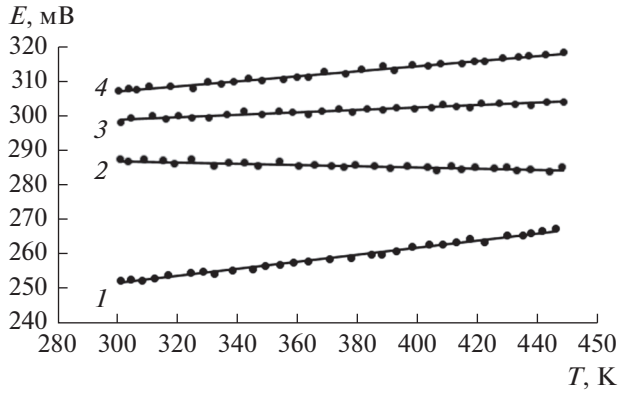


Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС в некоторых фазовых областях системы Ag–Sb–Se: *1* – $Ag_2Se + AgSbSe_2 + Se$; *2* – $AgSbSe_2 + Se$; *3* – $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1} + Se$; *4* – $Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2} + Sb_2Se_3 + Se$.

а также ход расчетов для образцов из трехфазной области $\gamma(Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}) + Sb_2Se_3 + Se$.

Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС (табл. 2) по соотношениям [48]

$$\Delta\bar{G}_{Ag} = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta\bar{H}_{Ag} = -z\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\right] = -zFa, \quad (4)$$

$$\Delta\bar{S}_{Ag} = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = zFb \quad (5)$$

вычислены относительные парциальные молярные функции серебра в сплавах (табл. 3).

Согласно диаграмме твердофазных равновесий системы Ag–Sb–Se (рис. 1), парциальные молярные функции серебра в равновесных сплавах из трехфазной области $\gamma(Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}) + Sb_2Se_3 + Se$ относятся к потенциалобразующей реакции (все вещества находятся в кристаллическом состоянии)

$$Ag + 0.75Sb_2Se_3 + 0.5Se = 1.25Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}. \quad (6)$$

Согласно реакции (6), свободную энергию Гиббса и энтальпию образования γ-фазы предельного состава $Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}$ можно вычислить по соотношению

$$\Delta_f Z(Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}) = 0.8\Delta Z_{Ag} + 0.6\Delta_f Z(Sb_2Se_3), \quad (7)$$

где $Z \equiv G, H$, а энтропию по

$$S^0(Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}) = 0.8[\Delta\bar{S}_{Ag} + S^0(Ag)] + 0.6S^0(Sb_2Se_3) + 0.4S^0(Se). \quad (8)$$

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) и нашим данным (рис. 2) растворимость на основе Ag_2Se в системе Ag–Sb–Se незначительна. Поэтому результаты измерений ЭДС в трехфазной области $Ag_2Se + AgSbSe_2(\gamma) + Se$ (табл. 2 и 3) можно отнести к чистому RT-Ag_2Se, для которого потенциалобразующая реакция имеет вид:

$$Ag + 0.5Se = 0.5Ag_2Se. \quad (9)$$

Полученные значения стандартных интегральных термодинамических функций RT-Ag_2Se представлены в табл. 4.

Расчет стандартных свободной энергии Гиббса образования и энтальпии образования γ-фазы состава $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}$ и стехиометрического состава соединения $AgSbSe_2$ проводили графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по лучевому разрезу Ag–"$SbSe_2$" (рис. 1) по известной методике [23, 49].

Результаты расчетов приведены в табл. 4. Погрешности вычислены методом накопления ошибок.

При расчетах использованы значения стандартных энтропий серебра и селена ($S^0(Ag)$ = 42.55 ± 0.50 Дж моль$^{-1}$ K^{-1}; $S^0(Se)$ = 42.44 ± ± 0.50 Дж моль$^{-1}$ K^{-1}) [44, 50], а также стандартных термодинамических функций Sb_2Se_3 (табл. 4). Использованный при расчетах набор стандартных интегральных термодинамических функций соединения Sb_2Se_3 является взаимосогласованным и вполне надежным. Стандартные теплота образования и энтропия этого соединения, рекомендованные в современных справочниках [44, 45], практически совпадают, а значения их стандартных свободных энергий Гиббса образования, рассчитанные нами из энтальпии и энтропии образования, очень близки к данным работ, выполненных методом ЭДС [44, 51].

Сопоставление полученных нами результатов по стандартным термодинамическим функциям с литературными данными (табл. 4) показывает, что для RT-Ag_2Se они хорошо согласуются, а для соединения $AgSbSe_2$ наблюдается резкое отличие наших данных от [43]. По нашему мнению, дан-

Таблица 1. Результаты компьютерной обработки данных измерений ЭДС в фазовой области $Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}(\gamma)$ + Sb_2Se_3 + Se для получения линейного уравнения температурной зависимости ЭДС типа (2)

Составляющие уравнения $E = a + bT \pm t\left[(S_E^2/n) + S_b^2(T-\bar{T})^2\right]^{1/2}$							
T_i, K	E_i, мВ	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	$\tilde{E}$	$E_i - \tilde{E}$	$(E_i - \tilde{E})^2$
300.2	307.2	−73.12	−22463.49	5347.02	307.13	0.07	0.00
303.4	308	−69.92	−21536.39	4889.27	307.37	0.63	0.40
306.2	307.6	−67.12	−20647.14	4505.54	307.57	0.03	0.00
310.3	308.7	−63.02	−19455.30	3971.94	307.87	0.83	0.68
317.5	308.4	−55.82	−17215.92	3116.24	308.40	0.00	0.00
325.1	307.9	−48.22	−14847.96	2325.49	308.96	−1.06	1.12
330	309.9	−43.32	−13425.90	1876.91	309.32	0.58	0.34
334.6	309.2	−38.72	−11973.25	1499.50	309.66	−0.46	0.21
338.5	309.8	−34.82	−10788.27	1212.66	309.94	−0.14	0.02
343.7	310.8	−29.62	−9206.93	877.54	310.32	0.48	0.23
347.9	310.2	−25.42	−7886.32	646.35	310.63	−0.43	0.19
355.2	310.6	−18.12	−5629.11	328.46	311.17	−0.57	0.32
359.7	311.3	−13.62	−4240.94	185.60	311.50	−0.69	0.47
363.6	311.1	−9.72	−3024.93	94.54	311.79	−0.69	0.47
368.8	312.7	−4.52	−1414.45	20.46	312.17	0.53	0.28
376.1	312.3	2.78	867.15	7.71	312.70	−0.40	0.16
381.3	313.4	7.98	2499.89	63.63	313.09	0.31	0.10
388.5	314.3	15.18	4770.03	230.33	313.61	0.69	0.47
392.3	313.3	18.98	5945.39	360.11	313.89	−0.59	0.35
398.1	314.7	24.78	7797.22	613.88	314.32	0.38	0.15
403.7	314.3	30.38	9547.39	922.74	314.73	−0.43	0.19
407.8	315	34.48	10860.15	1188.64	315.03	−0.03	0.00
414.9	315.1	41.58	13100.81	1728.62	315.03	0.07	0.00
419.1	315.9	45.78	14460.85	2095.50	315.86	0.04	0.00
422.5	315.8	49.18	15529.99	2418.34	316.11	−0.31	0.10
428.4	316.9	55.08	17453.80	3033.44	316.54	0.36	0.13
433.6	317.2	60.28	19119.76	3633.28	316.93	0.27	0.08
437.2	317.3	63.88	20268.07	4080.23	317.19	0.11	0.01
442.7	317.8	69.38	22047.90	4813.12	317.59	0.21	0.04
448.8	318.3	75.48	24024.22	5696.73	318.04	0.26	0.07
$\bar{T} = 381.66$	$\bar{E} = 228.63$		$\sum E(T_i - \bar{T}) = 6189.84$	$\sum(T_i - \bar{T})^2 = 48710.38$			$\sum(E_i - \tilde{E})^2 = 25.78$

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости ЭДС (T = 300–450 K) для сплавов Ag–Sb–Se

Фазовая область	E, мВ $= a + bT \pm 2\tilde{S}_E(T)$
$Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}(\gamma) + Sb_2Se_3 + Se$	$285.09 + 0.0734T \pm 2\left[\frac{0.24}{30} + 3.8\times10^{-6}(T-373.3)^2\right]^{1/2}$
$Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}(\gamma) + Se$	$288.83 + 0.0339T \pm 2\left[\frac{0.22}{30} + 3.8\times10^{-6}(T-374.9)^2\right]^{1/2}$
$AgSbSe_2(\gamma) + Se$	$292.26 + 0.0181T \pm 2\left[\frac{0.26}{30} + 4.3\times10^{-6}(T-376.2)^2\right]^{1/2}$
$Ag_2Se + AgSbSe_2(\gamma) + Se$	$220.43 + 0.1035T \pm 2\left[\frac{0.22}{30} + 3.6\times10^{-6}(T-373.5)^2\right]^{1/2}$

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции серебра в сплавах системы Ag–Sb–Se при 298.15 K

Фазовая область	$-\Delta\overline{G}_{Ag}$	$-\Delta\overline{H}_{Ag}$	$\Delta\overline{S}_{Ag}$, Дж K^{-1} моль$^{-1}$
	кДж моль$^{-1}$		
$Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}(\gamma) + Sb_2Se_3 + Se$	29.62 ± 0.07	27.51 ± 0.07	7.08 ± 0.19
$Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}(\gamma) + Se$	28.84 ± 0.02	27.87 ± 0.07	3.27 ± 0.19
$AgSbSe_2(\gamma) + Se$	27.68 ± 0.02	28.20 ± 0.08	–1.75 ± 0.20
$Ag_2Se + AgSbSe_2(\gamma) + Se$	24.25 ± 0.02	21.27 ± 0.07	9.99 ± 0.18

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции тройных фаз в системе Ag–Sb–Se при 298.15 K

Фаза	$-\Delta_f G^0$(298 K)	$-\Delta_f H^0$(298 K)	S^0(298 K), Дж K^{-1} моль$^{-1}$
	кДж моль$^{-1}$		
Sb_2Se_3	125.9 ± 3.0	127.6 ± 1.3 [44, 45]	212.1 ± 3.3 [44, 45]
RT-Ag_2Se	48.5 ± 0.1	42.5 ± 0.2	147.5 ± 1.9
	47.64 ± 0.07 [47]	35.06 ± 0.10 [47]	169.5 ± 1.5 [47]
	50.0 ± 1.3 [45]	43.1 ± 0.8 [45]	150.2 ± 0.3 [45]
	51.2 ± 1.6 [43]	40.9 ± 1.4 [43]	–
	47.7 ± 0.5 [46]	38.9 ± 1.5 [46]	157 ± 4 [46]
$Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}$	96.0 ± 1.8	98.6 ± 0.9	183.8 ± 2.5
$Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}$	93.8 ± 1.8	97.0 ± 1.0	179.6 ± 2.5
$AgSbSe_2$	91.4 ± 1.5	93.5 ± 1.0	174.6 ± 2.4
	28.6 ± 1.6 [43]	20.7 ± 1.4 [43]	–

ные, приведенные в [43], явно заниженные – абсолютное значение свободной энергии Гиббса образования для $AgSbSe_2$ значительно ниже суммы соответствующих функций бинарных соединений Sb_2Se_3 и Ag_2Se [44, 45], что невозможно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термодинамическое исследование системы Ag–Sb–Se методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5. Получены новые комплексы взаимосогласованных термодинамических данных для тройных фаз $AgSbSe_2$, $Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}$ и $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}$ и низкотемпературной модификации соединения Ag_2Se. Результаты настоящей работы дополняют и уточняют имеющиеся в литературе термодинамические данные для $AgSbSe_2$ и низкотемпературной модификации Ag_2Se. Термодинамические данные для фаз $Ag_{0.8}Sb_{1.2}Se_{2.2}$ и $Ag_{0.9}Sb_{1.1}Se_{2.1}$ получены впервые.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте

Азербайджанской республики (грант № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolobov, A.V. and Tominaga, J., *Chalcogenides*, Springer, 2012. 277 p.
2. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te.* Ed. by Ahluwalia, G.K., Springer, 2016. 461 p.
3. Gao, M.R., Xu, Y.F., Jiang, J., and Yu, S.H., Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42(7), p. 2986.
4. Бабанлы, М.Б., Юсибов, Ю.А., Абишев, В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра,* Баку: изд.БГУ, 1993. 342 с. [Babanly, M.B., Yusibov Yu.A., and Abishev, V.T., *Ternary chalcogenides on the base of copper and silver* (In Russian), Baku: BGU, 1993. 342 p.]
5. Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 1. С. 3. [Shevel'kov, A.V., Chemical aspects of the design of thermoelectric materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77(1), p. 1. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746]
6. Semkiv, I., Ilchuk, H., Pawlowski, M., and Kusnezh, V., Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties, *Opto-Electronics Review,* 2017, vol. 25, p. 37.
7. Guin, S.N., Srihari, V., and Biswas, K., Promising thermoelectric performance in *n*-type $AgBiSe_2$: Effect of aliovalent anion dopin, *J. Mat. Chem. A.*, 2015, vol. 3, p. 648.
8. Dahshan, A., Hegazy, H.H., Aly, K.A., and Sharma, P., Semiconducting Ge–Se–Sb–Ag chalcogenides as prospective materials for thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, vol. 526, p. 117.
9. Horichok, I., Ahiska, R., Freik, D., Nykyruy, L., Mudry, S., Matkivskiy, O., and Semko, T., Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag–Pb–Sb–Te System, *J. Electronic Mater.,* 2016, vol. 45(3), p. 1576.
10. Kusz, B., Miruszewski, T., Bochentyn, B., Łapiński, M., and Karczewski, J., Structure and Thermoelectric Properties of Te–Ag–Ge–Sb (TAGS) Materials Obtained by Reduction of Melted Oxide Substrates, *J. Electronic Mater.*, 2016, vol. 45(2), p. 1085.
11. Namitha-Asokan, T., Urmila, K.S., and Pradeep, B., Electrical and photoconductivity studies on $AgSbSe_2$ thin films, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2015, vol. 73, p. 012013.
12. Иванов-Щиц, А.К., Мурин, И.В., *Ионика твердого тела,* Т. 1. изд. С.-Петерб. ун-та: 2000, 616 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics* (In Russian), vol. 1, Sankt-Petersburg, 2000, 616 p.]
13. Li, L., Liu, Y., Dai, J., Hong, A., Zeng, M., Yan, Z., Xu, J., Zhang, D., Shan, D., Liu, Sh., Ren, Z., and Liu, J.-M., High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound Ag_8SnSe_6, *J. Mater. Chem. C.*, 2016, vol. 4, p. 5806.
14. Березин, В.М., Вяткин, Г.П. *Суперионные полупроводниковые халькогениды*. Челябинск: Изд. Ю.УрГУ, 2001, 135 с. [Beryozin, V.M. and Byatkin, G.P., *Superionic semiconducting chalcogenids* (In Russian), Chelyabinsk, 2001. 135 p.]
15. Qiu, P., Agne, M.T., Liu, Y., Zhu, Y., Chen, H., Mao, T., Yang, J., Zhang, W., Haile, S.M., Zeier, W.G., Janek, J., Uher, C., Shi, X., Chen, L., and Snyder, G.J., Suppression of atom motion and metal deposition in mixed ionic electronic conductors, *Nat. Commun.*, 2018, 9: 2910.
16. Gao, W., Wang, Z., Huang, J., and Liu, Z., Extraordinary Thermoelectric Performance Realized in Hierarchically Structured $AgSbSe_2$ with Ultralow Thermal Conductivity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10(22), p. 18685.
17. Guin, S.N., Chatterjee, A., and Biswas, K., Enhanced thermoelectric performance in p-type $AgSbSe_2$ by Cd-doping, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4(23), p. 11811.
18. Lee, J.K., Oh, M.-W., Ryu, B., B., Lee, J.E., Kim, B.-S., Min, B.-K., Joo, S.-J., Lee H.-W., and Park, S.-D., Enhanced thermoelectric properties of $AgSbTe_2$ obtained by controlling heterophases with Ce doping, *Nature Scientific Reports*, 2017, vol. 7, Article number: 4496.
19. Yan, M., Tan, X., Huang, Z., Liu, G., Jiang, P., and Bao, X., Synergetic optimization of electronic and thermal transport for highperformance thermoelectric GeSe–$AgSbTe_2$ alloy, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6(18), p. 8215.
20. Zlomanov, V.P., Khoviv, A.M., and Zavrazhnov, A.Yu., *Physicochemical Analysis and Synthesis of Nonstoichiometric Solids.* In: *InTech. Materials Science – Advanced Topics*, 2013, p. 103.
21. Babanly, M.B., Chulkov, E.V., Aliev, Z.S., Shevelkov, A.V., and Amiraslanov, I.R., Phase diagrams in the materials science of topological insulators based on metal chalcogenides, *Russ. J. Inorg. Chem.,* 2017, vol. 62(13), p. 1703.
22. Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z., Tagiyev, D.B., and Yusibov, Yu.A., Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64(13), p. 1649.
23. Babanly, M.B., Yusibov, Y.A., and Babanly, N.B. *The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides./ Electromotive force and measurement in several systems.* Ed. S. Kara. Intechweb.Org. 2011, p. 57.
24. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Определение методом эдс термодинамических свойств насыщенных твердых растворов соединений системы Ag–Sn–Se. *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. С.1199. [Moroz, M.V. and Prokhorenko, M.V., Measurement of the

thermodynamic properties of saturated solid solutions of compounds in the Ag–Sn–Se system by the EMF method, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2015, vol. 89, p.1325.]

25. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В., Рудык, Б.П. Термодинамические свойства фаз в системе Ag–Ge–Te. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1314. [Moroz, M.V., Prokhorenko, M.V., and Rudyk, B.P., Thermodynamic Properties of Phases of the Ag–Ge–Te System, *Russ. J. Electrochem*. 2014, vol. 50, p. 1177.]
26. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Определение термодинамических свойств насыщенных твердых растворов системы Ag–Ge–Se методом ЭДС. *Электрохимия*. 2015. Т.51. С.784. [Moroz, M.V. and Prokhorenko, M.V., Determination of Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of the Ag–Ge–Se System Using EMF Technique, *Russ. J. Electrochem,* 2015, vol. 51, p. 697.]
27. Tesfaye, F. and Taskinen, P., Experimental thermodynamic study of the equilibrium phase $AgBi_3S_5$ by an improved EMF method, *Thermochim. Acta*, 2013, vol. 562, p. 75.
28. Aspiala, M., Tesfaye, F., and Taskinen, P., Thermodynamic study in the Ag–Sb–S system by the EMF method, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, vol. 98, p. 361.
29. Babanly, N.B., Orujlu, E.N., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Y.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag_4RbI_5, *J. Chem. Thermodynamics*, 2019, vol. 128, p. 78.
30. Babanly, N.B., Imamaliyeva, S.Z., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., and Babanly, M.B., Thermodynamic study of the Ag–Tl–Se system using the EMF method with Ag_4RbI_5 as a solid electrolyte, *J. Sol. State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1143.
31. Алвердиев, И.Дж., Имамалиева, С.З., Бабанлы, Д.М., Юсибов, Ю.А., Тагиев, Д.Б., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра–олова методом эдс с твердым электролитом Ag_4RbI_5. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 629. [Alverdiyev, I.J., Imamaliyeva, S.Z., Babanly, D.M., Yusibov, Yu.A., Tagiyev, D.B., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of Siver–Tin Selenides by the EMF Method with Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.,* 2019, vol. 55, p. 467.]
32. Машадиева, Л.Ф., Мансимова, Ш.Г., Юсибов, Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование системы $2PbTe–AgSbTe_2$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 122. [Mashadieva, L.F., Mansimova, Sh.G., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of the $2PbTe–AgSbTe_2$ System Using EMF Technique with the Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p.106.]
33. Babanly, M.B., Mashadieva, L.F., Aliev, Z.S., Shevelkov, A.V., and Yusibov, Y.A., Phase Diagram and Thermodynamic Properties of Compounds of the AgI–TlI–I System, *J. Alloys Compd*. 2012, vol. 524, p. 38.
34. Mashadieva, L.F., Aliev, Z.S., Shevelkov, A.V., and Babanly, M.B., Experimental investigation of the Ag–Bi–I ternary system and thermodynamic properties of the ternary phases, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 551, p. 512.
35. Алвердиев, И.Дж., Багхери, С.М., Имамалиева, С.З., Юсибов, Ю.А., Бабанлы, М.Б. Термодинамическое исследование соединения Ag_8GeSe_6 методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5. *Электрохимия.* 2017. Т. 53. С. 622. [Alverdiev, I.Dzh., Bagkheri, S.M., Imamalieva, S.Z., Yusibov, Yu.A., and Babanly, M.B., Thermodynamic Study of Ag_8GeSe_6 by EMF with an Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte, *Russ. J. Electrochem,* 2017, vol. 53, p. 551.]
36. Mashadiyeva, L.F., Kevser, J.O., Aliev, I.I., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., Aliev, Z.S., and Babanlı, M.B., The $Ag_2Te–SnTe–Bi_2Te_3$ system and thermodynamic properties of the $(2SnTe)_{1-x}(AgBiTe_2)_x$ solid solutions series, *J. Alloys. Compd.*, 2017, vol. 724, p. 641.
37. Mashadiyeva, L.F., Kevser, J.O., Aliev, I.I., Yusibov, Y.A., Taghiyev, D.B., Aliev, Z.S., and Babanlı, M.B., Phase Equilibria in the $Ag_2Te–SnTe–Sb_2Te_3$ System and Thermodynamic Properties of the $(2SnTe)_{12x}(AgSbTe_2)_x$ Solid Solution, *Phase equilibria and diffusion*, 2017, vol. 38, p. 603.
38. Бабанлы, М.Б., Машадиева, Л.Ф., Велиева, Г.М., Имамалиева, С.З., Шыхыев, Ю.М. Термодинамическое исследование систем Ag–As–Se и Ag–S–I методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 424. [Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Veliyeva, G.M., Imamalieva, S.Z., and Shykhyev, Y.M., Thermodynamic Study of the Ag–As–Se and Ag–S–I Systems Using the EMF Method with a Solid Ag_4RbI_5 Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.,* 2009, vol. 45, p. 399.]
39. Geller, S. and Wernick J.H., Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chloride-Like Structure: $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$, $AgBiS_2$, $AgBiSe_2$, *Acta Crystallogr.*, 1959, vol. 12, p. 46.
40. *Pearosn's Handbook of Crystallographic Date of Intermetallic Phases* / ed by P. Villars, ASM International. Materials Park. OH 44073, 1997, vols. 1–2.
41. Тарасевич, С.А., Ковалева, И.С., Медведева, З.С., Антонова, Л.И. Исследование взаимодействия в системе Ag–Sb–Se. *Журн. неорган. химии*. 1971. Т. 16. С. 3341. [Tarasevich, S.A., Kovaleva, I.S., Medvedev, Z.S., and Antonova, L.I., Interaction study in the Ag–Sb–Se system, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1971, vol. 16, p. 3341.]
42. Boutserrit, A., Ollitrault-Fichet, R., Rivet, J., and Dugué, J., Description du systéme ternarie Ag–Sb–Se, *J. Alloys and Compounds,* 1993, vol. 191, p. 223.
43. Мороз, Н.В., Прохоренко, М.В. Термодинамические свойства промежуточных фаз системы Ag–Sb–Se. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. С. 754. [Moroz, M.V. and Prokhorenko, M.V., Thermodynamic Properties of the Intermediate Phases of the Ag–Sb–Se System, *Russ. J. Phys. Chem. A,* 2014, vol. 88(5), p. 742.]
44. *База данных термические константы веществ*. Электронная версия под ред. В.С. Иориша и В.С. Юнгмана. 2006 г. http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv [*Database of thermal constants of substances,*

Electronic version, Ed.: Iorish, V.S. and Jungman, V.S., 2006, http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.]

45. Герасимов, Я.И., Крестовников, А.Н., Горбов, С.И., *Химическая термодинамика в цветной металлургии,* Справочник, т.6. М.: Металлургия, 1974. 312 с. [Gerasimov, Y.I., Krestovnikov, A.N., and Gorbov, S.I., *Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy* (in Russian), Reference book. vol. 6, M.: Metallurgy, 1974, 312 p.]
46. Аббасов, А.С. *Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ*. Баку: Элм. 1981. 87 с. [Abbasov, A.S., *Thermodynamic properties of some semi-conductor substances* (in Russian), Baku: Elm, 1981, 87 p.]
47. Feng, D., Taskinen, P., and Tesfaye, F., Thermodynamic stability of Ag_2Se from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell, *Sol.State Ionics,* 2013, vol. 231, p. 1.
48. Морачевский, А.Г., Воронин, Г.Ф., Гейдерих, В.А., Куценок, И.Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: ИЦК "Академкнига". 2003, 334 с. [Morachevsky, A.G., Voronin, G.F., Geiderich, V.A., and Kutsenok, I.B. *Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metal systems* (in Russian), M.: ICC "Akademkniga", 2003, 334 p.]
49. Бабанлы, М.Б., Юсибов, Ю.А. *Электрохимические методы в термоди-намике неорганических систем*. Баку, Элм, 2011, с.306. [Babanly, MB and Yusibov, Yu.A., *Electrochemical methods in the thermodynamics of inorganic systems* (in Russian), Baku: Elm, 2011, p. 306.]
50. Kubaschewski, O., Alcock, C.B., and Spenser, P.J., *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, 1993, 350 p.
51. Мелех, Б.Т., Степанова, Н.Б., Фомина, Т.А. Термодинамические свойства соединений в системе Sn–Se. *Журн. физ. химии*. 1971. Т.45. С. 2018. [Melekh, B.T., Stepanova, N.B., and Fomina, T.A., Thermodynamic properties of compounds in the Sn–Se system (in Russian), *Russ. J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 45, p. 2018.]

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 3, с. 171–189

УДК 541.138.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНО-Ц-КИСЛОТЫ

© 2021 г. А. А. Конарев*

Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научный центр "НИОПИК"
ул. Большая Садовая, 1, корп. 4, Москва, ГСП-5, 123995 Россия

**e-mail: konarev.niopik@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.05.2020 г.
После доработки 02.10.2020 г.
Принята к публикации 19.10.2020 г.

Исследовано влияние условий препаративного восстановления 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, в частности состава электролита, материала катода, плотности тока, температуры, концентрации исходной диаммонийной соли 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, на выход 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина по веществу и по току. Определены оптимальные условия препаративного электросинтеза 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина в аммиачной буферной среде с pH 7.0–8.4, обеспечивающие выход 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина по веществу и по току соответственно 97.5–98.5 и 65.0–72.2%, которые апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках с электролизером фильтр-прессной конструкции. На основании полученных экспериментальных данных на укрупненной лабораторной и пилотной установках разработана технология электросинтеза амино-Ц-кислоты, которая отражена в опытно-промышленном регламенте на производство амино-Ц-кислоты и в техническом задании на проектирование опытно-промышленного электролизера на токовую нагрузку 3 кА.

Ключевые слова: 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, 2-амино-4,8-дисульфокислота нафталина, амино-Ц-кислота, вольтамперометрия, препаративный электросинтез, пилотная установка

DOI: 10.31857/S0424857021030051

ВВЕДЕНИЕ

Аминосульфокислоты нафталина, в частности кислая натриевая соль 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина (**амино-Ц-кислота**), 1-амино-3,6,8-трисульфокислота нафталина (**Т-кислота**), изомерная смесь 1,6- и 1,7-аминосульфокислот нафталина (**Клеве-кислоты**), являются важнейшими промежуточными продуктами в производстве красителей [1, 2]. В промышленности кислую натриевую соль 2-амино-4,8-дисульфокислоту нафталина (**АДСКН**) получают восстановлением чугунной стружкой соответствующей 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина (**НДСКН**), предварительно выделенной из нитросульфомассы в виде диаммонийной соли [3, 4]. Выход АДСКН по стадии восстановления составляет около 100%, а по стадии выделения из раствора – 78–79%. Производство АДСКН относится к разряду сложных многостадийных процессов, связанных с выделением из реакционных масс целевых изомеров сульфокислот, и отягощено большим количеством неутилизируемых твердых и жидких отходов. При получении 1 т АДСКН образуется 1.7 т железного шлама, который направляется в шламонакопитель и переработке не подвергается. Кроме того, выход и качество амино-Ц-кислоты зависят от активности чугунной стружки и ее подготовки перед восстановлением.

Наиболее узким местом в производстве амино-Ц-кислоты является стадия восстановления соответствующей диаммонийной соли НДСКН. Использование каталитического гидрирования диаммонийной соли НДСКН не исключает всех недостатков, присущих вышеуказанному способу восстановления. К тому же, каталитическое гидрирование НДСКН требует применения катализаторов на основе благородных металлов и дорогостоящего оборудования – автоклавов. В патентах [5, 6] приводятся данные по восстановлению диаммонийной соли НДСКН в виде магниевой или аммонийной соли НДСКН на катализаторе Pd/C или Pt/C в присутствии водного раствора формиата натрия и гидроокиси железа под давлением 5–30 бар при температуре 70–120°C и pH 4–5. В связи с недостатками каталитического восстановления диаммонийной соли НДСКН возникла задача поиска других методов восстановления, которые могли бы успешно конкурировать с традиционными.

Альтернативным методом получения АДСКН может быть электрохимическое восстановление диаммонийной соли НДСКН. Однако сведения

по электрохимическому препаративному восстановлению НДСКН в научной и патентной литературе не приводятся, а лишь имеются данные о полярографическом восстановлении изомерных 1-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина и 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина [7]. В то же время в работах [8, 9] исследовано препаративное электрохимическое восстановление технической изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафтилнитросульфокислот в соответствующие аминосульфокислоты нафталина (Клеве-кислоты) в сильнокислой и аммиачно-буферной средах на различных катодных материалах. Более обстоятельно исследовано электрохимическое восстановление 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина в сильнокислой среде как в условиях препаративного восстановления, так и полярографического [10–12]. Поскольку электрохимическое восстановление нитросульфокислот нафталина в соответствующие аминосульфокислоты осуществляется, судя по литературным данным [8–12], в различных средах, а электрохимическое восстановление диаммонийной соли НДСКН ранее не изучалось, поэтому настоящее исследование посвящено разработке препаративного электросинтеза АДСКН из соответствующего нитросоединения для создания электрохимической технологии получения амино-Ц-кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поляризационные кривые на стеклоуглероде марки СУ-2000 (**СУ**) регистрировали с помощью полярографа ПУ-1 (Россия) в дифференциальном режиме. Применявшийся в работе стационарный электрод представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диаметром 2 мм [13].

Ячейка представляла собой конический стеклянный сосуд объемом 20 см^3 с термостатируемой рубашкой. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, относительно которого и приведены значения потенциалов. В качестве вспомогательного электрода использовали также насыщенный каломельный полуэлемент.

Для получения воспроизводимых результатов СУ шлифовали на мелкой шкурке, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином с оксидом алюминия. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Непосредственно перед записью каждой вольт-амперной кривой электрод промывали водой и протирали фильтровальной бумагой. Электролит, в который погружали электрод, продували инертным газом для удаления растворенного кислорода.

Фоновыми электролитами служили растворы NaOH с концентрацией 0.1–1.0 N и аммиачные буферные растворы с pH 7.0–8.4, а также растворы хлорида аммония с концентрацией 0.1–0.4 N.

Препаративный электросинтез амино-Ц-кислоты в гальваностатическом режиме проводили в лабораторном электролизере, изготовленном из стекла, с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной МК-40. Термостатируемый стеклянный электролизер имел пришлифованную крышку, в которой предусмотрены штуцеры для термометра, отбора проб, отвода газов из катодного и анодного пространств, а также для токоподводов к электродам.

