

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ**

**АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК**

ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ



ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ТОМ 9

ВЫПУСКИ И ТОМА СЕРИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАНЕЕ:

- | | |
|---|---|
| 1. Электрохимия. 1964. М., 1966 (Том 1) | 5. Электрохимия. 1968. М., 1970 (Том 5) |
| 2. Электрохимия. 1965. М., 1967 (Том 2) | 6. Электрохимия. 1969. М., 1971 (Том 6) |
| 3. Электрохимия. 1966. М., 1968 (Том 3) | 7. Электрохимия. 1970. М., 1971 (Том 7) |
| 4. Электрохимия. 1967. М., 1969 (Том 4) | 8. Электрохимия. Том 8 М., 1972 |

СЕРИИ «ИТОГОВ НАУКИ И ТЕХНИКИ» ПО ХИМИИ, ВЫХОДЯЩИЕ В 1973 ГОДУ:

- | | |
|--|--|
| 1. Аналитическая химия. Том 1 | 7. Технология органических веществ. Том 3 |
| 2. Диаграммы состояния неметаллических систем. Том 8 | 8. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Том 5 |
| 3. Коррозия и защита от коррозии. Том 3 | 9. Химия твердого тела. Том 1 |
| 4. Кристаллохимия. Том 9 | 10. Физическая химия. Кинетика. Том 1. |
| 5. Неорганическая химия. Том 4 | 11. Процессы и аппараты химической технологии. Том 1 |
| 6. Строение молекулы и химическая связь. Том 1 | |

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ТОМ 9

Научный редактор
докт. хим. наук *Ю. М. Полукаров*

МОСКВА 1974

СЕРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук *В. В. Бондарь*
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук *А. Б. Нейдинг*
И. О. УЧЕНОГО СЕКРЕТАРЯ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ
канд. хим. наук *М. Б. Ибрагимова*

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ: докт. биол. наук *Л. М. Броуде*,
докт. хим. наук *М. Е. Вольпин*, канд. техн. наук *Г. П. Головинский*,
канд. хим. наук *Э. А. Гилинская*, академик *М. И. Кабачник*,
докт. хим. наук *Б. К. Кармин*, чл.-корр. АН СССР *В. В. Кафаров*,
академик *Я. М. Колотыркин*, чл.-корр. АН СССР *В. Л. Кретович*,
чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов*, канд. биол. наук *Н. С. Казанская*,
канд. хим. наук *Н. С. Левкина*, канд. техн. наук *М. М. Мельникова*,
канд. техн. наук *А. Л. Прогорович*, канд. хим. наук *А. В. Серегин*,
чл.-корр. АН СССР *И. В. Торгов*, докт. хим. наук *Н. А. Фукс*,
канд. хим. наук *В. В. Шпанов*

Том 9 содержит 5 обзоров.

В первой работе характеризуется механизм действия гидрофобизированного электрода в топливном элементе. Освещены попытки теоретического описания этого механизма. Изложена методика расчета эффективной электропроводности моделей пористых сред.

Во второй работе дана общая характеристика источников тока с органическими растворителями. Рассмотрены физико-химические свойства растворов электролитов в органических растворителях. Даны разработка и испытания химических источников тока, типы разрабатываемых элементов и конструкция химических источников тока с высокой удельной энергией.

В третьей работе отражены закономерности анодного растворения металлов и сплавов в растворах различного состава при высоких плотностях тока

В четвертой работе приводятся условия получения ~20 электролитических покрытий сплавами олова и другими металлами. Отмечается связь химического состава и физико-химических свойств покрытия.

В пятой работе рассматриваются электрохимические методы синтеза аминокислот. Основное внимание уделено получению аминокислот из эфиров нитрокарбонновых кислот. Описано также электровосстановление нитропроизводных ароматических карбоновых и сульфокислот с целью получения соответствующих аминокислот.

Авторы: докт. хим. наук *Ю. А. Чизмаджев*,
канд. физ.-матем. наук *Ю. Г. Чирков*, докт. хим. наук *С. И. Жданов*,
канд. хим. наук *Ю. М. Поваров*, канд. хим. наук *А. Д. Давыдов*,
канд. хим. наук *В. Д. Кащеев*, докт. хим. наук *Н. Т. Кудрявцев*,
канд. хим. наук *К. М. Тютина*, докт. хим. наук *М. Я. Фиошин*,
канд. хим. наук *И. А. Авруцкая*

© ВИНТИ,

МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ ТОКА В ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Ю. Г. Чирков, Ю. А. Чизмаджев

По механизму действия гидрофобизированных электродов, которые представляют сейчас основной интерес, практически отсутствует литература обзорного характера. В монографии [1] освещены первые попытки теоретического описания этих систем и некоторые эксперименты. Однако с момента написания [1] появились работы (они нашли частичное отражение в [2]), которые привели к заметному прогрессу в этой области. Кроме того было обнаружено, что работа электрода в элементе или генераторе с учетом реального режима отвода воды характеризуется рядом интересных особенностей, на которые ранее не обращали внимания.

