

Список литературы: 1. Справочник химика. Т. 3. – М.: Химия. – 1964. – С. 1008. 2. Ковалев С.В. Выделение кислорода на модифицированном фтором диоксиде свинца / С.В. Ковалев, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ. – 1999. – № 1. – С. 156 – 159. 3. Веселовский В.И. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / В.И. Веселовский, А.А. Раков, Э.В. Касаткин // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука. – 1972. – С. 132 – 170. 4. Кокарев Г.А. Исследование адсорбции анионов на двуокиси свинца / [Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Л.Т. Горохова, М.Я. Фиошин] // Электрохимия. – 1984. – Т 20, № 9. – С 1155 – 1158.

Поступила в редколлегию 10.06.10

УДК 621.35

О.І. ПИЛИПЕНКО, аспірант, НТУ «ХП», м. Харків, Україна;
О.П. ПОСПЕЛОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», м. Харків,
Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ІОННОЇ ІММОБІЛІЗАЦІЇ В РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТУ МІДІ З ДОБАВКАМИ ЖЕЛАТИНУ І АГАР-АГАРУ

В статті розглядаються результати дослідження впливу добавок желатину і агар-агару на динаміку іонної іммобілізації водних розчинів сульфату міді. Показано вплив природи полімерного агенту та концентрації сульфату міді на величину і енергію активації електропровідності розчину.

В статье рассматриваются результаты исследования влияния добавок желатина и агар-агара на динамику иммобилизации водных растворов сульфата меди. Показано влияние природы полимерного агента и концентрации сульфата меди на величину и энергию активации электропроводности раствора.

In article results research of influence additives of gelatin and agar on dynamics immobilization of water solutions sulphate copper are considered. Influence nature of the polymeric agent and concentration of copper sulphate on size and critical increment energy of electric conductivity solution is shown.

Невід’ємним елементом будь-якої електрохімічної системи є наявність в ній електроліту, властивості якого мають визначальний вплив на параметри цієї системи [1]. Попередні експерименти доводять, що в якості перспективних електролітів для електрохімічного синтезу наноструктурних матеріалів,

зокрема металевих точкових контактів, можна використовувати розчини солей металів з добавками високомолекулярних іон-іммобілізуючих агентів [2].

В звичайних умовах іммобілізовані електроліти мають вигляд студнів і здатні довго підтримувати стабільність свого стану при експлуатації та забезпечувати стаціонарність умов перебігу електрохімічних реакцій. Крім того, внаслідок застуднівання в розчині утворюється так званий каркас з макромолекул іммобілізуючого агенту, який забезпечує підвищення механічної стабільності отриманих наноструктур. Важливим моментом при практичному використанні таких електролітів є визначення динаміки процесу і часу, необхідного для утворення стабільного студню з вихідного розчину.

У відповідності до цього в даній роботі було досліджено динаміку процесу іонної іммобілізації в розчинах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією сульфату міді 0,02 – 1,40 моль/дм³. В якості іммобілізуючого агенту використовували желатин і агар-агар, які вводили в розчини у кількості 20 г/дм³. Розчини готували на дистильованій воді з використанням реактивів марки «ХЧ».

Для оперативного контролю стану системи проводились виміри електропровідності досліджуваних розчинів. Відомо, що величина електропровідності електроліту визначається рухливостями іонів, які входять до його складу, а також значенням в'язкості розчину [3]. Тому ця характеристика є зручним параметром, за допомогою якого можна швидко оцінити, в якій мірі носії заряду зафіксовані макромолекулярним каркасом. Визначення електропровідності зразків досліджуваних розчинів проводили за допомогою комплексного приладу CRL-E-7-13 на змінному струмі частотою 1 кГц. Комірка для вимірювань представляла собою циліндр з паралельно розташованими платиновими електродами в формі дисків.

Отримані залежності (рис. 1) дозволяють зробити висновок, що час, необхідний для утворення студню з вихідного розчину, складає у випадку іммобілізації желатином близько 90 – 100 хв. (рис. 1, а), а у випадку іммобілізації агар-агаром – 50 – 60 хв. (рис. 1, б).

Значення електропровідності розчинів сульфату міді з добавкою желатину більші, ніж при іммобілізації агар-агаром, що співвідноситься з відомими літературними даними, згідно яких застуднівання колоїдних розчинів на основі агар-агару відбувається з високою швидкістю при одночасному утворенні більш міцних зв'язків між молекулами полімеру, чим для макромолекул желатину [4, 5].

