

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що процес електрохімічного проникнення літію в твердий електрод літєвих ХДС з рідким електролітом добре описується простою моделлю суцільного безпористого електроду з одним емпіричним параметром — ефективним коефіцієнтом дифузії літію в електроді. Одержано робочі формули для визначення оптимальних режимів заряду вторинних літєвих ХДС і показано, що використання заряду током, який лінійно зменшується, дозволяє зменшити час заряду в порівнянні з постійним струмом як мінімум в 2.5 рази при збереженні заданої глибини заряду.

SUMMARY. It was determined that electrochemical lithium intercalation process into solid electrode of lithium power sources with liquid electrolyte is described very good by simple model of continuous poreless electrode with the only selected parameter — effective diffusion coefficient of penetrated lithium. Working formulas for determination of optimum charge condition of lithium batteries was obtained, and it was shown, that using of linear decreasing current for charge allows to decrease charge time as minimum in 2.5 times in comparison with constant current under the same charge capacity.

1. *Handbook of Batteries* / Ed. D. Linden, McGraw-Hill, Inc., 1995. -P. 3669—3673.
2. *DeLevie R.* // *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / Ed. P. Delahay, C. Tobias. -1967. -Vol. 6. -P. 329.
3. *West K., Jacobsen T., Altlung S.* // *J. Electrochem. Soc.* -1982.

- 129. -P. 1480—1485.
4. *Altlung S., Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T.* // *J. Electrochem. Soc.* -1982. -131. -P. 1200—1207.
5. *Spotnitz R.M., Zuckerbrod D., Johnson S.L. et al.* // *Modelling of Batteries and Fuel Cells*, PV 91-10. -Pennington: The Electrochemical Society Proceedings Series, 1991. -P. 92.
6. *Paasch G., Micka K., Gersdorf P.* // *Electrochim. Acta.* -1993. -38. -P. 2653—2662.
7. *Mao Z., White R. E.* // *J. Power Sources.* -1993. -43-44. -P. 181—188.
8. *Doyle M., Fuller T. F., Newman J.* // *J. Electrochem. Soc.* -1993. -140. -P. 1526—1533.
9. *Pals C. R., Newman J.* // *Ibid.* -1995. -142. -P. 3274—3281.
10. *Rao L., Newman J.* // *Ibid.* -1997. -144. -P. 2692—2699.
11. *Nagarajan G., Van Zee J. W.* // *Ibid.* -1998. -145. -P. 771—779.
12. *Andriiko A. A., Rudenok P. V., Nyrkova L. I.* // *J. Power Sources.* -72, № 2. -P. 146—162.
13. *Andriiko A. A., Nyrkova L. I., Chmilenko N. A. et al.* // *Solid State Ionics.* -1996. -86-88. -P. 805—809.
14. *Sequeira C. A. C., Hooper A.* // *Solid State Ionics.* -1983. -9-10. -P. 1131—1139.
15. *Захаров М. С., Баканов В. И., Пнев В. В.* Хронопотенциометрия. -М.: Химия, 1978.
16. *Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B.* // *Solid State Ionics.* -1981. -3, № 4. -P. 171—177.
17. *Guyomard D., Tarascon J. M.* // *J. Electrochem. Soc.* -1992. -139. -P. 937—942.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Технологический институт, Республика Корея

Поступила 20.10.98

УДК 541.13+541.135.3

Н. Х. Туманова, Е. А. Бабенков, С. И. Чернухин, В. А. Бандур, В. В. Трачевский

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАМИД-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ *

Электрохимическими и спектральными методами изучено электрохимическое поведение карбамид-галогенидных расплавов на инертных электродах. Предложены механизмы электродных процессов, определены продукты реакций.

Низкая температура плавления и способность расплавленного карбамида растворять соли многих металлов делает перспективным его применение для решения ряда научных и прикладных задач. В работах [1, 2] расплавленный карбамид был использован в качестве электролита для исследования полярографического поведения ряда катионов на ртутном каплюющем и стационарном платиновом электродах. Изучалась возможность применения карбамид-нитратных расплавов для анодного окисления тугоплавких металлов [3], а также в качестве электролита средне-

температурных литиевых источников тока [4]. На основе карбамид-галогенидных расплавов были предложены электролиты для электрохимической очистки поверхности ниобия [5] и осаждения серебряных покрытий [6].

Известно, что карбамид в расплавленном состоянии изомеризуется до изоцианата аммония, который и обуславливает электропроводность расплава. Однако длительная работа и, особенно, перегрев приводят к полимеризации и загустеванию расплава, что вызвано образованием продуктов термического разложения карбамида — биу-

* Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ.