Для электролиза применяли катоды из различных конструкционных материалов в виде перфорированного цилиндра с поверхностью 0.30 дм^2. Анодом служила платиновая пластинка. Рабочий объем электролизера составлял 0.060–0.070 л. Необходимую температуру католита поддерживали с помощью термостата U-15 (Германия). Перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой ММ-3М (Россия).

Для масштабирования и уточнения условий электросинтеза АДСКН электролиз в гальваностатическом режиме проводили на укрупненной лабораторной и пилотной установках на токовую нагрузку 20 и 100 А соответственно. Каждая из установок состояла из электролизера, позиция Э-1, промежуточных стеклянных емкостей с рубашкой для анолита, позиция Е-1, и католита Е-2, двух шестеренчатых насосов, позиции Н-1 и Н-2, фазоразделителей Ф-1 и Ф-2, выпрямителя тока, амперметра, вольтметра и трубопроводов с арматурой (рис. 1).

Лабораторный электролизер позиция Э-1 представлял собой двухкамерный аппарат фильтрпрессной конструкции с разделением анодного и катодного пространств катионообменной мембраной МК-40 (Россия). Катод применяли в виде перфорированной пластины из никеля марки Н3 с рабочей поверхностью 1 дм^2, анодом служила пластина из свинцово-серебряного сплава (~1.0% Ag) с такой же поверхностью. Анолитом служил 10%-ный раствор серной кислоты. Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми насосами, позиции Н-1 и Н-2, производительностью 150–180 л/ч из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей Е-1 и Е-2 соответственно. Объем католита составлял 0.25–0.30 л, а объем анолита – 0.15–0.20 л. Образующиеся в ходе электролиза газообразные продукты: водород отделяется от католита в фазоразделителе, позиция Ф-2, а кислород – в фазоразделителе, Ф-1.

В качестве источника тока использовали выпрямитель марки ВСА-5А-К (Россия). Силу тока

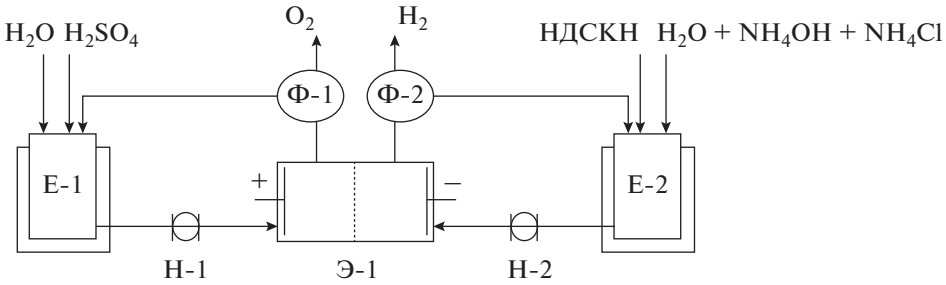


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электросинтеза АДСКН на укрупненной лабораторной и пилотной установках.

в цепи и напряжение на ячейке и фильтр-прессном электролизере измеряли вольтмиллиамперметрами М2018 (Россия).

Пилотный электролизер представлял собой мембранный аппарат фильтр-прессного типа с двумя монополярными ячейками (рис. 2).

Этот тип электролизера характеризуется наибольшей производительностью по сравнению с другими известными электролизерами, работающими в промышленности [14], что важно для производств большой мощности, каким является производство амино-Ц-кислоты. Каждая ячейка включала в себя катод с рабочей поверхностью 4 $дм^2$ и анод с такой же поверхностью, отделенные друг от друга катионообменной мембраной МК-40. Катоды изготовлены из никеля марки Н-3 в виде пластины, а в качестве анода использовали свинцово-серебряный сплав (~1.0% Ag), как наиболее коррозионно-стойкий в растворах серной кислоты при анодной поляризации [15]. Возможный срок службы свинцово-серебряного сплава (1% Ag) в условиях электросинтеза аминосульфокислот нафталина 3–4 года. Легирование свинца серебром способствует образованию при анодной поляризации тетрагональной модификации диоксида свинца β-PbO_2, содержание которого в оксидной пленке увеличивается с ростом концентрации серебра в сплаве. Тетрагональная модификация диоксида свинца β-PbO_2 характеризуется меньшими размерами кристаллов по сравнению с ромбической модификацией α-PbO_2, что способствует улучшению защитных свойств пленки.

Монополярные ячейки разделены между собой распределительной вставкой из полипропилена, имеющей в нижней и верхней частях штуцеры, служащие соответственно для подвода электролита в катодные пространства обеих ячеек и вывода продуктов электролиза из них. Для этой же цели служили соответствующие отверстия в катодах.

В анодные пространства электролит поступал через нижние отверстия в анодах и крайних рамах, продукты электролиза выводили через отверстия в верхней части анодов и крайних рамах.

При помощи нажимных плит и стяжных болтов обеспечивали герметичное соединение элементов электролизера в определенном порядке: электродов, резиновых прокладок, мембран, рам

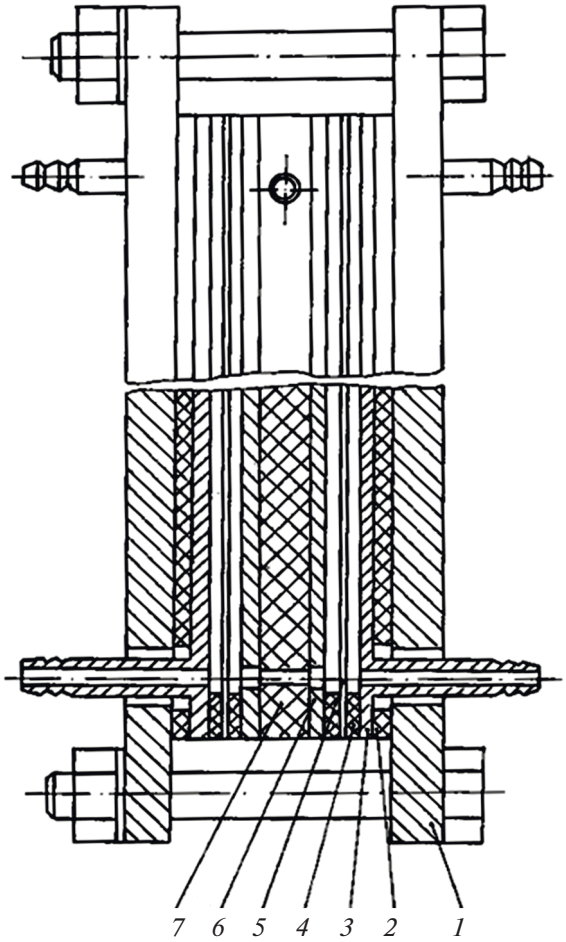


Рис. 2. Пилотный мембранный электролизер на токовую нагрузку 100 А: *1* – стяжная плита; *2* – прокладка; *3* – анод; *4* – рама; *5* – мембрана; *6* – катод; *7* – распределительная вставка.

и распределительной вставки. Два верхних стяжных болта и шпильку использовали для закрепления кронштейнов, на которые устанавливали фазоразделители (сепараторы), изготовленные из винипласта, для разделения жидких и газообразных продуктов электролиза. Сепараторы снабжены соответствующими штуцерами для ввода и вывода этих продуктов в соответствии с технологической схемой (рис. 1).

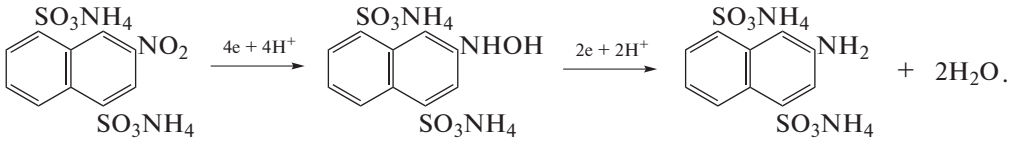
Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми насосами, позиции Н-1 и Н-2, производительностью 200 л/ч из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей Е-1 и Е-2 соответственно. Объем католита составлял 4–6 л, а объем анолита – 2–3 л. Образующиеся в ходе электролиза газообразные продукты: водород отделяется от католита в фазоразделителе, позиция Ф-2, а кислород – в фазоразделителе, позиция Ф-1.

Источником питания пилотной установки применяли выпрямительный агрегат марки ВАКГ-18/9-320 (Россия).

Диаммонийную соль НДСКН в виде пасты с содержанием основного вещества около 50–60% использовали с действующего производства – Березниковского химического завода.

Для полярографических исследований и поляризационных измерений диаммонийную соль НДСКН дважды перекристаллизовывали из дистиллированной воды с углем. Очищенная диаммонийная соль НДСКН представляла собой кристаллическое вещество светло-кремового цвета с содержанием основного вещества 99.6–99.8%.

АДСКН получали электрохимическим восстановлением соответствующей диаммонийной соли нитродисульфокислоты нафталина как в кислой, так и в аммиачной буферной средах по реакции:



В ходе препаративного электролиза полярографически и вольтамперометрически контролировали изменение концентрации исходного нитросоединения и продуктов реакции [13].

Концентрацию промежуточно образующихся нитрозо- и гидроксиламинодисульфокислот нафталина определяли вольтамперометрически на фоне 0.1 М раствора NaOH в дифференциальном режиме [13], а концентрацию АДСКН в реакционном растворе и в выделенном продукте – методом диазотирования [1]. Реакционный раствор, полученный после электрохимического восстановления диаммонийной соли НДСКН, предварительно подкисляли концентрированной серной кислотой до ее концентрации в растворе 30–40 г/л и загружали в термостатированный стеклянный аппарат с рамной мешалкой. При температуре 75–78°С и перемешивании загружали в аппарат активированный уголь и обрабатывали им раствор в течение 45–60 мин. Затем раствор аминодисульфокислоты нафталина отфильтровывали от угля и загружали в чистый аппарат. При температуре 75–78°С и перемешивании в очищенный раствор АДСКН загружали хлорид натрия, создавая его концентрацию 70–80 г/л. Образующуюся суспензию амино-Ц-кислоты размешивали в течение 1.0–1.5 ч при температуре 75–78°С. Затем, не останавливая мешалку, охлаждали суспензию до комнатной температуры. АДСКН выделяется из раствора в виде кислой натриевой соли. Выпавший осадок амино-Ц-кислоты отфильтровывали на стеклянном фильтре, тщательно отжимали и анализировали на соответствие полученного продукта требованиям ТУ 6-14-207-84. Электрохимически полученная амино-Ц-кислота по внешнему виду, содержанию кислой натриевой соли 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина в пасте, содержанию нерастворимого остатка, выходу диазо-Ц-кислоты и растворимости последней соответствует требованиям ТУ 6-14-207-84.

Исследование коррозионной стойкости катодных материалов проводили в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.0–8.5 при плотности тока 10–30 А/дм^2, температуре 50–70°С, концентрации диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М. Анолитом служил 10%-ный раствор серной кислоты.

Установка для изучения коррозионной стойкости катодных материалов представляла собой электролизер с разделенными катионообменной мембраной МК-40 катодным и анодным пространствами. В качестве катода использовали образцы из различных материалов размером 40 × 10 × 3 мм, анодом служила платиновая пластина размером 40 × 10 × 1 мм. В качестве источника тока использовали выпрямитель ВСА-5А-К (Россия), а силу тока в цепи измеряли вольтмиллиамперметром М 2018 (Россия).

Объем раствора диаммонийной соли НДСКН рассчитывали исходя из 10-часового испытания

Таблица 1. Влияние состава электролита на выход АДСКН по веществу и по току. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока –10 А/дм^2, температура 70°С

Материал катода	Электролит	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH раствора после электролиза
Свинец	Вода	94.3	49.0	3.94
	1.17%-ный раствор NaCl	94.3	47.0	7.95
	1.1%-ный раствор NH_4Cl	96.0	76.0	3.87
	5.0%-ный раствор H_2SO_4	68.9	35.2	0.77
	15.5%-ный раствор H_2SO_4	76.8	42.7	–0.04
Сталь Х18Н10Т	Вода	92.1	44.5	8.00
	2.34%-ный раствор NaCl	89.2	51.3	7.80
	2.14%-ный раствор NH_4Cl	93.7	49.0	7.80
	0.7% NH_4OH + 2.14% NH_4Cl	97.5	39.0	8.00
	3.5% NH_4OH + 2.14% NH_4Cl	94.5	31.0	8.75

одного образца. Перед опытом образцы катодов обезжиривали в этиловом спирте, промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали с точностью до 0.0001 г. По окончании опыта образцы промывали водой, сушили при 100°С в течение 1.0–1.5 ч, затем взвешивали. Коррозию образцов оценивали по полной потере массы катода (г/м^2) – разность массы образца до и после опыта. Исходя из полной потери массы электрода рассчитывали скорость коррозии (V, г/(м^2 ч)) по формуле:

$$V = \frac{m_0 - m_1}{St}, \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного образца, г; m_1 – масса образца после электролиза, г; S – площадь образца, м^2; t – продолжительность электролиза, ч, а затем рассчитывали глубинный показатель коррозии ($V_{кп}$, мм/год) по формуле:

$$V_{кп} = \frac{8.76V}{\gamma}, \quad (2)$$

где V – скорость коррозии, г/(м^2 ч); γ – удельная масса образца, г/см^3; 8.76 – переводной коэффициент.

Количество выделяющегося водорода в ходе электролиза в электрохимической ячейке определяли по методике, приведенной в монографии [14], а в укрупненном лабораторном и пилотном электролизерах – газовым счетчиком марки ГСБ-400 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в научной литературе не приводятся данные по препаративному электровосстановлению диаммонийной соли НДСКН, то начальный этап разработки условий электросинтеза амино-Ц-кислоты потребовал подробного изучения электрохимического поведения диаммонийной соли НДСКН методами полярографии, вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале, а также электролиза разбавленных растворов НДСКН в гальваностатическом режиме. В результате этих предварительных исследований нами установлено, что восстановление разбавленных растворов диаммонийной соли НДСКН с концентрацией 0.04 М предпочтительно проводить в аммиачной буферной среде с pH 8.3 на никелевом катоде, на котором достигается выход АДСКН по веществу 98.0% и выход по току 61.5%. В то же время препаративное восстановление 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты в соответствующую аминотрисульфокислоту нафталина эффективно протекает в сильнокислой среде на фоне 15–17%-ной серной кислоты на свинцовом или свинцово-сурьмянистом катодах [8, 10, 16]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать растворы различного состава для восстановления диаммонийной соли НДСКН (табл. 1).

Как видно из табл. 1, на свинцовом катоде выход АДСКН существенно зависит от природы электролита и составляет 68.9–96.0%. Более низкий выход АДСКН в кислых растворах связан с тем, что в этих условиях наряду с АДСКН в реакционных растворах накапливаются в больших количествах соответствующие нитрозо- и гидроксиламинопроизводные (20.0–24.0%), которые не удается восстановить из-за протекания конкурирующей реакции выделения водорода.

В ряде работ [1, 16–19] отмечалось, что арилгидроксиламины восстанавливаются с большой скоростью закисными солями железа и меди. По

Таблица 2. Влияние концентрации гидроксида аммония на выход АДСКН по веществу и по току. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока –10 А/дм^2, температура 70°С, катод – никель марки Н3

Состав электролита	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH католита
0.7% NH_4OH	98.0	63.8	8.78
1.1% NH_4Cl	96.7	66.2	4.05
0.35% NH_4OH + 1.1% NH_4Cl	98.2	74.2	4.54
0.7% NH_4OH + 1.1% NH_4Cl	98.5	72.0	8.30
1.4% NH_4OH + 1.1% NH_4Cl	98.1	73.1	8.60
5.0% NH_4OH + 1.1% NH_4Cl	91.4	72.3	9.85

Таблица 3. Влияние концентрации хлорида аммония на выход АДСКН по веществу и по току. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм^2, температура 70°С, катод – никель марки Н3

Состав электролита	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH католита
0.32% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH	98.1	73.4	8.77
0.55% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH	97.6	72.6	7.92
1.10% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH	98.5	72.0	7.60
1.87% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH	98.0	73.3	7.39

мнению авторов, соли железа и меди катализируют процесс дальнейшего восстановления арилгидроксиламина в амин благодаря осуществлению обратимых реакций в объеме раствора: $Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$ и $Cu^{2+} \rightleftarrows Cu^{+}$.