Слід зазначити, що для досліджуваних зразків розчинів зменшення елек-

тропровідності спостерігалось на протязі, принаймні, доби з початку експозиції.

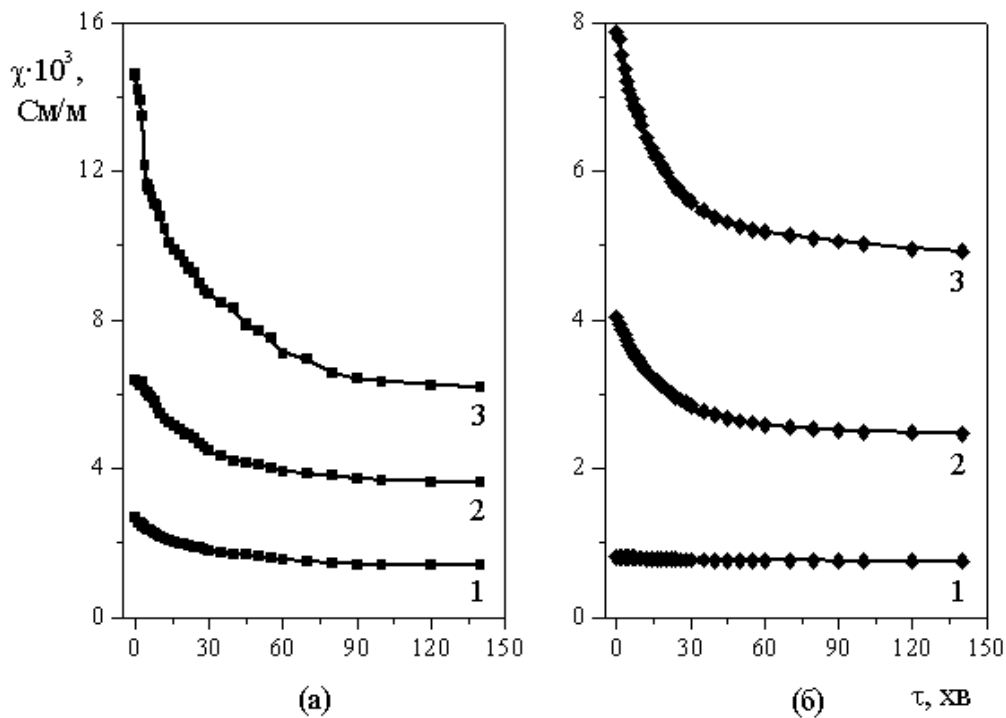


Рис. 1. Динаміка зміни електропровідності розчинів сульфату міді з добавками желатину (а) і агар-агару (б).

Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 1 – 0,02; 2 – 0,20; 3 – 1,40 моль/дм³

Це може бути пояснено протіканням уповільнених процесів подальшої стабілізації студнів за рахунок утворення нових зв'язків між окремими ділянками макромолекул [5]. Внаслідок таких процесів відбувається перехід структури студню в більш упорядкований стан з мінімальним рівнем вільної енергії системи. Проведені експерименти показали, що охолодження всіх зразків розчинів відбувається однаково, незалежно від вмісту $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і природи полімерної добавки, присутньої у складі розчину.

На кривих охолодження (рис. 2) не спостерігається будь-яких прямолінійних ділянок або перегинів, що зазвичай присутні на кривих охолодження розплавів кристалічних речовин. Перехід розчинів високомолекулярних сполук в студні рівно як і протилежний процес зі зміною температури здійснюється безперервно, оскільки для студнів не існує визначених температур критичних точок, які відповідають температурам плавлення чи кипіння кристалічних тіл [6].

Оскільки при проведенні експериментів проводилась паралельна фіксація значень електропровідності і температури досліджуваних розчинів, отри-

мані дані дозволили розрахувати значення енергій активації електропровідності за рівнянням:

$$\chi = \chi_0 \cdot e^{(-U/RT)} \quad (1)$$

де χ – електропровідність розчину, См/м; χ_0 – електропровідність при енергії активації, що дорівнює 1; U – енергія активації електропровідності, кДж/моль; R – газова стала, $R = 8,31$ Дж/моль·К; T – температура, К.