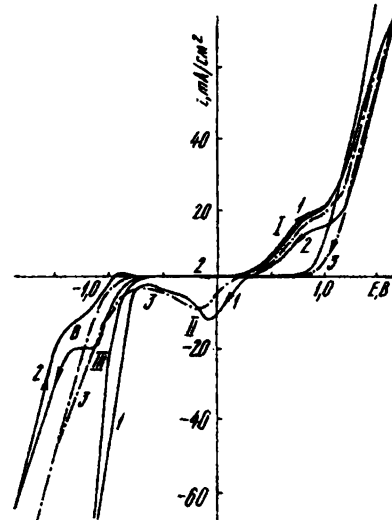
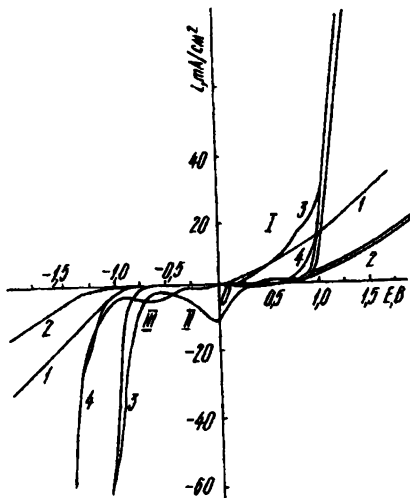


Рис. 1. Вольтамперные кривые платинового (1, 3) и стеклоуглеродного электродов (2, 4) в расплавленном карбамиде (1, 2) и в эвтектике карбамид— NH_4Cl (3, 4). Здесь и на рис. 3 $T = 130^\circ\text{C}$.

Рис. 2. Вольтамперные кривые платинового электрода в карбамид-хлоридных (10 % (мол.)) расплавах: карбамид— NH_4Cl (1), карбамид— KCl (2) и карбамид— KCl после длительного электролиза (3).

рета, триурета, циануровой кислоты и др. [7].

Как было установлено в работе [8], введение в расплавленный карбамид солей, ионы которых образуют сильные водородные связи с молекулами карбамида, позволяет затормозить процесс термодеструкции, что обусловлено образованием внутри- и межмолекулярных Н-связей в карбамидном расплаве. Такую роль выполняют, в частности, добавки галогенидов аммония. Расплавленные карбамид-галогенидные смеси стабильны во времени и пригодны к длительной эксплуатации.

Использование таких систем для разработки новых процессов и электролитов требует понимания электрохимических превращений, протекающих на электродах с участием компонентов электролита. Поэтому целью настоящей работы было исследование электрохимического поведения карбамид-галогенидных расплавов на инертных электродах.

Электрохимические измерения проводили на стационарных игольчатых платиновом и стеклоуглеродном электродах с использованием потенциостата "ПИ-50-1", вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Потенциал измерялся относительно Ag/Ag^+ -электрода сравнения (0,07 моль/кг AgNO_3 в расплаве карбамид— NH_4NO_3 (16 % (мол.)), отделенного от рабочего расплава асбестовой диафрагмой. При проведении препаративного электролиза с целью сбора газообразных продуктов и накопления продуктов электролиза в электролите эксперименты прово-

дились в электрохимической ячейке с разделенными пористой стеклянной диафрагмой электродными пространствами. Полученные продукты анализировали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. ИК-спектры быстро охлажденных расплавов получены на спектрометре "Specord M-80" (KBr), а газообразных продуктов — на "UR-20". Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N растворенных в воде образцов записаны на спектрометре "СХР-200", значения химических сдвигов (δ , м.д.) определяли относительно нитрат-иона (^{14}N) и тетраметилсилана (^{13}C). Для приготовления расплавов использовали перекристаллизованные и высушенные при 80°C в течение 8 ч соли марки "х.ч."

Визуально-политермическим методом определены состав и температура плавления эвтектики карбамид— NH_4Cl (16,3 % (мол.), 98°C).

Из-за низкой электропроводности расплавленного карбамида катодный и анодный процессы на циклограмме слабо выражены (рис. 1, кривые 1, 2). Оба электродных процесса сопровождаются газовыделением и на платиновом электроде протекают с меньшим перенапряжением, чем на стеклоуглероде. При введении в расплав хлорида аммония и увеличении его концентрации от 0,1 до 22 % (мол.) наблюдается увеличение наклона кривой при потенциалах разложения фона и некоторое смещение начала процесса в сторону положительных значений потенциала.

