

А.И. ПИЛИПЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ»,
А.П. ПОСПЕЛОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ им. Б.И. Веркина

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

У статті розглядаються результати дослідження впливу добавок різних солей на стабільність загущених електролітів. Показано, що введення сульфатів кобальту і нікелю в склад загущених електролітів не чинить впливу на їх властивості і дозволяє підвищити стабільність електрохімічної системи.

In the article results of research are considered about various salts additives' influence on stability of gelled electrolytes. It is shown, that introduction of cobalt and nickel sulfates in the gelled electrolytes does not influence electrolytes' properties and allows increasing stability of the electrochemical system.

Одним из основных направлений современной науки является получение и исследование свойств наноструктурных объектов, которые могут стать основой для разработки новых материалов с уникальными свойствами [1]. Особое место среди таких наноструктур занимают электрические проводники сверхмалых размеров – точечные контакты [2].

К настоящему времени наибольшее распространение получили механические способы получения точечных контактов [2, 3]. Наряду с этим известны и несколько электрохимических методик создания таких структур [4 – 8].

Перспективным направлением в этой области является использование в качестве электролитов для получения точечных контактов желатин-иммобилизованных растворов солей металлов.

В растворах с добавкой иммобилизирующего агента, в частности, желатина, ионы образуют комплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице [9].

Такие системы имеют вид студней и в контакте с атмосферой отличаются повышенной стойкостью к испарению.

Поэтому они способны долго поддерживать постоянство своего состава, что обеспечивает стационарность условий протекания электрохимических реакций.

Однако, несмотря на то, что иммобилизованные электролиты имеют преимущества в сравнении с жидкими электролитами, проблема испарения актуальна и для них, особенно в условиях длительной эксплуатации в негерметичных объемах.

Наиболее простым и эффективным решением данной проблемы является введение в состав иммобилизованных электролитов гигроскопичных индифферентных добавок [10].

В данной работе было исследовано влияние добавок различных солей на повышение стабильности желатин-иммобилизованных растворов сульфата меди.

В качестве таких добавок использовались следующие соли: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Выбор данных солей обусловлен тем, что все они способны связывать воду путем образования кристаллогидратов и индифферентны в основном растворе электролита. Концентрация вводимых добавок находилась в пределах 0,5 – 1,5 моль/дм³. Все растворы готовили на дистиллированной воде с применением реактивов марки «ХЧ».

Определение способности различных добавок повышать стабильность желатин-иммобилизованных растворов производили путем взвешивания через определенные промежутки времени исследуемых растворов в процессе их экспозиции в открытой атмосфере.

Образцом-свидетелем служил базовый раствор состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³.

Использование емкостей одинаковой формы обеспечивало идентичные условия испарения.

Гравиметрические измерения производили на аналитических весах АДВ-200.

Полученные результаты приведены в таблице.

Экспериментальные данные показывают, что наименьшая скорость испарения наблюдается при введении в состав базового раствора добавок сульфатов кобальта и никеля.

Временная зависимость изменения массы желатин-иммобилизованных растворов с этими добавками представлена на рис. 1.

Для определения динамики образования студней и влияния добавок сульфатов кобальта и никеля на эту динамику проводились измерения элект-

тропроводности исследуемых растворов.

Таблица

Масса раствора (г) в процессе экспозиции

Добавка	Время экспозиции, сутки							
	0	5	10	15	20	25	30	35
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	14,058	13,191	12,501	11,630	10,920	10,406	10,042
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	14,054	13,171	12,449	11,557	10,840	10,239	9,846
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,963	12,995	12,073	11,260	10,321	9,360	8,618
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,553	12,658	11,693	10,549	9,681	8,565	7,831
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,700	12,480	11,541	10,370	9,306	8,264	7,500
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,624	12,252	11,286	10,043	8,899	7,933	7,367
Без добавки	15,000	13,149	12,021	10,876	9,701	8,432	7,294	6,741