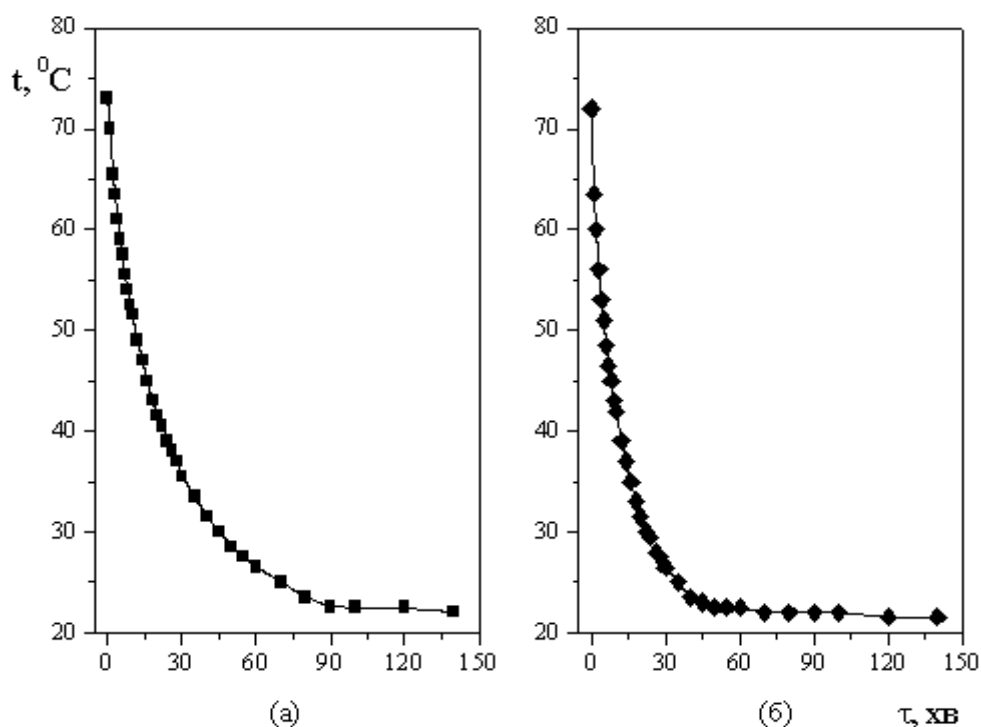


Рис. 2. Типові температурні криві охолодження розчинів сульфату міді з добавками желатину (а) та агар-агару (б).
Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,40 моль/дм³

Після логарифмування рівняння (1) енергію активації електропровідності можна визначити як тангенс куту нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln\chi=f(1/T)$.

Результати розрахунків показали, що для розчинів сульфату міді з добавкою желатину енергії активації складає біля 10,50 ÷ 11,50 кДж/моль і не залежить від концентрації $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

У випадку використання у якості іммобілізуючого агенту агар-агару спостерігається різке збільшення енергії активації електропровідності від приблизно 1,50 кДж/моль (0,02 моль/дм³ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) до 10,00 кДж/моль (0,1 моль/дм³ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

При наступному підвищенні вмісту сульфату міді у розчині енергія активації знижується і складає $7,5 \div 7,8$ кДж/моль. Пояснення даного експериментального факту потребує подальших досліджень.

Слід зазначити, що експериментальні значення енергій активації електропровідності розчинів сульфату міді з добавкою желатину доволі гарно співпадають з літературними даними [6] для водних розчинів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тих же концентрацій (біля $11,30 \div 11,40$ кДж/моль). Це вказує на те, що присутність желатину не впливає на механізм переносу іонів в розчині під дією електричного поля.

Варіювання концентрації сульфату міді дозволило отримати концентраційні ізотерми електропровідності для розчинів з добавками желатину і агар-агару (рис. 3).