В области потенциалов $0,1 \div 0,9$ В с увеличением концентрации NH_4Cl формируется новая волна при потенциале, соответствующем потен-

циалу разложения карбамидного расплава (рис. 1, волна I). Она присутствует также на прямом ходе поляризационных кривых в расплаве карбамид—MeCl, где Me — K, Na, Cs (рис. 2). Следовательно, в исследуемых расплавах в области потенциалов 0.1 ÷ 0.9 В анодно окисляется карбамид, а при более положительных потенциалах начинают окисляться Cl⁻-ионы. В низкотемпературной нитратной эвтектике Li, Na, K/NO₃, насыщенной хлоридом натрия, при 150 °С авторами [9] зафиксирована анодная волна при потенциале 0.8 В (отн. Ag/ (K/, Na/, Li/NO₃ + 0.07 моль/кг AgNO₃)), отнесенная к окислению Cl⁻-ионов. Электролиз нитратного расплава, содержащего NaCl, сопровождается выделением хлора.

Анодное окисление карбамида не приводит к образованию электроактивных соединений. При длительном электролизе при потенциалах окисления карбамида в ячейке с разделенными электродными пространствами в расплаве не образуются соединения, способные восстанавливаться на электроде.

Волну восстановления анодных продуктов можно наблюдать только в расплаве карбамид—NH₄Cl при катодном реверсе от потенциалов окисления Cl⁻-ионов (> 0.9 В). Отсутствие аналогичной катодной волны на вольтамперных кривых расплавов карбамид—MeCl означает, что ее нельзя отнести к процессу восстановления хлора (рис. 2, кривая 2).

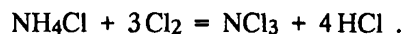
Для выяснения природы протекающих при электролизе процессов и анализа продуктов реакции были дополнительно использованы данные ЯМР- и ИК-спектроскопии.

При длительном электролизе на платиновых электродах расплава карбамид—NH₄Cl в ячейке с разделенными электродными пространствами анолит приобретает лимонно-желтую окраску. В ИК-спектре анолита отмечается смещение полос, соответствующих колебаниям связей в молекуле карбамида, полосы же иона аммония остаются без изменения. В спектрах ЯМР ¹⁴N возрастает сигнал с δ = 353.5 м.д. NH₄⁺ с одновременным уменьшением интенсивности сигнала с δ = 297 м.д., обусловленного группами —NH₂, т. е. основным анодным процессом является окисление карбамида.

В ИК-спектрах анодных газов всех хлоридных расплавов фиксируются интенсивная полоса CO₂ при 2400 см⁻¹, ряд неидентифицированных полос в области 1500—1700 см⁻¹, а также полосы слабой интенсивности: 2910 и 2980 см⁻¹ (HCl). В расплаве карбамид—NH₄Cl появляется полоса 630 см⁻¹, отнесенная, согласно [10], к NCl₃. Полосы хлора в ИК-спектрах данного расплава не обнаружены.

Образование небольших количеств газообразного хлора удается зафиксировать в начальный период электролиза расплава карбамид—KCl. С течением электролиза выделение хлора прекращается и в ИК-спектрах газов вместо полосы хлора фиксируется полоса хлористого азота, а в спектрах ЯМР ¹⁴N анолита появляется сигнал NH₄⁺ с δ = 353.5 м.д. В этих условиях на циклограммах платинового электрода появляется волна II (см. рис. 1, 2). Таким образом, катодная волна II фиксируется на вольтамперных кривых только при окислении хлор-ионов в присутствии ионов аммония.

Известно, что хлористый азот образуется при хлорировании газообразным хлором растворов хлористого аммония согласно реакции [11]:



Следует предположить, что при электролизе расплава карбамид—NH₄Cl образование NCl₃ происходит по той же схеме.

В связи с этим волна II, наблюдаемая на циклограммах платинового электрода в расплаве карбамид—NH₄Cl, может быть отнесена к процессу восстановления NCl₃ или, возможно, промежуточных продуктов взаимодействия ионов аммония с выделяющимся хлором, нестабильных в условиях электролиза.

Образование хлористого азота, адсорбирующегося на электроде, приводит, судя по обратным вольтамперным кривым, к подавлению процесса окисления карбамида (рис. 2, кривая 3). В хлоридных расплавах, не содержащих ионы NH₄⁺, при выделении Cl₂ подавление процесса окисления карбамида не наблюдается (рис. 2, кривая 2).