В случае электросинтеза ароматических аминосоединений соли железа и меди часто используются как катализаторы-переносчики электронов [16, 19]. При восстановлении диаммонийной соли НДСКН на свинцовом катоде в растворах серной кислоты с концентрацией 10–15% и добавкой сульфата закисного железа в количестве 0.08% выход гидроксиламинодисульфокислоты нафталина снижается с 20.0–24.0 до 8.7–11.9%, а с увеличением концентрации сульфата закисного железа до 0.16% еще больше уменьшается и составляет 4.5–6.4%. Дальнейшее увеличение концентрации сульфата закисного железа в растворе не влияет на выход промежуточного продукта, и его содержание в реакционном растворе остается сравнительно высоким, составляющим около 5.6–6.0%.

Наибольший выход АДСКН по веществу и по току как на свинцовом электроде, так и на катоде из стали Х18Н10Т достигается в растворе хлорида аммония и аммиачных буферных растворах, величина pH которых после электролиза составляет 7.80–8.75. При этом с увеличением pH заметно снижается выход АДСКН по веществу и по току. Поэтому для оптимизации состава аммиачного буферного раствора исследовано влияние концентрации гидроксида аммония и хлорида аммония на электросинтез АДСКН на катоде из никеля марки Н3 (табл. 2 и 3). На последнем, как показано в работе [9], эффективно протекает восстановление изомерной смеси 1,6- и 1,7-нитросульфокислот нафталина в аммиачной буферной среде.

Как видно из табл. 2, при увеличении концентрации гидроксида аммония от 0.35 до 1.40% в присутствии 1.1% NH_4Cl выход АДСКН по веществу и по току практически не изменяются и составляют соответственно 98.2–98.5% и 72.0–74.2%. С увеличением концентрации гидроксида аммония в растворе до 5.0% выход целевой АДСКН уменьшается и составляет 91.4%. Уменьшение выхода АДСКН по веществу с увеличением концентрации гидроксида аммония в католите обусловлено повышением pH раствора, что благоприятствует образованию побочных димерных веществ [14], на наличие которых указывают смолообразные продукты, появляющиеся в процессе электролиза в этих условиях.

При изменении концентрации хлорида аммония от 0.32 до 1.87% при постоянной концентрации гидроксида аммония (0.7%), как видно из табл. 3, выход АДСКН по веществу и по току практически не изменяется и составляет соответственно 97.6–98.5 и 72.0–73.4%. Как следует из приведенных данных в табл. 3, наиболее целесообразно восстановление диаммонийной соли НДСКН проводить в аммиачном буферном электролите составом: 1.1 – 1.87% NH_4Cl + 0.35–0.7% NH_4OH, который обеспечивает pH католита в ходе электролиза 7.40–7.60.

Из результатов, представленных в табл. 1–3, следует, что на выход АДСКН по веществу и по

Таблица 4. Выход АДСКН по веществу и по току на различных катодных материалах в растворе 1.1%-ного хлорида аммония. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока –10 А/дм^2, температура 70°С

Материал катода	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH католита
Титан ВТ1-0	90.0	54.0	6.60
Никель Н3	96.7	66.2	4.05
Сталь Ст. 3	92.5	48.5	6.87
Свинец	96.0	76.0	3.87
Сталь Х18Н10Т	94.5	60.0	4.20
Медь	97.1	60.3	4.20

Таблица 5. Выход АДСКН на различных катодных материалах в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм^2, температура 70°С

Материал катода	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH католита
Титан ВТ1-0	98.5	55.0	8.74
Никель Н3	98.5	72.2	8.95
Сталь Ст. 3	95.0	65.5	8.95
Свинец	92.4	72.9	9.05
Сталь Х18Н10Т	94.5	52.1	8.80
Медь	98.0	68.8	8.90
Сталь ЭП-467*	98.0	42.0	8.60

* Химический состав стали ЭП-467, %: C (0.12–0.18), Cr (15.0–16.5), Ni (2.0–2.5), Mo (0.9–1.3), N (0.03–0.1), остальное Fe.

току влияет не только состав фонового раствора, но и природа катодного материала. Исследование влияния материала катода на электросинтез АДСКН проводили в растворе хлорида аммония, а также в аммиачных буферных растворах. В качестве катодных материалов исследовали: никель марки Н3, титан марки ВТ1-0, свинец, медь, сталь Х18Н10Т, сталь Ст. 3 и сталь ЭП-467. Данные этого исследования представлены в табл. 4 и 5 и на рис. 3 и 4.

Как видно из табл. 4 и 5, выход АДСКН по веществу и по току зависит от материала катода и состава электролита. Наибольший выход АДСКН по веществу в растворе хлорида аммония получен на свинце, меди и никеле. Сравнительно меньший выход АДСКН по веществу (90.0–92.5%) на катодах из титана и стали Ст. 3 связан с неполной конверсией исходного нитросоединения и промежуточных продуктов из-за интенсивного выделения водорода (рис. 3).

В аммиачной буферной среде, как видно из табл. 5, на большинстве исследованных катодных материалов наблюдается высокий выход АДСКН по веществу, составляющий 94.5–98.5%. Исключением является свинцовый электрод, для которого выход целевого продукта ниже и составляет 92.4%. На титановом катоде и катоде из сплава ЭП-467 наблюдается высокий выход АДСКН по веществу, но при этом достигается низкий выход по току, 55.0 и 42.0% соответственно.

На титановом катоде процесс восстановления диаммонийной соли НДСКН как в растворе хлорида аммония, так и в аммиачном буферном растворе протекает с большей поляризацией электрода, на что указывает сдвиг потенциала в катодную область (рис. 3 и 4).

На свинцовом электроде в исследованных электролитах диаммонийной соли НДСКН восстанавливается с большим выходом по току, составляющим 72.0–76.0%. Очевидно, это связано с более высоким перенапряжением выделения водорода на свинце [20]. Действительно, как показали измерения объема выделяющегося водорода на свинце в ходе электролиза, выход водорода по току достигается самый низкий и составляет около 25.0% (рис. 3 и 4). Однако на меди и никеле, имеющих низкое перенапряжение выделения водорода [20], восстановление НДСКН в аммиачной буферной среде также протекает со сравнительно высоким выходом по току. Для этих металлов наиболее характерно образование на их поверхности при электролизе тонких губчатых сульфидных пленок, появляющихся, вероятно, в результате реакции частичного десульфирования

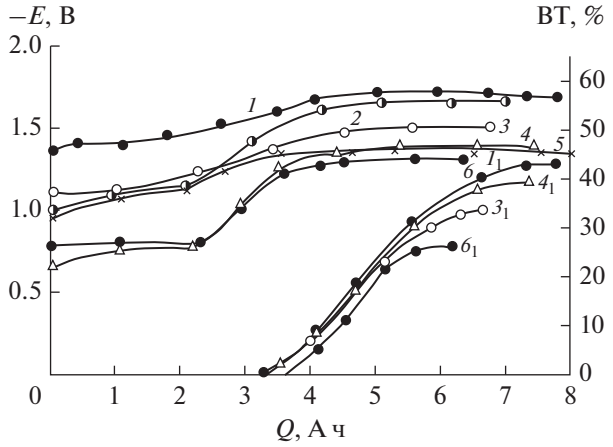


Рис. 3. Зависимость изменения потенциала катода в 1.1%-ном растворе хлорида аммония от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: *1* – титан; *2* – н/сталь Х18Н10Т; *3* – никель; *4* – медь; *5* – сталь Ст. 3; *6* – свинец, а также зависимость выхода водорода по току (ВТ) от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: 1_1 – титан; 3_1 – никель; 4_1 – медь; 6_1 – свинец. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока –10 А/дм^2, температура 70°С.

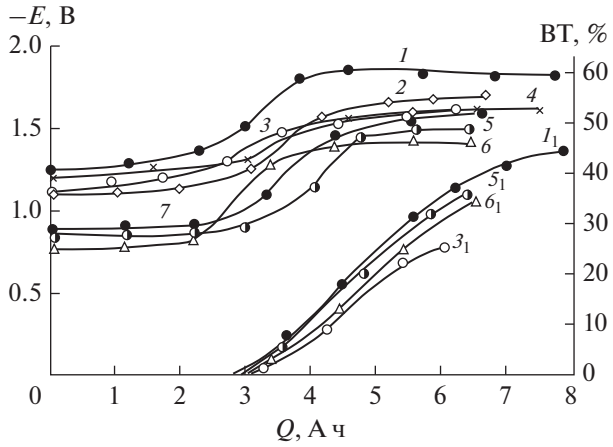


Рис. 4. Зависимость изменения потенциала катода в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3 от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: *1* – титан; *2*– сталь Х18Н10Т; *3* – никель; *4* – сталь ЭП-467; *5* – свинец; *6* – медь; *7* – сталь Ст. 3, а также зависимость выхода водорода по току (ВТ) от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: 1_1 – титан; 3_1 – никель; 5_1 – свинец; 6_1 – медь. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока –10 А/дм^2, температура 70°С.

диаммонийной соли НДСКН, приводящей к образованию побочных продуктов SO_3^{2-}, H_2S, NiS и CuS. Такие же продукты образуются при реакции десульфирования аллилсульфоната натрия на никелевом катоде в буферных фосфатно-боратных растворах [14]. При электролизе аммиачного буферного раствора (0.55% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с добавкой 6.0 г/л сульфита натрия на поверхности никелевого электрода также образуется сульфидная пленка, которая повышает эффективность электросинтеза АДСКН. Так, при плотности тока 15.0 А/дм^2 и температуре 70°С на никелевом катоде в аммиачной буферной среде (0.55% NH_4Cl + + 0.7% NH_4OH) выход АДСКН по веществу и по току составляет соответственно 95.0 и 56.6%, а в присутствии 6.0 г/л сульфита натрия – выход АДСКН по веществу и по току увеличивается до 97.0 и 70.2% соответственно. При этом было обнаружено, что в католите с добавкой сульфита натрия, полученном после электролиза, практически отсутствует гидроксиламинодисульфокислота нафталина, что повышает выход целевой АДСКН по веществу в результате конверсии промежуточного продукта в аминосоединение.

Для всех электродных материалов отмечается постепенный сдвиг потенциала в область более отрицательных значений в ходе электролиза (рис. 3 и 4). В растворе хлорида аммония при пропускании количества электричества, близкого к теоретически необходимому (3.0 А ч) для восстановления диаммонийной соли НДСКН до гидроксиламинодисульфокислоты нафталина, потенциал для каждого из исследованных катодов изменяется незначительно. Дальнейшее восстановление гидроксиламинодисульфокислоты нафталина в АДСКН сопровождается резким сдвигом потенциала электрода в катодную область, а при пропускании количества электричества, необходимого (4.5 А ч) для восстановления исходного нитросоединения до АДСКН, потенциал электродов принимает наиболее отрицательное значение, достигая потенциалов выделения водорода. Поэтому образование АДСКН в конце электролиза протекает с преимущественным выделением водорода, снижающим эффективность целевого процесса.

В аммиачной буферной среде на исследованных катодных материалах достигаются более отрицательные значения потенциалов по сравнению с раствором хлорида аммония, но при этом выход водорода по току на никеле и меди заметно меньше (рис. 4). Это должно повышать селективность электровосстановления диаммонийной соли НДСКН до АДСКН, что и наблюдается на опыте. Вероятно, сравнительно высокий выход АДСКН по току на медном и никелевом электродах вызван как уменьшением истиной плотности тока за счет развитой губчатой поверхности сульфидов никеля и меди, так и, вероятно, каталитиче-

Таблица 6. Коррозионная стойкость катодных материалов в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.0–8.5. Продолжительность электролиза 10 ч

Материал катода	Плотность тока, А/дм^2	Температура, °C	Концентрация НДСКН, М	Глубинный показатель коррозии, мм/год
Никель Н3	10	50	0.35	0.16
	10	60	0.35	0.26
	10	70	0.35	1.40
	10	80	0.35	4.00
	15	70	0.35	1.50
	20	70	0.35	4.50
	30	70	0.35	4.30
	15	50	0.35	0.30
	30	50	0.35	0.65
	15	70	0.41	2.90
	15	70	0.47	4.50
	15	70	0.54	7.00
	10	70	0.35	19.00*
Медь	10	50	0.35	0.32
Титан ВТ1-0	10	70	0.35	0.005
Сталь Х18Н10Т	10	70	0.35	0.006
Сталь Ст.3	10	50	0.35	11.6
	10	70	0.35	16.7
Сталь ЭП-467	10	70	0.35	0.35

* Концентрация гидроксида аммония 5.0%.

ской активностью поверхности катода вследствие образования на ней сульфидов никеля и меди.

В случае медного катода увеличение выходов АДСКН по веществу и по току может быть вызвано участием в процессе восстановления катализаторов-переносчиков – ионов меди переменной валентности, образующихся при коррозии электрода в ходе электролиза, влияющих в основном на стадию восстановления гидроксиламинодисульфокислоты нафталина до АДСКН.

Выбор катодного материала определялся не только эффективностью процесса восстановления НДСКН, но и его коррозионной стойкостью в условиях электролиза (табл. 6). Коррозионную стойкость исследовали тех конструкционных материалов, на катодах из которых с большей эффективностью протекает электросинтез АДСКН.

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что лучшей коррозионной стойкостью обладает титан ВТ1-0 и сталь Х18Н10Т. Однако на катодах, изготовленных из этих материалов, восстановление диаммонийной соли НДСКН протекает с выходом по току 55.0 и 52.1% соответственно против 72.2% – на никелевом катоде. Глубинный показатель коррозии для никелевого катода увеличивается с повышением температуры, плотности тока, концентрации НДСКН, а также концентрации гидроксида аммония. С увеличением концентрации гидроксида аммония до 5.0% наблюдается интенсивное коррозионное разрушение никелевого электрода, глубинный показатель коррозии которого составляет 19.0 мм/год. Очевидно, по этой причине повышается коррозия никелевого образца с увеличением концентрации исходного нитросоединения, так как в результате гидролиза диаммонийной соли НДСКН увеличивается концентрация гидроксида аммония в реакционном растворе. С увеличением температуры коррозионная устойчивость никеля в аммиачных буферных растворах понижается в результате его химического растворения с образованием аммиакатов [21]. Поэтому никель в качестве катодного материала может быть использован при плотностях тока 10–15 А/дм^2 и температуре 50–60°C.

Таким образом, исходя из коррозионной стойкости и селективности электровосстановления диаммонийной соли НДСКН в соответствующую АДСКН, для дальнейших исследований выбраны никелевый катод и аммиачный буферный раствор (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.0–8.3.

Влияние плотности тока на электросинтез АДСКН исследовали при температурах 50 и 70°C.

Таблица 7. Влияние плотности тока на выход АДСКН по веществу, по току и производительность электролизера в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, катод – никель марки Н3

Плотность тока, А/дм^2	Температура 50°С		Температура 70°С	
	выход по веществу, %	выход по току, %	выход по веществу, %	выход по току, %
10	98.2	65.0	98.5	72.2
15	97.6	58.5	97.0	65.0
20	97.5	54.1	95.0	60.0
30	95.0	48.0	92.0	53.0
40	90.5	44.2	–	–

Результаты этого исследования приведены в табл. 7 и рис. 5, из которых следует, что с увеличением плотности тока как при температуре 50°С, так и при температуре 70°С выход АДСКН по веществу и по току снижается, а производительность и энергоемкость процесса при этом существенно возрастают.