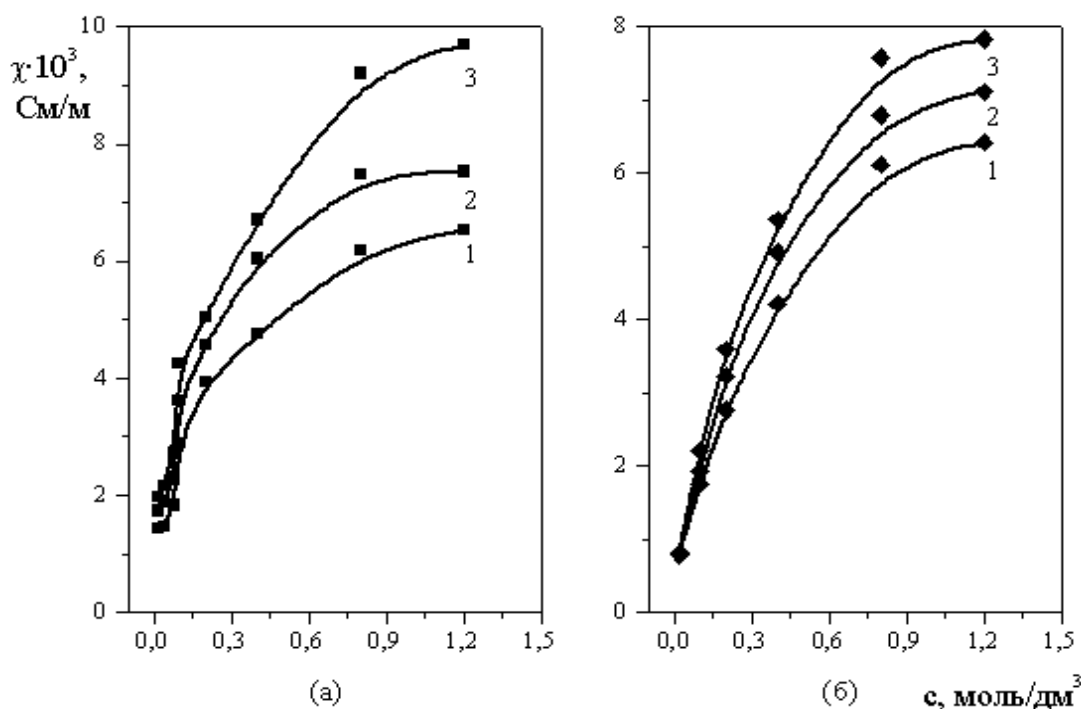


Рис. 3. Концентраційні ізотерми електропровідності розчинів сульфату міді з добавками желатину (а) та агар-агару (б).
Температура розчинів: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40 °С

Залежності мають нелінійний характер і показують, що максимальне збільшення електропровідності спостерігається при підвищенні концентрації $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в розчині від 0,02 до 0,10 моль/дм^3 та з 0,02 до 0,4 моль/дм^3 при іммобілізації відповідно желатином або агар-агаром.

В подальшому збільшення вмісту сульфату міді приводить до уповільнення швидкості зростання значень електропровідності в обох випадках.

Таким чином, проведені дослідження дозволили отримати дані про динаміку іонної іммобілізації в розчинах сульфату міді з добавками желатину і агар-агару. Отримані результати сприятимуть розробці нових прийомів електрохімічного синтезу наноструктур з підвищеною стабільністю.

Список літератури: **1.** Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 849 с. **2.** Пат. 41750 Україна. МПК⁹ В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Понсілов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № у 2008 14007; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11. **3.** Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с. **4.** Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков. – М.: Химия, 1974. – 256 с. **5.** Гликман С.А. Процессы гелеобразования / С.А. Гликман. – Саратов: изд-во Саратовского университета, 1968. – 289 с. **6.** Добош Д. Электрохимические константы / Д. Добош. – М.: Мир, 1980. – 368 с.

Надійшла до редколегії 30.06.10

УДК 621.35

Є.О. ОНІЩЕНКО, магістр, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

Т.М. БАЙРАЧНА, канд. техн. наук, асистент, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СПЛАВОТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Со – W

Розглянуто умови нанесення якісних покриттів сплавом Со–W. Встановлено вплив співвідношення концентрацій компонентів та рН електроліту на склад сплаву, а також температури на швидкість процесу сплавоутворення. Визначено вплив параметрів імпульсного електролізу на склад і морфологію сплаву та вихід за струмом.

Рассмотрены условия нанесения качественных покрытий сплавом Со–W. Установлено влияние соотношения концентраций компонентов и рН электролита на состав сплава, а также температуры на скорость процесса сплавообразования. Выявлено влияние параметров импульсного электролиза на состав и морфологию сплава и выход по току.

Coatings by Co-W alloy deposition conditions are observed. The components' concentration ratio and pH influence on the alloy composition as well as temperature effect on the process rate are estimated. Pulse electrolysis parameters influence on the alloys composition and current efficiency are established.