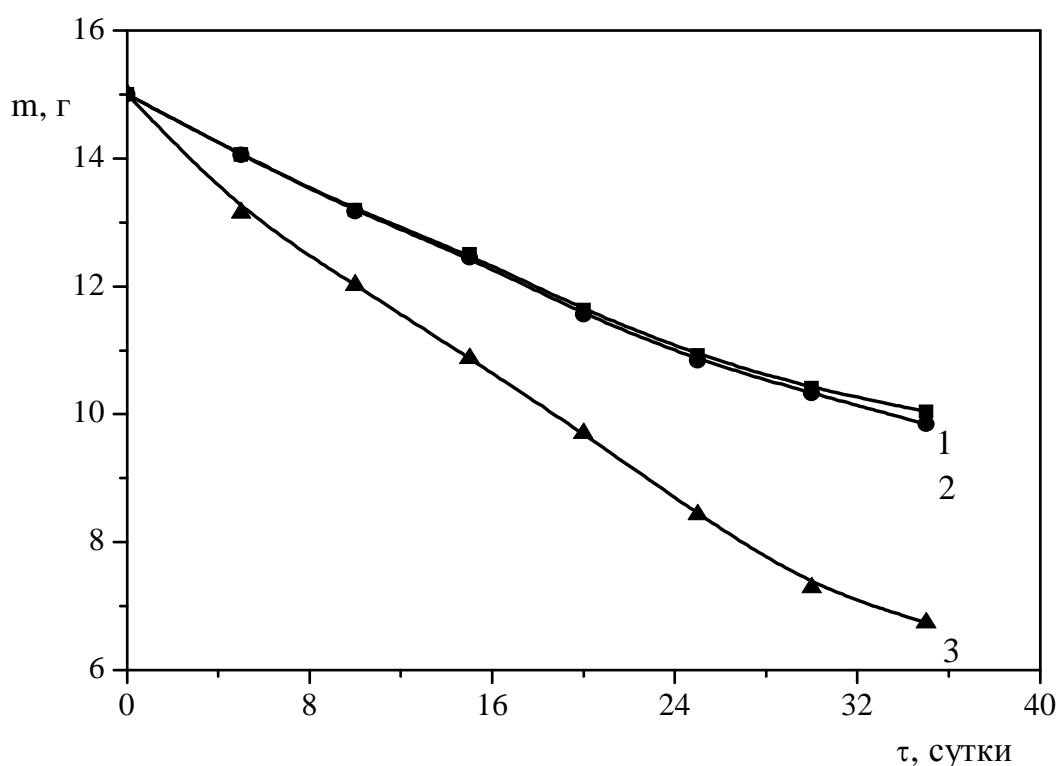


Рис. 1. Изменение массы желатин-иммобилизированных растворов в процессе экспозиции:

- 1 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1,0 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³;
 2 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1,0 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³;
 3 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³.

m – масса раствора, τ – время экспозиции.

Электропроводность является удобным контрольным параметром, с помощью которого можно оперативно оценить состояние раствора электролита.

Известно, что величина электропроводности раствора электролита определяется подвижностью входящих в его состав ионов, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна вязкости раствора [11].

Измерение удельной электропроводности χ исследуемых образцов растворов производили при помощи комплексного измерителя CRL-E-7-13 на переменном токе частотой 1 кГц в ячейке специальной конструкции с двумя платиновыми электродами в форме дисков.

В качестве раствора-свидетеля использовали раствор сульфата меди с добавкой желатина.

Полученная хронограмма $\chi = f(\tau)$ свидетельствует о том, что изменение электропроводности для всех растворов имеет одинаковый характер, независимо от их состава (рис. 2).

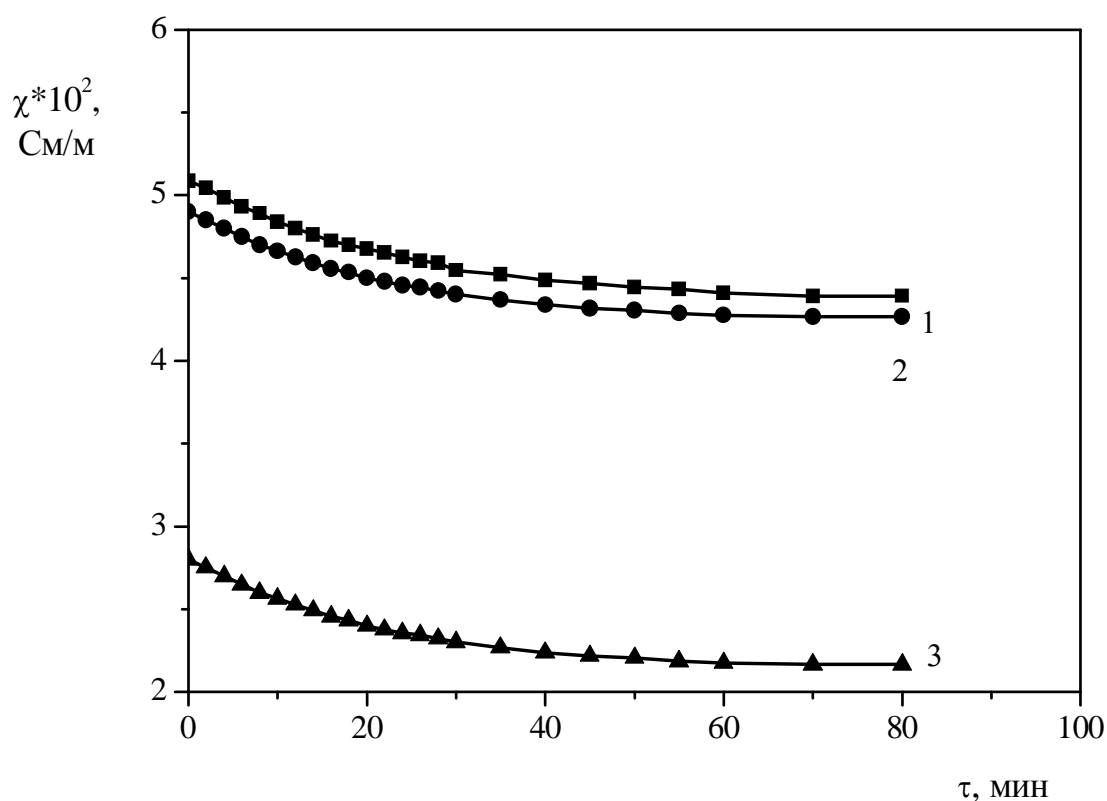


Рис. 2. Динамика изменения электропроводности желатин-иммобилизированных растворов в процессе образования студней:

1 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1,0 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³;

2 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1,0 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³;

3 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³.