При увеличении плотности тока происходит более быстрый сдвиг потенциала электрода в область отрицательных значений, что повышает долю тока на побочный процесс выделения водорода (рис. 6). Так, при температуре 50°С с увеличением плотности тока от 10 до 40 А/дм^2 выход АДСКН по току уменьшается с 65.0 до 44.2%, а выход водорода по току при этом возрастает с 32.0 до 55.0%.

Уменьшение выхода АДСКН по веществу с увеличением плотности тока, по-видимому, связано с высоким отрицательным потенциалом электрода (–1.82...–1.91 В), реализуемым при плотностях тока 20–40 А/дм^2, при котором возможно протекание побочных процессов, в частности восстановительное десульфирование диаммонийной соли НДСКН (рис. 4). Кроме того, при плотности тока 40 А/дм^2 в ходе электролиза католит заметно подщелачивается. При этом pH католита повышается с 8.3 до 8.8. В то же время при плотностях тока 10–30 А/дм^2 pH католита увели-

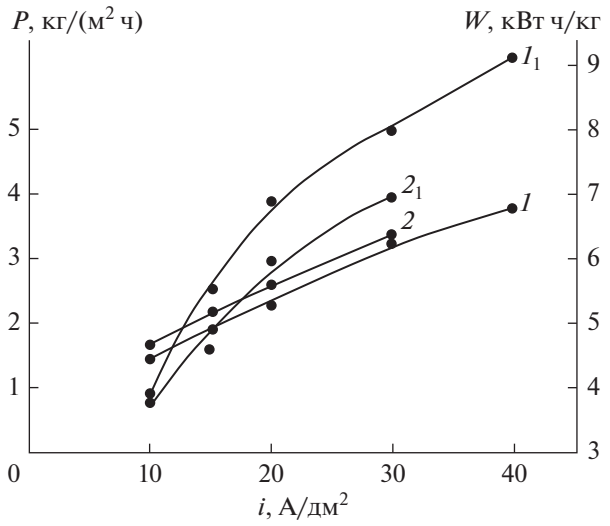


Рис. 5. Зависимость изменения производительности электролизера (*P*) при температуре 50°С (*1*) и 70°С (*2*), а также энергоемкости процесса (*W*) при температуре 50°С (1_1) и 70°С (2_1) от плотности тока в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, катод – никель марки Н3.

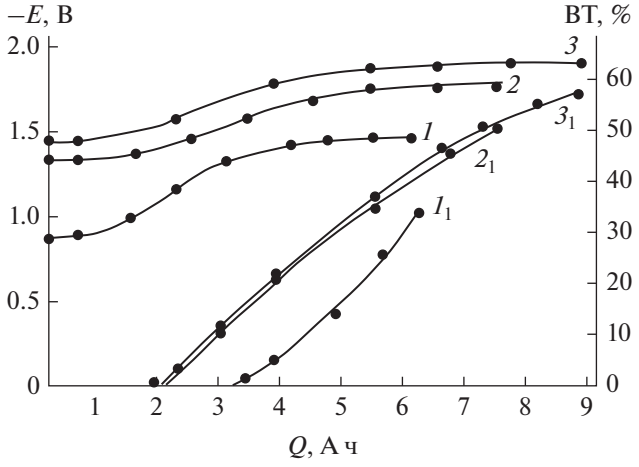


Рис. 6. Зависимость изменения потенциала катода от количества пропущенного электричества в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3 при различной плотности тока, А/дм^2: *1* – 10; *2* – 20; *3* –40, а также зависимость выхода водорода по току (ВТ) от количества пропущенного электричества при различной плотности тока, А/дм^2: 1_1 – 10; 2_1 – 20; 3_1 – 40. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, температура 50°С, катод – никель марки Н3.

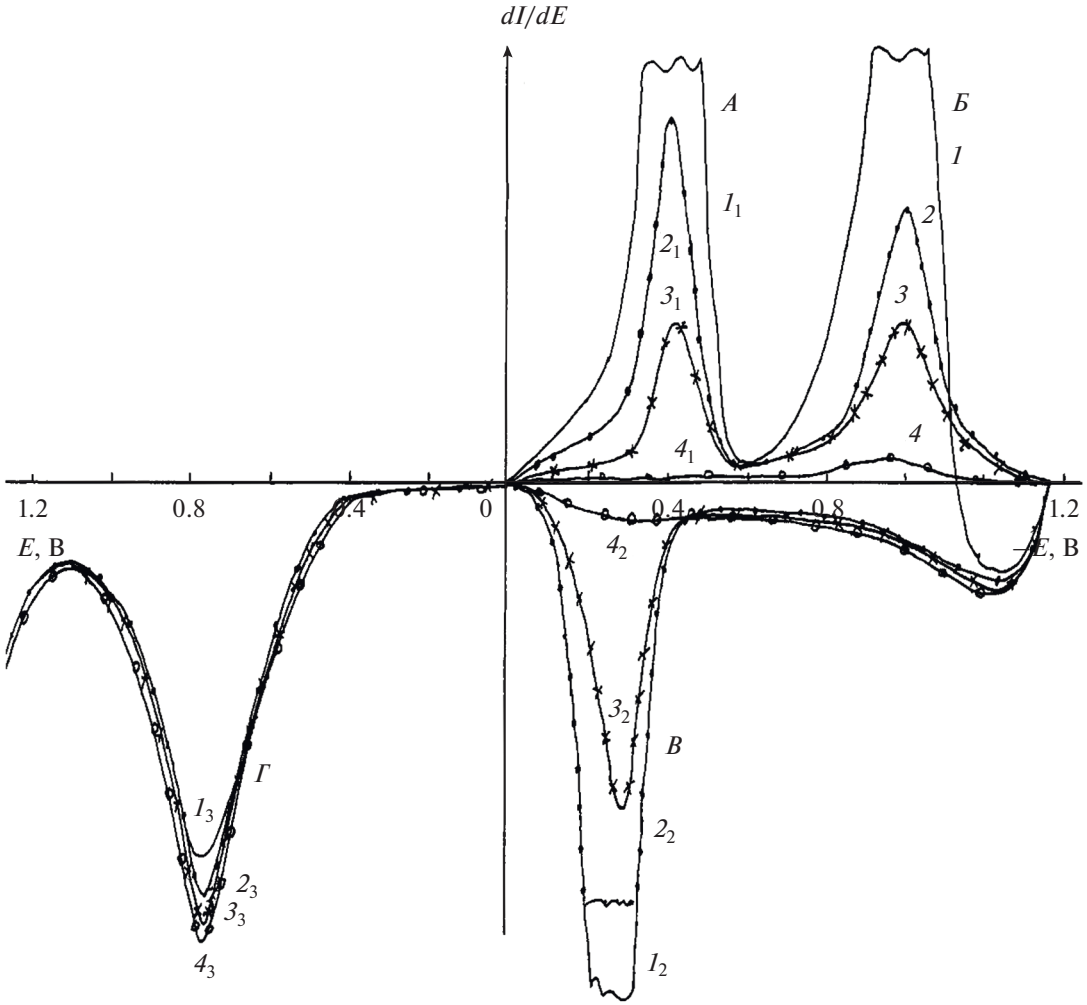


Рис. 7. Циклические дифференциальные вольтамперограммы реакционного раствора, получаемого при восстановлении диаммонийной соли НДСКН и снятого на СУ на фоне 0.1 N раствора NaOH в ходе электролиза в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5. Время от начала электролиза: 6 ч – *1*, 1_1, 1_2, 1_3; 7 ч – *2*, 2_1, 2_2, 2_3; 8 ч – *3*, 3_1, 3_2, 3_3; 10 ч – *4*, 4_1, 4_2, 4_3. Регистрация пика *Г* осуществляется с чувствительностью прибора в 10 раз меньшей, чем пиков *А*, *Б* и *В*. Условия электролиза: концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.32 М, плотность тока 10 А/дм^2, температура 60°С, катод – никель марки Н3.

чивается лишь до 8.50–8.55. В более щелочных растворах возможно образование побочных димерных продуктов [14], приводящих к снижению выхода целевой АДСКН.

Как видно из табл. 7 и рис. 5, при температуре 70°С выход АДСКН по току и производительность электролизера при одной и той же плотности тока выше, а энергозатраты ниже, чем при температуре 50°С. Однако с повышением температуры и плотности тока усиливается коррозионное разрушение никелевого катода (табл. 6). Поэтому для электросинтеза АДСКН при температуре 50–60°С рекомендуется плотность тока 10 А/дм^2, а при температуре 70°С – 15 А/дм^2.

В аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5 при восстановлении НДСКН с концентрацией 0.32 М на никелевом катоде исследовано изменение концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов в ходе препаративного электролиза (рис. 7).

На рис. 7 приведены типичные циклические вольтамперограммы реакционного раствора, получаемого в ходе электролиза, при анализе его пробы через 6, 7, 8 и 10 ч после начала процесса. При катодной развертке потенциала наблюдается пик восстановления *А* с $E_р$ –0.42 В, который имеет более положительный потенциал, чем пик восстановления НДСКН (пик *Б* с $E_р$ –1.0 В), и, предположительно, отвечает процессу восстановления 2-нитрозо-4,8-дисульфокислоты нафталина, образующейся в условиях препаративного элек-

тролиза, до соответствующей гидроксиламинодисульфокислоты нафталина [22].

АДСКН в этих условиях на вольтамперограмме дает пик окисления *Г* с $E_р$ + 0.68 В, высота которого увеличивается в ходе электролиза.

При препаративном восстановлении диаммонийной соли НДСКН в сильнокислой среде (5–15%-ной серной кислоте) пик *А* на вольтамперограмме также регистрируется, а на р. к. э. имеет более положительный $E_{1/2}$ по сравнению со СУ, который составляет –0.32 В на фоне 0.1 N NaOH.

На фоне аммиачного буферного раствора (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5 диаммонийная соль НДСКН восстанавливается до гидроксиламинопроизводного, который при анодной развертке потенциала от –1.35 В дает пик окисления *В* с $E_р$ –0.30 В. В работе [22] подобную анодную волну с $E_р$ –0.28 В наблюдали при электровосстановлении тринатриевой соли 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина на золотом электроде с кольцом в щелочном растворе на фоне 0.3 M NaOH + 60 об. %. CH_3CN и ее связывали с процессом окисления соответствующей гидроксиламинотрисульфокислоты нафталина до нитрозосоединения. В водно-спиртовых средах N-фенилгидроксиламин, как отмечается в работах [23, 24], также легко анодно окисляется, давая волну окисления с $E_{1/2}$ +0.095...–0.27 В в интервале pH фона от 4 до 10. Поэтому наблюдаемый на вольтамперограмме пик *В* на рис. 7 несомненно отвечает процессу окисления гидроксиламинодисульфокислоты нафталина до соответствующего нитрозосоединения.

В работах [23–25] показано, что в водно-спиртовых средах нитрозобензол с затратой двух электронов обратимо полярографически восстанавливается до N-фенилгидроксиламина в диапазоне потенциалов от +0.075 до –0.285 В при изменении pH фона от 4 до 10, а нитробензол – от –0.415 до –0.74 В в этом же интервале pH. Для подтверждения природы пика *А* были сняты циклические вольтамперограммы восстановления диаммонийной соли НДСКН на СУ на фоне аммиачного буферного раствора (1.5% NH_4Cl + + NH_4OH) с pH 7.5 при изменении потенциала в катодную область от +0.2 до –1.3 В и в анодную область потенциалов от –1.3 до +0.2 В (рис. 8).

На катодной ветви циклических поляризационных кривых, как видно из рис. 8, наблюдается один необратимый пик *Б* восстановления диаммонийной соли НДСКН с $E_р$ –0.83 В с затратой четырех электронов до соответствующего гидроксиламинопроизводного. При изменении развертки потенциала в анодном направлении от потенциала – 1.3 до +0.20 В на анодной ветви вольтамперограммы наблюдаются два пика окисления *С* и *В*. $E_р$ анодных пиков *С* (рис. 8, кривые 1_1, 2_1 и 3_1) практически совпадает с $E_р$ восстановления диаммонийной соли НДСКН (рис. 8, кривые *1*, *2* и *3*) и не зависит от концентрации нитросоединения, а его высота примерно в 4 раза меньше по сравнению с высотой катодного пика (рис. 8, кривые 1_1 и *1*), и линейно увеличивается с возрастанием концентрации диаммонийной соли НДСКН. Эти данные указывают на обратимый одноэлектронный характер наблюдаемого процесса окисления [25]. Поэтому логично предположить, что анодные пики *С* представляют обратимый процесс окисления анион-радикала в исходное соединение [22]. Катодный пик образования анион-радикала, видимо, скрыт суммарным четырехэлектронным пиком синтеза гидроксиламинопроизводного. Однако на рис. 7 анодный пик *С* не наблюдается, и, вероятно, это связано с более сложным составом прикатодного раствора и большей концентрацией продуктов реакции при препаративном электролизе, по сравнению с составом прикатодного раствора при съемке на СУ циклической вольтамперограммы восстановления диаммонийной соли НДСКН.

Анодный пик *В* (рис. 8, кривые 1_2, 2_2 и 3_2) окисления гидроксиламинопроизводного наблюдается в той же области потенциалов, что и пик *В*, приведенный на рис. 7, а его высота линейно увеличивается с возрастанием концентрации диаммонийной соли НДСКН. Так как продуктом окисления гидроксиламинопроизводного является нитрозосоединение [22, 25], то оно должно восстанавливаться при развертке потенциала в катодную область. Действительно, при повторной развертке потенциала в катодную область сразу же при достижении конечного потенциала анодной развертки +0.2 В, как видно из рис. 8, на вольтамперограмме наблюдается катодный пик *А* (кривые 1_3, 2_3 и 3_3) с $E_р$ –0.3 В, высота которого линейно увеличивается с возрастанием концентрации диаммонийной соли НДСКН и равна высоте пика окисления гидроксиламинодисульфокислоты нафталина при одинаковой концентрации нитросоединения (рис. 8). Поэтому пик *А*, приведенный на рис. 8, очевидно, связан с восстановлением нитрозодисульфокислоты нафталина, образующейся при окислении соответствующего гидроксиламинопроизводного. Исходя из полученных данных, можно полагать, что катодный пик *А*, приведенный на рис. 7, также отражает процесс восстановления нитрозодисульфокислоты нафталина, образующейся в ходе препаративного восстановления диаммонийной соли НДСКН, так как он наблюдается без повторной развертки потенциала в катодную область.