В расплавах, содержащих более 6—8 % (мол.) NH₄Cl, в области высоких анодных плотностей тока на вольтамперных кривых платинового электрода наблюдается волна, а на потенциостатических кривых — спад тока (рис. 3). При проведении электролиза в концентрированных по NH₄Cl расплавах при высоких плотностях тока происходит выпадение в прианодном пространстве белого осадка, растворяющегося при повышении температуры и выпадающего вновь при ее понижении. Расплав ведет себя как насыщенный раствор. Отфильтрованный осадок по ИК-спектрам идентифицирован как NH₄Cl. С повышением температуры расплава пассивация становится менее выраженной (вплоть до полного исчезновения) и наблюдается при более высоких плотностях тока. При высоких анодных плотностях тока пассивационные явления связаны с изменением физико-химических свойств расплава (T_{пл}, элек-

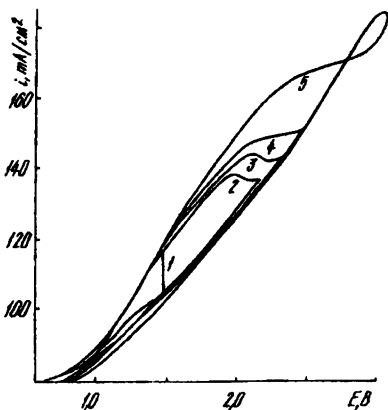
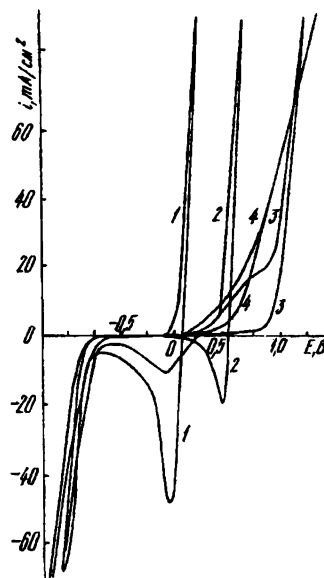


Рис. 3. Пассивация платинового электрода в расплаве карбамид— NH_4Cl (22 % (мол.)) при высоких плотностях тока. Скорость развертки, В/с: 1 — 0.001; 2 — 0.05; 3 — 0.1; 4 — 0.2; 5 — 0.5.

Рис. 4. Карбамид-галогенидные (10 % (мол.)) расплавы: карбамид— NH_4I (1); карбамид— NH_4Br (2); карбамид— NH_4Cl (3); карбамид— NH_4F (4).



тропроводность) вблизи электрода вследствие интенсивного расхода карбамида в анодном процессе.

Анодная поляризация платинового электрода в расплавах $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4Br и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4I приводит к образованию индивидуальных брома и иода, окрашивающих расплав в желтый и коричнево-желтый цвета соответственно. На циклограммах наблюдаются соответствующие волны восстановления образующихся галогенов. Сравнение поляризационных кривых, полученных в карбамид-галогенидных расплавах (рис. 4), показывает закономерное смещение потенциала анодного процесса с участием галогенидных ионов в область положительных потенциалов от Γ к Cl и их совпадение с потенциалами волн окисления галогенидов в нитратных расплавах [9]. Волна окисления карбамида наиболее четко выражена в расплаве карбамид— NH_4Cl .

Катодные вольтамперные кривые в карбамидных расплавах, содержащих одинаковые концентрации солей аммония, совпадают (см. рис. 2, 4), основным катодным процессом является разряд NH_4^+ ионов. В низкотемпературной нитратной эвтектике, содержащей нитрат аммония, примерно при том же потенциале (–0.6 В) фиксируется волна восстановления иона аммония, а при электролизе выделяются аммиак и водород. В расплавах карбамид— MeCl , где Me — Na, K, Cs, на вольтамперных кривых в катодной области потенциалов при –0.6 В также наблюдается волна (рис. 2, волна III), которая увеличивается при введении в расплав солей аммония. Это идентифицирует ее как волну разряда ионов аммония.

Наличие волны на кривых в расплавах, не содержащих солей аммония, связано с процессом изомеризации карбамида до изоцианата аммония.

Катодный процесс на платиновых электродах в карбамид— NH_4Cl (по данным ИК-спектроскопии) сопровождается образованием аммиака и небольших количеств CO и CO_2 . В результате длительного электролиза (–1.5 В) в ячейке с разделенными пространствами катодит остается прозрачным, а на поверхности электрода образуется черная пленка, не препятствующая электролизу. В ИК-спектрах уменьшается интенсивность полос ионов аммония, в спектрах ЯМР ^{14}N — сигнала NH_4^+ , при неизменности сигнала NH_2 -группы. В спектрах ЯМР ^{13}C (сняты с длительным накоплением) обнаруживается новый сигнал с δ 158.06 (аналогичный сигнал получен после электролиза в индивидуальном карбамиде). Некоторое совпадение значений химических сдвигов, продуктов катодных и анодных процессов (например, CO и CO_2 в составе катодных газов), может быть обусловлено термодеструкционными процессами, происходящими в расплавах.