χ – удельная электропроводность раствора, τ – время экспозиции.

Время, необходимое для образования студней, во всех случаях составляло около 60 мин, хотя, как было замечено в ходе проведения эксперимента, падение электропроводности исследованных растворов происходит на протяжении суток с начала экспозиции.

Это согласуется с известными литературными данными [12], согласно которым процессы стабилизации и упрочнения студней могут достигать нескольких суток.

Основными причинами, обуславливающими такое поведение желатиновых студней, является длительный процесс образования новых связей между молекулами желатина, а также сложные, замедленные процессы перехода структуры студня в более упорядоченное состояние, отвечающее минимальной свободной энергии системы.

Результаты исследований процессов образования точечных контактов в желатин-иммобилизированных растворах, содержащих $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, показали, что введение добавки в состав раствора не оказывает влияния на эти процессы.

Дополнительным доказательством индифферентности добавок являются полученные хронорезистограммы автоколебательного эффекта [13], которые являются аналогичными полученным в базовом растворе.

Как и при использовании жидких и твердых электролитов в качестве среды для получения точечных контактов, в данном случае автоколебательный режим формирования точечных контактов обусловлен реализацией в электрохимической системе протяженного элемента с распределенным потенциалом [13].

Выводы.

В работе исследовано влияние добавок гигроскопичных солей на стабильность желатин-иммобилизированных растворов сульфата меди.

Проведенные гравиметрические измерения показали увеличение стабильности желатин-иммобилизированных растворов при введении в их состав сульфатов кобальта и никеля.

Полученные данные демонстрируют принципиальную возможность использования растворов с индифферентными добавками сульфатов кобальта и никеля в качестве электролитов для электрохимического синтеза точечных контактов.

Список литературы: **1.** *Cao G.* Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, properties & applications / *G. Cao.* – London: Imperial College Press, 2004. – 448 p. **2.** *Agrait N.* Quantum properties of atomic-sized conductors / *N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek* // *Phys. Rep.* – 2003. – Vol. 377. – P. 81 – 279. **3.** *Naidyuk Yu.G.* Point-Contact Spectroscopy / *I.K. Yanson, Yu.G. Naidyuk.* – Berlin-Heidelberg-New York-Hong Kong-London-Milan-Paris-Tokyo: Springer, 2005. – 300 p. **4.** *Meszáros G.* Electrochemical fabrication and characterization of nanocontacts and nm-sized gaps / [*G. Meszaros, S. Kronholz, S. Karthausser and ath.*] // *Appl. Phys. A.* – 2007. – Vol. 87. – P. 569 – 575. **5.** *Rajagopalan V.* Detection of heavy metal ions based on quantum point contacts / *V. Rajagopalan, S. Boussaad, N.J. Tao* // *NanoLett.* – 2003. – Vol. 3, № 6. – P. 851 – 855. **6.** *Hepel M.* Electrochemical formation of quantum-conductance Cu-metal nanobridges / *M. Hepel* // *Russian Journal of electrochemistry.* – 2008. – Vol. 44, № 6. – P. 716 – 729. **7.** *Li J.* Sustainable metal nanocontacts showing quantized conductance prepared at a gap of thin metal wires in solution / [*J. Li, Y. Yamada, K. Murakoshi, Y. Nakato*] // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2170 – 2171. **8.** Пат. 32638 Україна. МПК⁷ В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О.П., Камарчук Г.В., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Пилипенко О.І.*; заявник та власник патенту НТУ "ХП". – № у 2008 00142; заявл. 02.01.2008; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10. **9.** Пат. 45130 Україна. МПК⁷ В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.*; заявник та власник патенту НТУ "ХП". – № у 2009 05435; заявл. 29.05.2009; опубл. 26.10.2009, Бюл. № 20. **10.** *Михайлов О.В.* Желатин – иммобилизированные металлокомплексы / *О.В. Михайлов.* – М.: Научный мир, 2004. – 236 с. **11.** *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов / *Н.А. Измайлов.* – М.: Химия, 1976. – 488 с. **12.** *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров / *С.П. Папков.* – М.: Химия, 1974. – 256 с. **13.** *Pospelov A.P.* Elongated element as a model of point contact in ion-conducting medium / *A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk* // *arXiv:cond-mat.mes-hall/1001.1695* 11 Jan 2010.

Поступила в редакцию 02.04.10