При препаративном восстановлении изомерной смеси нафтилнитросульфокислот (нитро-Клеве-кислот) в получаемых реакционных растворах как в сильнокислой, так и аммиачных бу-

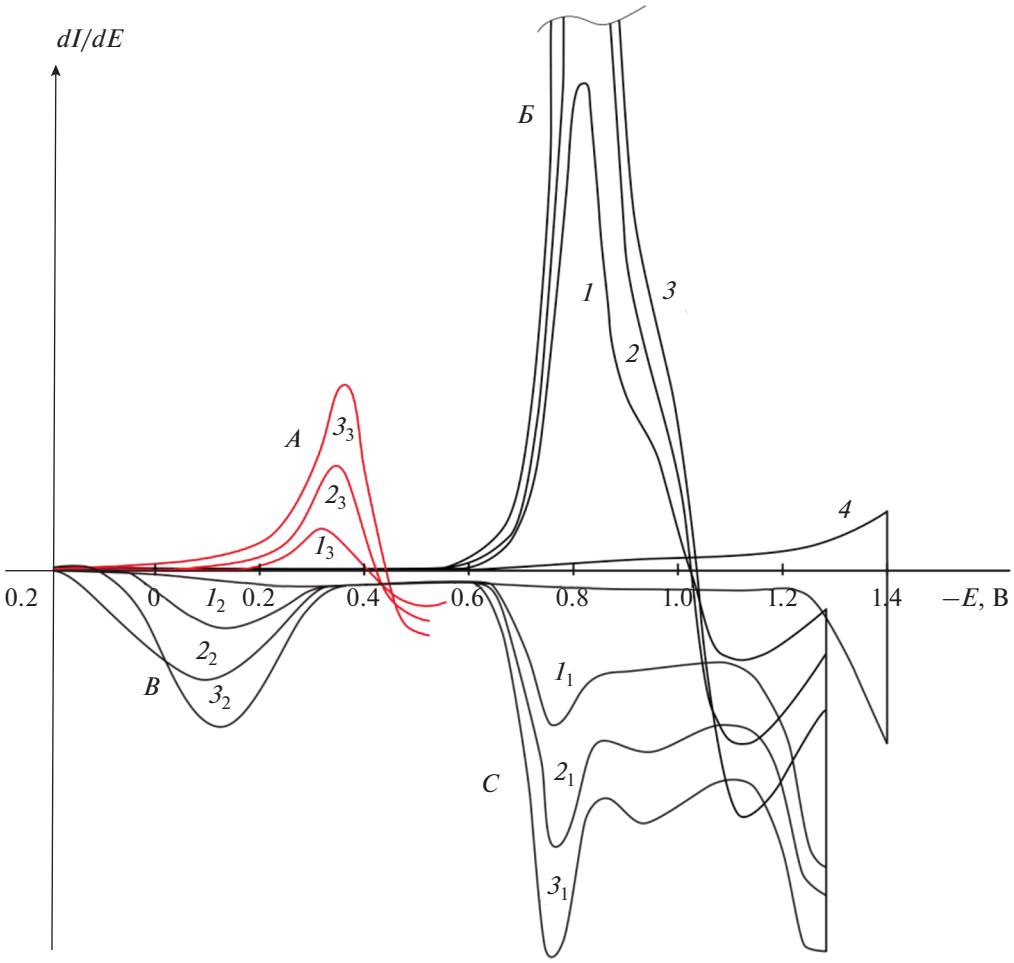


Рис. 8. Циклические дифференциальные вольтамперограммы восстановления диаммонийной соли НДСКН на СУ в аммиачном буферном растворе (1.5% NH_4Cl + NH_4OH) с pH 7.5 (*4*) при различной концентрации нитросоединения, М: *1* – 3.8 × 10^{-4}; *2* – 7.3 × 10^{-4}; *3* – 10.4 × 10^{-4}. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

ферных средах в ходе электролиза также наблюдается образование соответствующих нитрозо- и гидроксиламиносоединений, регистрируемых на циклических дифференциальных вольтамперограммах, снятых на СУ [9].

На циклической вольтамперограмме (кривая *1*, 1_1, 1_2 и 1_3) на СУ в аммиачном буферном растворе (1.5% NH_4Cl + NH_4OH) с pH 7.5, как показано на рис. 9, при изменении потенциала в катодную область от +0.2 до −1.6 В и обратно в анодную область от −1.6 до +0.9 В не регистрируется образование АДСКН. Видимо, образующаяся АДСКН при съемке циклической вольтамперограммы успевает количественно диффундировать от поверхности электрода в объем раствора за время записи анодной кривой до достижения потенциала ее окисления. Образование АДСКН в небольших количествах наблюдается при микроэлектролизе при потенциале, близком к разряду фонового раствора, составляющем −1.6 В, в течение 30 мин (кривая 2_1, 2_2 и 2_3; пик *A*), что подтверждается введением в раствор АДСКН (рис. 9, кривая *3*). Микроэлектролиз при потенциале −1.6 В позволяет синтезировать большие количества целевой АДСКН и наблюдать ее анодное окисление при потенциале +0.67 В. При таком же потенциале, как видно из рис. 7, анодно окисляется АДСКН, получаемая в условиях препаративного восстановления диаммонийной соли НДСКН.

Из рис. 10 видно, что при пропускании количества электричества, близкого к теоретическому (4.4 А ч), концентрация исходной диаммонийной соли НДСКН снижается линейно до высокой степени превращения (около 80%). При этом на вольтамперограмме наблюдается уменьшение высоты пика *Б* (рис. 7).

Концентрации промежуточных продуктов реакции, как видно из рис. 9, сначала увеличиваются, достигают максимума, а при смещении потенциала электрода до −1.1...−1.15 В быстро снижа-

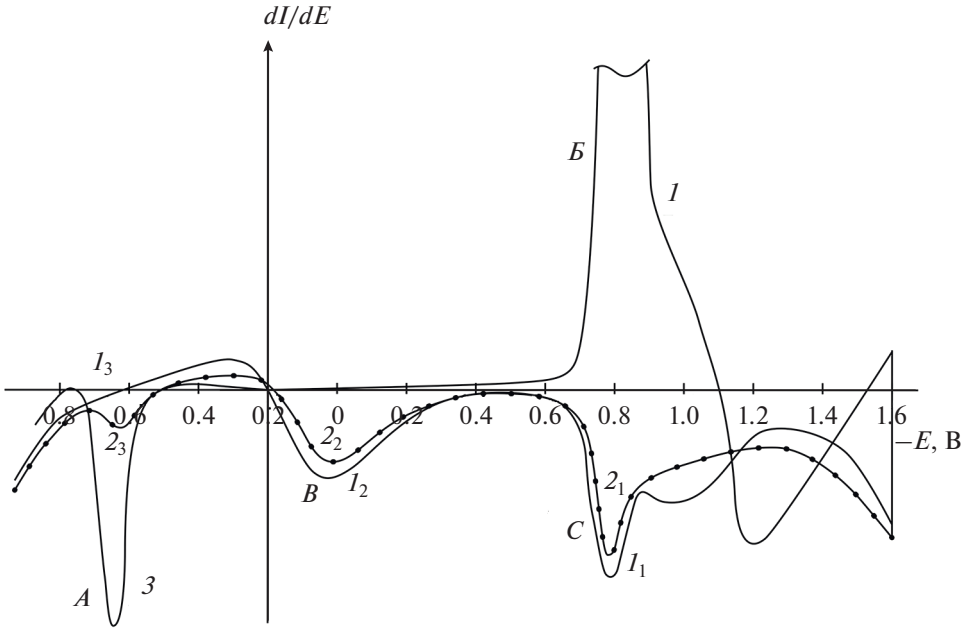


Рис. 9. Циклическая дифференциальная вольтамперограмма восстановления диаммонийной соли НДСКН (*1*, 1_1, 1_2 и 1_3), а также дифференциальная вольтамперограмма окисления продуктов восстановления диаммонийной соли НДСКН (пики *C*, *B* и *A*) , образующихся при потенциале – 1.6 В (2_1, 2_2 и 2_3) в течение 30 мин и дифференциальная вольтамперограмма АДСКН (*3*) на фоне аммиачного буферного раствора (1.5% NH_4Cl + NH_4OH) с pH 7.5. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 7.3×10^{-4} М, концентрация АДСКН – 1.5×10^{-4} М, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

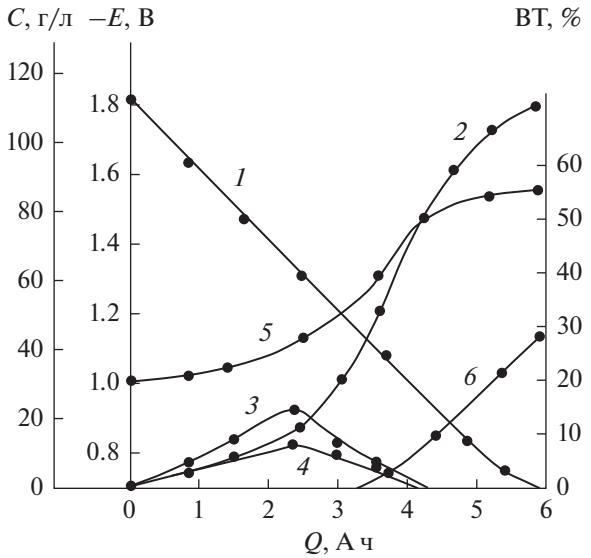


Рис. 10. Зависимость изменения концентраций диаммонийной соли НДСКН (*1*), АДСКН (*2*), 2-гидроксиламино-4,8-дисульфокислоты нафталина (*3*) и 2-нитрозо-4,8-дисульфокислоты нафталина (*4*), а также потенциала электрода (*5*) и выхода по току водорода (ВТ) (*6*) в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5 от количества пропущенного электричества. Условия электролиза: концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.31 М, температура 60°С, плотность тока – 15 А/дм^2, катод – никель марки Н3.

ются (пики *A* и *B* на вольтамперограмме в конце электролиза исчезают). При этом наблюдается резкий сдвиг потенциала в катодную область до −1.45 В, приводящий к дальнейшему восстановлению исходных и промежуточных продуктов до АДСКН, что проявляется в существенном увеличении концентрации последней в растворе, а также к выделению водорода. Причем в аммиачной буферной среде нитрозодисульфокислота нафталина регистрируется в реакционном растворе в небольших количествах (7–10 г/л) при восстановлении диаммонийной соли НДСКН с концентрацией 0.32–0.40 М, и в конце электролиза полностью исчезает, что, очевидно, приводит к увеличению выхода АДСКН по веществу. В то же время в сильнокислых растворах, как отмечалось выше, нитрозо- и гидроксиламинодисульфокислоты нафталина образуются в реакционных растворах до 20–24%, и не представляется возможным их восстановить в соответствующее аминосоединение без добавки катализатора-переносчика, в частности сульфата закисного железа.

АДСКН образуется с самого начала электролиза, но ее концентрация невелика и сопоставима с концентрацией промежуточных нитрозо- и гидроксиламинопроизводных. При дальнейшем протекании процесса, как видно из рис. 10, наблюдается резкое увеличение концентрации АДСКН в реакционной смеси, обусловленное восстановле-

Таблица 8. Влияние температуры на выход АДСКН по веществу и по току в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3.Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм^2, катод – никель марки Н3

Температура, °С	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по току водорода, %	Изменение потенциала катода, В
50	98.2	65.0	32.5	–1.10...–1.57
60	97.5	71.2	27.4	–0.86...–1.52
70	98.5	72.2	27.5	–0.90...–1.50
80	96.5	74.8	24.5	–0.90...–1.50
90	92.8	75.5	23.0	–1.00...–1.47

Таблица 9. Влияние концентрации исходной диаммонийной соли НДСКН на выход АДСКН по веществу и по току в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Температура 70°С, плотность тока – 15 А/дм^2, катод – никель марки Н3

Концентрация НДСКН, М	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по току водорода, %	Изменение потенциала катода, В
0.35	97.0	65.0	34.2	–1.05...–1.58
0.41	98.0	70.4	28.4	–1.00...–1.52
0.47	97.5	81.8	16.2	–0.93...–1.45
0.54	97.0	78.0	20.5	–1.08...–1.67

нием исходных и промежуточных продуктов в результате смещения потенциала электрода в область более отрицательных значений (кривая *5*). При пропускании количества электричества, близкого к теоретическому (4.4 А ч), увеличение концентрации АДСКН в католите замедляется вследствие увеличения доли тока на выделение водорода. При этом выход водорода по току увеличивается с 12 до 28% (кривая *6*).

Влияние температуры на электросинтез АДСКН исследовали в интервале 50–90°С (табл. 8).

Как видно из табл. 8, выход АДСКН по веществу снижается с 98.5 до 92.8% при повышении температуры с 70 до 90°С, а выход по току увеличивается с 65.0 до 75.5%. Увеличение выхода по току можно объяснить улучшением растворимости исходной диаммонийной соли НДСКН, а также снижением выхода водорода по току, вероятно, вследствие смещения потенциала катода в сторону менее отрицательных значений. Однако проводить электросинтез АДСКН при температуре 80–90°С, несмотря на сравнительно более высокий выход по току, нежелательно как из-за уменьшения выхода АДСКН по веществу, так и снижения срока службы катионообменной мембраны МК-40, а также повышения коррозии никелевого электрода (табл. 6). Поэтому восстановление диаммонийной соли НДСКН целесообразно проводить при температуре 50–60°С.

Влияние концентрации диаммонийной соли НДСКН на электросинтез АДСКН исследовали в интервале от 0.35 до 0.54 М (табл. 9). Из данных табл. 9 следует, что концентрация исходного нитросоединения в исследованном интервале не влияет на выход АДСКН по веществу и последний составляет 97.0–98.0%. Однако выход АДСКН по току возрастает с 65.0 до 81.8% при увеличении концентрации диаммонийной соли НДСКН от 0.35 до 0.47 М, а при дальнейшем увеличении ее концентрации до 0.54 М выход по току уменьша-

Таблица 10. Результаты масштабирования электросинтеза АДСКН в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, температура 60°С, плотность тока –10 А/дм^2, катод – никель марки Н3

Лабораторный электролизер		Укрупненная лабораторная установка, линейная скорость католита 0.06 м/с в катодной камере электролизера			Пилотная установка, линейная скорость католита 0.03 м/с в катодной камере электролизера		
выход по веществу, %	выход по току, %	выход по веществу, %	выход по току, %	выход по выделению из раствора, %	выход по веществу, %	выход по току, %	выход по выделению из раствора, %
97.5	71.2	98.2	60.0	84.4	98.0	46.0	88.2
98.5	72.2	98.0	56.0	89.9	97.0	51.0 80°С	89.0
98.0*	55.0	98.5	56.0	88.0	98.5	44.0	88.9
95.0**	52.1	97.8	53.0	86.7	98.0	49.0 70°С	87.5
98.0	69.0	98.2**	36.0	86.7	98.0	44.5	87.5
97.8	68.5	95.0*	40.0	88.7	97.9	44.2	88.0

* Катод – титан ВТ1-0. ** Катод – сталь Х18Н10Т.

ется до 78.0%. Повышение выхода АДСКН по току с увеличением концентрации нитросоединения связано с перераспределением доли тока между побочной реакцией – выделением водорода и целевой в пользу последней, что подтверждается данными выхода водорода по току. При этом потенциал электрода сдвигается в область менее отрицательных значений.

В более концентрированных растворах диаммонийной соли НДСКН наблюдается снижение выхода АДСКН по току. По-видимому, это связано с ухудшением растворимости диаммонийной соли НДСКН, что затрудняет его восстановление и сдвигает потенциал электрода в катодную область, увеличивая выход водорода по току.

Исходя из полученных данных, электросинтез АДСКН предпочтительно проводить с концентрацией НДСКН 0.35–0.41 М. При большей концентрации нитросоединения достигается более высокий выход по току, но при этом никелевый электрод подвергается коррозии (табл. 6).

Таким образом, в результате проведенных исследований определены оптимальные условия препаративного электросинтеза АДСКН в аммиачной буферной среде с pH 7.0–8.4: плотность тока – 10–15 А/дм^2, температура 50–70°С, концентрация НДСКН – 0.35–0.41 М, концентрация хлорида аммония – 1.1–2.2%, концентрация гидроксида аммония – 0.35–0.70%, катионообменная мембрана – МК-40, катод – никель Н3 или сталь Х18Н10Т, обеспечивающие выход АДСКН по веществу и по току соответственно 97.5–98.5% и 65.0–72.2% [26], которые апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках (табл. 10).

Как видно из данных табл. 10, выход АДСКН по восстановлению и выделению из реакционного раствора практически не зависит от масштабирования процесса восстановления диаммонийной соли НДСКН и составляет соответственно 95.0–98.5% и 84.4–89.0%. Причем выход амино-Ц-кислоты по выделению из реакционного раствора, полученного после электролиза, существенно выше (табл. 10), чем при восстановлении НДСКН чугунной стружкой (78–79%) [3, 4].

Из данных табл. 10 следует, что на катоде из никеля электросинтез АДСКН протекает более эффективно, чем на других исследованных металлах. Поэтому для опытно-промышленного электролизера рекомендуется в качестве катодного материала никель марки Н3.