Электролиз индивидуального расплавленного карбамида и расплавов карбамид— MeCl , в отличие от аммонийсодержащих расплавов, сопровождается образованием на поверхности расплава пены. В неводных растворителях восстановление амидов протекает через стадию образования гем-аминоспирта [12, 13]. Ряд образующихся из аминоспиртов соединений (например N-(2-гидроксиэтил)амиды) обладают хорошими пенообразующими свойствами. Возможно, механизм пенообразо-

вания при электролизе расплавленного карбамида обусловлен образованием продуктов с аналогичными свойствами, однако для однозначного определения механизма электродных превращений карбамида в расплавленном состоянии требуется более детальное изучение промежуточных продуктов электродных реакций.

РЕЗЮМЕ. Електрохімічними та спектральними методами досліджено електрохімічну поведінку карбамід-галогенідних розтопів на інертних електродах. Запропоновано механізми електродних процесів, визначено продукти реакцій.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of carbamide-halide melts on inert electrodes by electrochemical and spectral methods has been investigated. The mechanisms of electrode processes were proposed and the reaction products were defined.

1. Vecchi E., Zuliani G. // Ric. sci. -1955. -25, № 9. -P. 2667—2669.
2. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Шилина Г. В.,

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Технический центр НАН Украины, Киев

Поступила 25.09.98

УДК 541.135:546.56

А. В. Близнюк, А. А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение ионов двухвалентной меди в тонкослойных электрохимических ячейках. Показано, что данный метод может быть использован для количественного определения и идентификации меди, содержащейся в малых и ультрамалых объемах анализируемых растворов. Ионы двухвалентной меди разряжаются по двухстадийному механизму, причем вклад отдельных стадий в скорость суммарного электродного процесса зависит от содержания меди в растворе.

В практике электрохимических исследований часто возникает необходимость выполнять анализ и идентификацию различных веществ в малых и ультрамалых объемах исследуемых растворов. Такую возможность предоставляют методы и приемы тонкослойной электрохимии, сущность, аппаратное оформление, математический аппарат и преимущества которой по сравнению с обычной электрохимией подробно изложены в обзорах [1, 2]. Предметом исследования тонкослойной электрохимии являются электрохимические процессы в очень тонких (порядка нескольких десятков мкм) электrolитных слоях, непосредственно прилегающих к электродным поверхностям. Методы тонкослойной электрохимии открывают новые возможности для решения как

- Барчук Л. П. Полярография ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1978.
3. Lovering D. G., Clark K. P. D. // Molten salts: Proc. 4th Int. Symp. -San Fransisco, Calif., 8-13 May 1983, Pennington, New York, 1984.
 4. Ткаленко Д. А. Электрохимия нитратных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1983.
 5. А.с. 1723845 СССР / Л. В. Богданович, Н. Х. Туманова, Г. И. Миронюк, В. Ф. Лапшин. -Бюл. № 12, 1992.
 6. А.с. 637455 СССР / Ю. К. Делимарский, Б. П. Подафа, Н. Х. Туманова, О. Г. Зарубицкий.
 7. Спасская Р. И. // Журн. прикл. химии. -1973. -В46, № 2. -С. 393—396.
 8. Мирный В. К., Присяжный В. Д., Пушкарёв В. А. // Укр. хим. журн. -1987. -В53, № 10. -С. 1027—1029.
 9. Ткаленко Д. А., Кудря С. А., Делимарский Ю. К., Антропов Л. И. // Электрохимия. -1978. -В14, № 6. -С. 844—850.
 10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 11. Comprehensive inorganic chemistry. -New York: Pergamon Press, Oxford, 1973. -Vol. 2.
 12. Мани Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. -М.: Химия, 1974.
 13. Органическая электрохимия / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. -М.: Химия, 1988. -Т. 2.

теоретических, так и прикладных вопросов. Благодаря тому, что конструкции ячеек для тонкослойных электрохимических исследований практически исключают конвективный перенос электрохимически активного вещества, существенно упрощается математическое описание протекающих на электродах процессов. В итоге упрощается определение таких важных электрохимических параметров, как константа скорости и число электронов электродной реакции, коэффициенты переноса, диффузии и т. д., причем все исследования можно выполнять с объемами растворов порядка $1 \cdot 10^{-3}$ мл. Это удобно для анализа растворов, содержащих токсичные и радиоактивные элементы, гуморальные секреты и т. д., когда большие количества исследуемого вещества по тем или иным

© А. В. Близнюк, А. А. Омельчук, 2000