На пилотном электролизере восстановление диаммонийной соли НДСКН протекает с более низким выходом по току (44.0–46.0%) по сравнению с лабораторным электролизером (71.1–72.2%) и укрупненной лабораторной установкой (56.0–60.0%). Уменьшение выхода по току приводит к снижению производительности аппарата. Так, если на лабораторном электролизере при плотности тока 10 А/дм^2 и температуре 50°С удельная производительность аппарата составляла 1.43 кг/(м^2 ч), то на укрупненной лабораторной и пилотной установках соответственно – 1.0 и 0.80–0.93 кг/(м^2 ч). Снижение выхода по току на последних связано с низкой линейной скоростью электролита в катодном пространстве электролизера из-за недостаточной производительности используемых насосов. Исследование влияния линейной скорости католита на выход АДСКН по току на катоде из стали Х18Н10Т показало, что увеличение линейной скорости от 0.02 до 0.06 м/с приводит к возрастанию выхода по току с 37.0 до 48.0% при температуре 60°С и плотности тока 10 А/дм^2.

Как видно из табл. 10, при одной и той же линейной скорости реакционного раствора в катодном пространстве электролизера процесс восстановления диаммонийной соли НДСКН протекает с большим выходом по току при повышении температуры 70–80°С. Однако увеличение температуры нежелательно из-за работы катионообменных мембран МК-40 на предельном температурном режиме, усиления коррозии никелевого катода и ухудшения качества целевого продукта из-за образования побочных смолообразных продуктов. Поэтому для повышения выхода АДСКН по току нужно увеличивать линейную скорость раствора НДСКН в катодном пространстве электролизера за счет применения более производительного насоса.

Амино-Ц-кислота, полученная на пилотной установке, соответствует требованиям ТУ 6-14-207-84. Кроме того, качество амино-Ц-кислоты проверено на ПАО “Химпром” (г. Новочебоксарск) на содержание основного вещества и примесей методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), а также синтезом красителя активного золотисто-желтого 2КХ, так как последний наиболее чувствителен к качеству используемого полупродукта. При этом установлено, что выход и качество красителя с использованием электрохимически полученной амино-Ц-кислоты соответствуют технологическому регламенту и типовому образцу, а процесс крашения полученным красителем – нормам ТУ 6-14-53-77.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Исследованием влияния условий на препаративное восстановление диаммонийной соли НДСКН в АДСКН, в частности состава электролита, материала катода, плотности тока, температуры, концентрации исходной диаммонийной соли НДСКН, определены оптимальные параметры процесса восстановления диаммонийной соли НДСКН в АДСКН в аммиачной буферной среде с pH 7.0–8.4: плотность тока 10–15 А/дм^2, температура 50–70°С, концентрация НДСКН – 0.35–0.41 М, концентрация хлорида аммония – 1.1–1.9%, концентрация гидроксида аммония 0.35–0.70%, катионообменная мембрана МК-40, катод – никель марки Н3 или сталь Х18Н10Т, обеспечивающие выход АДСКН по веществу и по току, соответственно, 97.5–98.5 и 65.0–72.2%, которые апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках с мембранным электролизером фильтр-прессного типа.

2. Показано, что аммиачная буферная среда с pH 7.0–8.4 более предпочтительна для препаративного электросинтеза АДСКН по сравнению с кислыми растворами, так как обеспечивает не только более высокие технико-экономические показатели процесса восстановления диаммонийной соли НДСКН, но и является менее коррозионно-активной, что упрощает выбор электродного и конструкционного материалов для электролизера и технологического оборудования для производства амино-Ц-кислоты.

3. На основании полученных экспериментальных данных на укрупненной лабораторной и пилотной установках разработана электрохимическая технология получения амино-Ц-кислоты, которая отражена в опытно-промышленном регламенте на производство амино-Ц-кислоты и в техническом задании для проектирования опытно-промышленного электролизера для получения амино-Ц-кислоты, на основании которых спроектирован опытно-промышленный мембранный электролизер ММН-3-НС-03 фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку 3 кА.

4. Разработанная технология электросинтеза амино-Ц-кислоты позволяет: повысить выход продукта по выделению из раствора с 79.0 до 84.4–89.0%, сократить количество неутилизируемых твердых отходов с 1.7 до 0.2 т на 1 т продукта,

упростить технологический процесс за счет исключения ряда стадий, связанных с подготовкой, фильтрацией и транспортировкой чугунной стружки и железного шлама, улучшить условия труда, обеспечить экономический, экологический и социальный эффект, а также получать амино-Ц-кислоту в соответствии с требованиями ТУ 6-14-207-84 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов, Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*, М.: Госхимиздат, 1955. 839 с. [Vorozhtsov, N.N., *The fundamentals of synthesis of intermediate products and dyes* (in Russian), M.: Goskhimizdat, 1955. 839 p.]
2. Венкатараман, К. *Химия синтетических красителей*, Л.: Госхимиздат, 1956. 803 с. [Venkataraman, K., *Chemistry of synthetic dyes* (in Russian), Leningrad: Goskhimizdat, 1956. 803 p.]
3. Эфрос, Л.С., Горелик, М.В. *Химия и технология промежуточных продуктов*, Л.: Химия, 1980. 544 с. [Efros, L.S. and Gorelik, M.V., *Chemistry and technology of intermediate products* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1980. 544 p.]
4. Вигасин, А.А., Амитрова, И.М., Ганюшкина, Л.С. и др. Способ выделения 2-нитронафталин-4,8-дисульфокислоты (нитро-Ц-кислоты). *Авт. свид.* 154261 (СССР). 1963.[Vigasin, A.A., Amitrova, I.M., Ganiushkina, L.S. et al., Production Method for 2-nitronaphthaline-4,8-disulfonic acid (nitro-C-acid), Copyright certificate 154261 (USSR), 1963.]
5. Bamfield, P., Quan, P.M., and Smith, T.J., Reduction of nitro compounds with aqueous solutions of a formate, Patent 4093646 (USA). 1978.
6. Hildreth, J.D., Catalytic reduction of 2-nitronaphthalene-4,8-disulfonic acid ammonium salt, Patent 4299779 (USA). 1981.
7. Horyna, J. and Jehlicka, V., Polarographie der Mononitroderivate der 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfonsauren, *Coll.*, 1959, Bd. 24, s. 3353.
8. Fierz, H.E. and Weissenbuch, P., Uber die Reduktion von Nitronaphtalinssulfosauren, *Helv. Chim. Acta,* 1920, Bd. 3, s. 305.
9. Конарев, А.А. Электрохимический синтез Клевекислот. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1166. [Konarev, A.A., Electrochemical synthesis of Clevesacids, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1160.]
10. Конарев, А.А., Катунин, В.Х., Сухинина, Н.Г. и др. Способ получения 1-амино-3,6,8-трисульфокислотынафталина. *Авт. свид.* 1369232 (СССР). 1987. [Konarev, A.A., Katunin, V.Kh., and Sukhinina, N.G., Method for preparation of naphthalene 1-amino-3,6,8-trisulfonic acid, *Copyright certificate* 1369232 (USSR), 1987.]
11. Конарев, А.А., Авруцкая, И.А., Катунин, В.Х. Полярографическое поведение 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия.* 1981. Т. 17. С. 901. [Konarev, A.A., Avrutskaya, I.A., and Katunin, V.Kh., Polarographic behavior of a naphthalene 1-nitro-3,6,8-trisulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 1981, vol. 17, p. 901.]
12. Конарев, А.А., Авруцкая, И.А. Особенности электрохимического восстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия.* 1988. Т. 24. С. 1548. [Konarev, A.A. and Avrutskaya, I.A., Featuresof electrochemical reduction of 1-nitro-3,6,8-trisulfonic acid of naphthalene, *Russ. J. Electrochem.*, 1988, vol. 24, p. 1548.]
13. Конарев, А.А. Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления, Пат. 2159424 (Россия). 2000. [Konarev, A.A., Method for detection of aromatic nitrocompounds and productsof their reduction, Patent 2159424 (Russia), 2000.]
14. Томилов, А.П., Майрановский, С.Г., Фиошин, М.Я., Смирнов, В.А. *Электрохимия органических соединений*, Л.: Химия, 1968. 592 с. [Tomilov, A.P., Mayranovsky, S.G., Fioshin, M.Ya., and Smirnov, V.A., *Electrochemistry of organic compounds* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1968. 592 p.]
15. Конарев, А.А. Выбор анодного материала для электросинтеза аминосульфокислот нафталина. *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. С. 261. [Konarev, A.A., Selection of anode material for electrosynthesis of naphthalene aminosulfonic acids, *Russ. J. Appl. Chem.,* 1997, vol. 70, p. 261.]
16. Конарев, А.А. Исследование промежуточных продуктов, образующихся в условиях препаративного электровосстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1011. [Konarev, A.A., Studies of Intermeliates Formed under the Conditions of Preparative Electroreduction of Naphthalene 1-Nitro-3,6,8-Trisulfo Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 922.]
17. Байзер, М. *Электрохимия органических соединений.* М.: Мир, 1976. 731 с.[Baizer, M., *Electrochemistry of organic compounds* (in Russian), Moscow: Mir, 1976. 731 p.]
18. Мизуч, К.Г. Побочные окислительные процессы при восстановлении нитросоединений ароматического ряда. *Докл. АН СССР.* 1937. Т. 15. № 1. С. 37. [Mizuch, K.G., Collateral oxidation processesin reduction of aromatic nitrocompounds, *The USSR Acad. Sci. J.*, 1937, vol. 15, no.1, p. 37.]
19. Лукашевич, В.О. *Органические полупродукты и красители.* М.: *Госхимиздат*, 1959. 40 с. [Lukashevich, V.O., *Organic semi-products and dyes* (in Russian), M.: Goskhimizdat, 1959. 40 p.]
20. Антропов, Л.И. *Теоретическая электрохимия.* М.: Высш. шк., 1969. 510 с. [Antropov, L.I., *Theoretical electrochemistry* (in Russian), Moscow: Higher School, 1969. 510 p.]
21. Ахметов, Н.С. *Общая и неорганическая химия.* М.: Высш. шк., 1981. 680 с. [Akhmetov, N.S., *General and*

non-organic chemistry (in Russian), M.: Higher School, 1981. 680 p.]

22. Бакир, Д., *Автореф. дис. канд. хим. наук*, М.: МГУ, 1989. 17 с. [Bakir D., *Abstract for thesis on PhD in Chemistry.* M.: Moscow State Univers., 1989, 17 p.]
23. Smith, J.W. and Waller, J.G., Polarographic Behavior of Aromatic Nitro Compounds Nitrosobenzene and N-Phenylnydroxylamine, *Trans. Farad. Soc.*, 1950, vol. 46, p. 290.
24. Страдынь, Я.П. *Полярография органических нитросоединений*. Рига: Из-во АН Латв. ССР. 1961. 163 с. [Stradyn, Ya.P. *Polarography of organic nitrocompounds*, Riga: AN publisher, Latvian SSR, 1961, 163 p.]
25. Майрановский, С.Г., Страдынь, Я.П., Безуглый, В.Д. *Полярография в органической химии*. Л.: Химия, 1975. 351 с. [Mayranovsky, S.G., Stradyn, Ya.P., and Bezugliy, V.D., *Polarography in organic chemistry* (in Russian), Leningad: Chemistry, 1975, 351 p.]
26. Конарев, А.А., Помогаева, Л.С., Воротникова, Е.Ю. и др. Способ получения кислой натриевой соли 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина. Пат. 2009125 (Россия). 1994. [Konarev, A.A., Pomogaeva, L.S., Vorotnikova, E.Y. et al., Method of producing acidic sodium Salt of naphthalene 2-amino-4,8-disulfonic acid, Patent 2009125 (Russia). 1994.]

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 3, с. 190–194

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.643.076.2+541.136/.136.88+004.032.26

О ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЧЕТКИХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

© 2021 г. Д. В. Колосницын[a], *, Е. В. Карасева[a], Е. В. Кузьмина[a], В. С. Колосницын[a]

[a]*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН*
просп. Октября, 69, Уфа, 450054 Россия
**e-mail: dkolosnitsyn@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.
После доработки 12.08.2020 г.
Принята к публикации 31.08.2020 г.

В работе рассмотрена возможность моделирования изменения характеристик литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования с использованием адаптивной сети на основе системы нечеткого вывода (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System, ANFIS). Выполнено моделирование разрядных кривых и кривой уменьшения разрядной ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования. Обучение нейронной сети было произведено на каждом 5-м цикле из первых 95. Показано, что симулированные разрядные кривые литий-серных ячеек имеют хорошее совпадение с разрядными кривыми, полученными экспериментально. После обучения модели на первых 95 циклах, точность экстраполяции на 45 последующих циклов (с 96-го по 140-й) составила 5%. Время симулирования одной разрядной кривой составляет 4.5 с, что делает возможным использование данного подхода при разработке систем управления и контроля аккумуляторных батарей (Battery Management System, BMS).

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, моделирование, нейронные сети, ANFIS

DOI: 10.31857/S042485702103004X

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач при разработке различного типа аккумуляторов является прогнозирование характеристик аккумуляторов и их изменения в процессе работы. Ключевой характеристикой аккумулятора является изменение его разрядных ёмкости и энергии в процессе циклирования. Об изменении разрядной ёмкости аккумулятора можно судить по изменению длины разрядной кривой (времени разряда), а об изменении разрядной энергии – по изменениям формы разрядной кривой (среднему разрядному напряжению).

Разрядная кривая литий-серных аккумуляторов (ЛСА) (рис. 1) более сложна, чем разрядные кривые других типов аккумуляторов [1]. Она имеет две площадки с характерным перегибом между ними. При циклировании ЛСА может изменяться соотношение длин высоковольтной и низковольтной площадок, среднее разрядное напряжение на них, а также время разряда.

Одним из способов предсказания поведения аккумуляторов в процессе длительного циклирования является моделирование. Математическое моделирование является эффективным методом, позволяющим понять механизмы процессов, происходящих в электрохимических аккумуляторах, проверить те или иные гипотезы, касающиеся этих процессов [2, 3], прогнозировать характеристики аккумуляторов и их изменения в процессе работы.

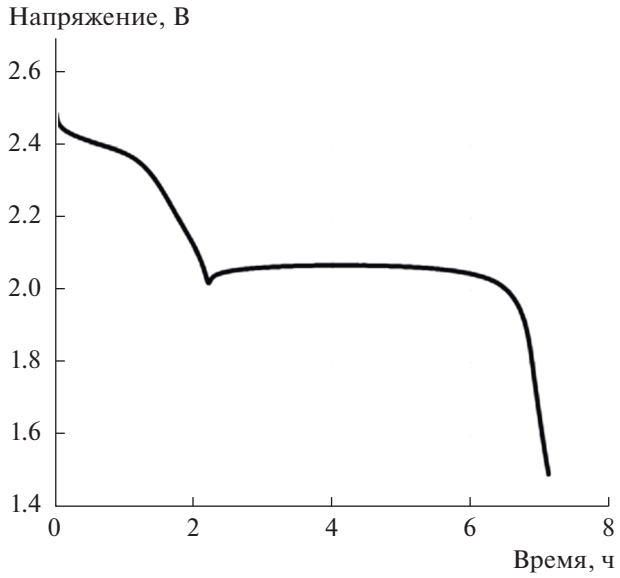


Рис. 1. Типичная разрядная кривая ЛСА.

Точные и нетребовательные к вычислительным ресурсам модели электрохимических аккумуляторов необходимы для проектирования BMS[1].

Для моделирования аккумуляторов используются различные типы моделей: статистические, эмпирические, электрохимические и др. Каждый тип моделей имеет как свои преимущества, так и свои недостатки.

Статистические модели, или, как их иногда называют, модели типа “черный ящик” – нетребовательны к вычислительным ресурсам, но имеют весьма ограниченный диапазон применения. Они работоспособны, как правило, только в тех условиях, в которых были получены экспериментальные данные.

Эмпирические модели описывают полученные экспериментальные данные функциональными зависимостями, которые подбираются на основе тех или иных представлений о работе электрохимического аккумулятора. Их достоинством также является нетребовательность к вычислительным ресурсам.

Электрохимические модели потенциально обладают наибольшей информативностью и точностью. Предполагается, что данные модели должны описывать большинство процессов (или все процессы), протекающих в электрохимических аккумуляторах. Модели данного типа больше других подходят для изучения процессов, происходящих в электрохимических аккумуляторах. Невозможность определения некоторых параметров электрохимических моделей с достаточной точностью, их требовательность к вычислительным ресурсам делают электрохимические модели непригодными для использования в BMS.

В связи со стремительным увеличением вычислительной мощности современных компьютеров, развитием нейросетевых технологий появился новый вид моделирования – моделирование с помощью искусственных нейронный сетей (ИНС) [4, 5]. Искусственная нейронная сеть – математическая модель, построенная по принципу функционирования биологических нейронных сетей.

Процесс моделирования[2] с помощью нейронных сетей отличается от “традиционного” моделирования.

Создание модели на основании ИНС состоит из следующих этапов:

– сбор данных для обучения;

– подготовка и нормализация данных;

– выбор топологии сети;

– подбор характеристик сети;

– обучение;

– проверка обучения.

Нейронные сети не программируются в привычном нам понимании, а обучаются. Именно способность нейронных сетей к обучению позволяет им устанавливать сложные зависимости между входными и выходными параметрами, проводить обобщение. В случае успешного обучения нейронная сеть может вычислить правильный выходной сигнал на основании зашумленных или частично искаженных данных. Одним из видов нейронных сетей является адаптивная сеть на основе системы нечеткого вывода – **ANFIS** (**A**daptive **N**euro-**F**uzzy **I**nference **S**ystem)[3] (рис. 2). По своей сути ANFIS является самообучающейся экспертной системой, объединяющей принципы нечеткой логики с нейронными сетями. При обучении такой сети происходит вывод нечетких правил “если–то”.

Таблица 1. Спецификация литий-серных ячеек

Тип	Призматическая в металлополимерном корпусе (pouch cell)
Размеры электродного модуля, мм	62 × 80 × 2.5
Номинальное напряжение, В	2.3
Номинальная ёмкость, А ч	2.1
Удельная ёмкость положительного электрода (серный электрод), мА ч/см^2	2.5
Количество электродных пар	8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали литий-серные ячейки (**ЛСЯ**) с электродным модулем стековой конструкции в корпусе из металлополимерного ламината, изготовленные в лаборатории электрохимии УфИХ УФИЦ РАН. Характеристики ячеек приведены в табл. 1.

Гальваностатическое циклирование ЛСЯ осуществлялось с помощью потенциоста-гальвано-

[1] BMS – Battery Management System. Система управления батареей.

[2] В данном контексте под моделированием понимается процесс создания модели, а не вычислительный эксперимент.

[3] В русском языке пока нет устоявшегося термина, и встречаются различные варианты названий такого типа сетей – нечеткая нейронная сеть, нейронно-нечеткая сеть, гибридная сеть и т.п.

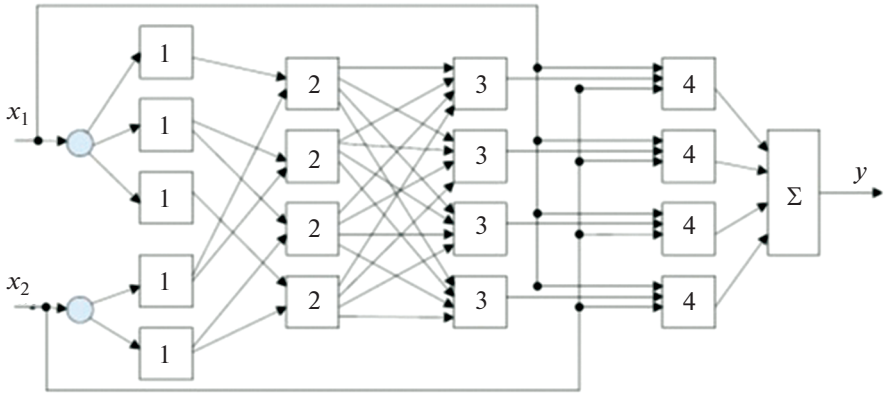


Рис. 2. Нечеткая нейронная сеть ANFIS с двумя входными параметрами.

стата BT-05PG [6]. Циклирование ЛСЯ производили в диапазоне потенциалов от 1.8 до 2.5 В. Обработка экспериментальных данных и подготовка данных для обучения нейронной сети осуществлялась с использование ПО “ElChemLab, Data Analyzer” [7, 8].

Для моделирования использовали данные, полученные при циклировании литий-серной ячейки в гальваностатическом режиме при $t = 30°C$.

Модель

Напряжение на ЛСЯ при циклировании, в конкретный момент времени, зависит от SoH[4] ячейки и от SoC[5]. Для упрощения будем считать, что SoH прямо пропорционален количеству прошедших циклов, а SoC – времени, прошедшему с начала цикла. Тогда:

$$U = f(n, t), \tag{1}$$

где: U – напряжение на ячейке; n – номер текущего цикла; t – время с начала текущего цикла.

Для обучения использовали экспериментальные данные (разрядные кривые) каждого 5-го цикла с 10-го по 95-й цикл, за исключением 50-го цикла. Поскольку на первых 5–10 циклах происходит перераспределение активного материала (серы) по объему ячейки, характер изменения ёмкости ЛСЯ на этих циклах отличается от характера изменения ёмкости ЛСЯ на последующих циклах. Эти циклы являются “формовочными” и не включались в обучающую выборку.

Для моделирования была создана сеть ANFIS с алгоритмом вывода Сугэно, с двумя входами – n и t, и одним выходом – U. Количество функций принадлежности для параметра n было принято равным 20, для параметра t – 100. Количество эпох обучения – 3. Большее количество функций принадлежности увеличивает время обучение модели, а меньшее – ухудшает точность.

Для симулирования кривой изменения емкости ЛСЯ в процессе циклирования использовалась модель, аналогичная описанной выше. На каждом цикле симулировалась разрядная кривая в диапазоне от 2.5 до 1.8 В. Шаг по времени был принят равным 50 с (как правило, измерение параметров ячейки в реальном эксперименте происходит через этот промежуток времени). Разрядная ёмкость на цикле рассчитывалась по формуле:

$$Q_n = it_n, \tag{2}$$

где: Q_n – ёмкость на n-ом цикле, мА ч; i – разрядный ток, мА; t_n – длительность полуцикла разряда, ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможности моделирования разрядной кривой были смоделированы разрядные кривые на 50-м, 100-м, 140-м и 160-м циклах (рис. 3). Как видно из рис. 3а, моделируемая кривая на 50-м цикле практически полностью повторяет экспериментальную кривую. Хорошее совпадение на данном цикле можно объяснить тем, что он находится в диапазоне обучающей выборки. На смоделированных кривых 100-го, 140-го и 160-го циклов видно постепенное “расхождение” между экспериментальными и расчетными данными.

Симулированная кривая спада ёмкости также хорошо совпадает с экспериментальной кривой (рис. 4). На 140-м цикле разница между симулированной и экспериментально измеренной ёмкостью составляет 5%.

[4] SoH – State of Health, работоспособность ячейки.
[5] SoC – State of Charge, зарядовое состояние ячейки.

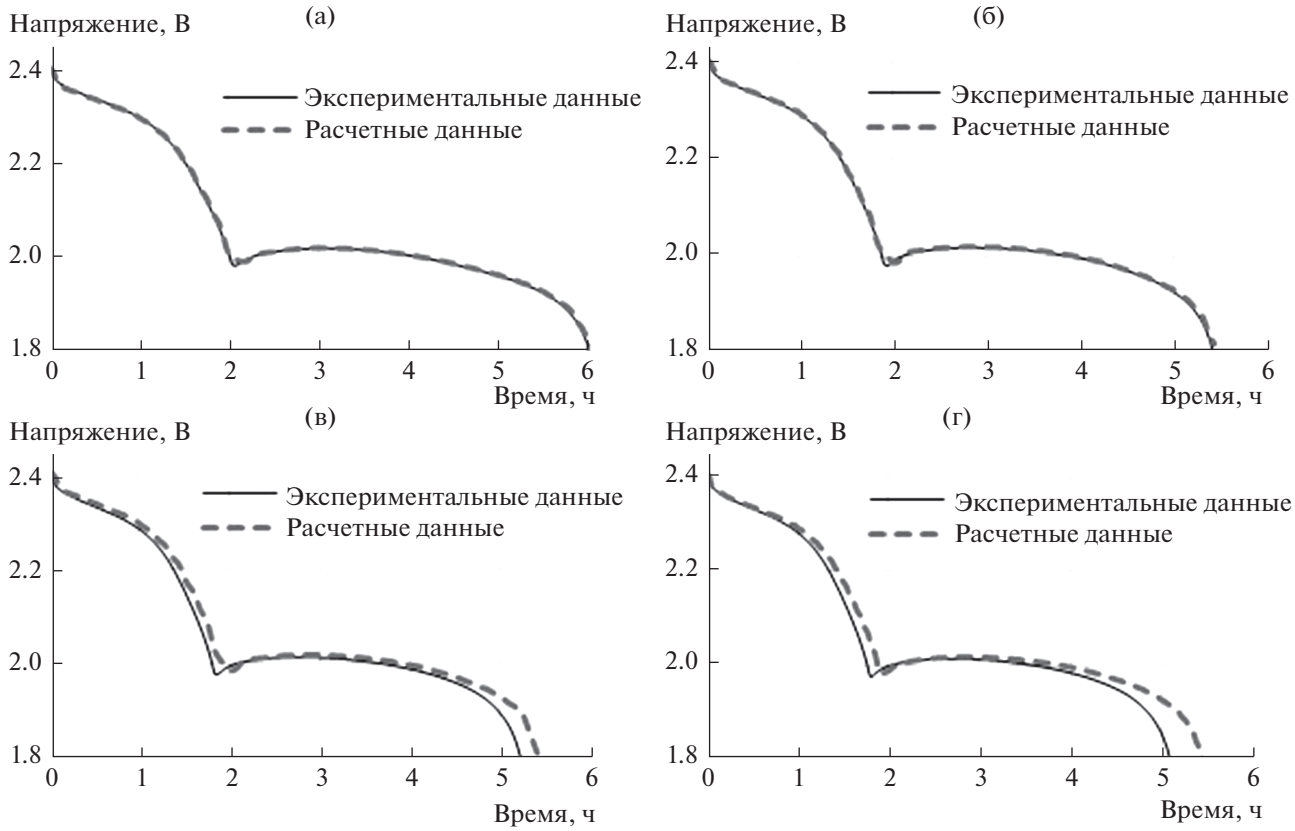


Рис. 3. Экспериментальные и симулированные разрядные кривые литий-серных ячеек: а – 50 цикл; б – 100 цикл; в – 140 цикл; г – 160 цикл.

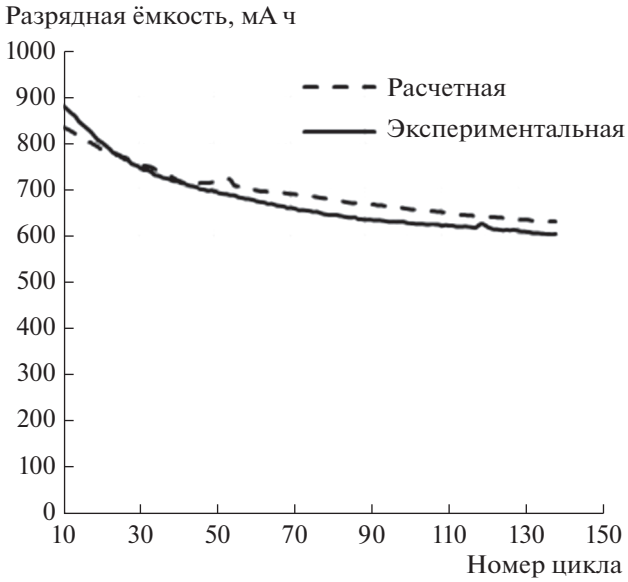


Рис. 4. Изменение практической и смоделированной разрядной ёмкости в процессе циклирования литий-серной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование изменения разрядно-зарядных кривых литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования с помощью ANFIS. Показано, что симулированные разрядные кривые имеют хорошее совпадение с разрядными кривыми, полученными экспериментально.

После обучения модели на первых 95 циклах, точность экстраполяции на 45 последующих циклов (с 96-го по 140-й) составила 5%.

Следует отметить, что процесс обучения ANFIS достаточно длительный и длится несколько десятков минут, однако после обучения симулирование одной разрядной кривой занимает всего порядка 4.5 с, что делает возможным использование данного подхода в BMS.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1 (В.С. Колосницын) и при финансовой поддержке РНФ (проект №17-73-20115) “Экспериментальные и теоретические исследования механизмов необратимых процессов в

литий-серных аккумуляторах" (Д.В. Колосницын, Е.В. Карасева, Е.В. Кузьмина).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын, В.С., Карасева, Е.В. Литий-серные аккумуляторы. Проблемы и решения. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 548. [Kolosnitsyn, V.S. and Karaseva, E.V., Lithium–sulfur batteries: problems and solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 506.] https://doi.org/10.1134/S1023193508050029
2. Галушкин, Н.Е., Язвинская, Н.Н., Галушкин, Д.Н., Галушкина, И.А. Нелинейная структурная модель аккумулятора, исследование процессов релаксации после заряда. *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14. № 1. С. 45. [Galushkin, N.E., Yazvinskaya, N.N., Galushkin, D.N., and Galushkina, I.A., Nonlinear structural model of the battery, research of processes of relaxation after charge, *Elektrokhimicheskaya energetika* (in Russian), 2014, vol. 14, no. 1, p. 45.]
3. Аксютёнок, М.В., Москвичёв, А.А., Гунько, Ю.Л., Козина, О.Л., Михаленко, М.Г. Моделирование зарядно-разрядных процессов на кадмиевом электроде никель-кадмиевого аккумулятора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 96. [Aksyutenok, M.V., Moskvichyov, A.A., Gunko, Yu.L., Kozina, O.L., and Mikhalenko, M.G., Modeling of charge-discharge processes on a cadmium electrode of a nickel–cadmium battery, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2012, vol. 55, no. 4, p. 96.]
4. Parthiban, T., Ravi, R., and Kalaiselvi, N., Exploration of artificial neural network [ANN] to predict the electrochemical characteristics of lithium-ion cells, *Electrochim. Acta,* 2007, vol. 53, p. 1877. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.049
5. Fotouhi, A., Auger, D.J., Propp, K., and Longo, S., Lithium–Sulfur Battery State-of-Charge Observability Analysis and Estimation, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2018, vol. 33, no. 7, p. 5847. https://doi.org/10.1109/TPEL.2017.2740223
6. Мочалов, С.Э., Антипин, А.В., Нургалиев, А.Р., Колосницын, В.С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек. *Электрохим. энергетика*. 2015. Т. 15. № 1. С. 45. [Mochalov, S.E., Antipin, A.V., Nurgaliev, A.R., and Kolosnitsyn, V.S., Multichannel potentiostat-galvanostat for cycling of batteries and electrochemical cells, *Elektrokhimicheskaya energetika* (in Russian), 2015, vol. 15, no. 1, p. 45.]
7. Свид. 2019611773 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "ElChemLab, Data Analyzer" / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 04.02.2019, Реестр программ для ЭВМ. 1 с. [2019611773 RF. "ElChemLab, Data Analyzer" / D.V. Kolosnitsyn; UFRC RAS (RU). – published. 04.02.2019].
8. Колосницын, Д.В., Кузьмина, Е.В., Карасева, Е.В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек. *Электрохим. энергетика*. 2019. Т. 19. № 4. С. 186. [Kolosnitsyn, D.V., Kuzmina, E.V., and Karaseva, E.V., Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells, *Elektrokhimicheskaya energetika* (in Russian), 2019, vol. 19, no. 4, p. 186.] https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197