Гидрофобизированные электроды представляют собой [1, 3—9] спеченную смесь частиц гидрофобизатора (фторопласт, полиэтилен) и гидрофильного катализатора (например, платиновая чернь). Достоинство подобных систем состоит в том, что в них в отличие от гидрофильных электродов развитая граница раздела электрод—электролит—газ создается даже при нулевом перепаде давления между жидкой и газовой фазами.

В гидрофобизированных электродах наибольшую информацию несет (рис. 1) зависимость электрохимической активности I от весовой концентрации гидрофобизатора в смеси $c_{фт} = \frac{m_{фт}}{m_{фт} + m_{к}}$, где $m_{фт}$, $m_{к}$ — соответственно вес фторопласта и катализатора (кривым 1—3 отвечают поляризации $\eta = 150, 200, 250$ мв, эти кривые получены на кислородных электродах в щелочных растворах при комнатных температурах [10, 11]). Анализ характеристик описанных в литературе гидрофобизированных электродов свидетельствует о том, что пока еще далеко не использованы большие возможности этих систем. Задача теории состоит в том, чтобы

вскрыть эти возможности и выявить те условия, которые необходимы для их реализации.

Теория гидрофобизированных (как и гидрофильных) электродов должна состоять из трех частей [1]: вначале надо

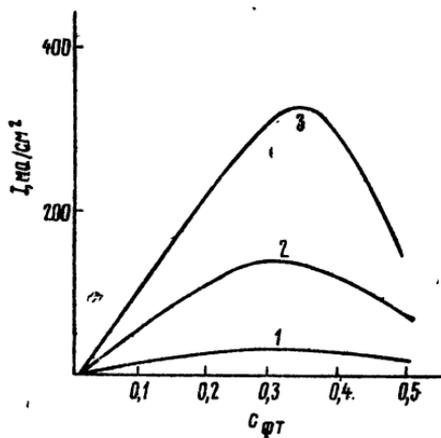


Рис. 1. Типичная зависимость электрохимической активности гидрофобизированного электрода от весовой концентрации гидрофобизатора [9]

изучить капиллярное равновесие (степень заполнения порового пространства газом и электролитом), затем решить вопрос о величине эффективных коэффициентов, характеризующих трехфазную систему (эффективная удельная электропроводность, коэффициент диффузии), наконец, используя результаты предыдущих расчетов, вычислить электрохимическую активность. Выполнению этой программы посвящен настоящий обзор, в котором гидрофобизированный электрод рассмотрен изолированно, вне связи с другими составляющими топливного элемента. В будущем мы предполагаем рассмотреть работу гидрофобизированного электрода в топливном элементе, с учетом отвода воды. Кроме того будет изложена методика расчета эффективной электропроводности моделей пористых сред как частично, так и полностью заполненных электролитом.

1. ИЗОЛИРОВАННЫЙ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД

1.1. Капиллярное равновесие в гидрофобизированных электродах

В гидрофобизированной среде каждое сечение поры характеризуется двумя случайными величинами: радиусом поры и углом смачивания электролитом стенки поры, в то вре-

мя как в гидрофильной среде угол смачивания был постоянным. Проведенные в [12] расчеты показали, что капиллярное равновесие в гидрофобизированной среде обладает основными качествами равновесия в гидрофильной среде. Отличие состоит в том, что заполнение гидрофобизированной среды газом всегда выше. К сожалению, в настоящее время не существует методики, позволяющей находить в гидрофобизированной среде распределение пор по значениям краевого угла, поэтому непосредственно воспользоваться результатами расчета работы [12] пока не представляется возможным. Ввиду этого представляет интерес изучить капиллярное равновесие на сравнительно простых моделях пористых гидрофобизированных сред, в которых распределение пор по значениям краевого угла можно легко определить.

Электронномикроскопические исследования показали [5], [8], что размер частиц фторопласта ~ 1000 А, а размер кристаллов платины ~ 100 А. Однако при изготовлении электродов происходит перемешивание не отдельных частиц фторопласта и платины, а их агломератов, имеющих средние радиусы r_ϕ , r_k и пористости g_ϕ , g_k . Естественно моделировать гидрофобизированный электрод смесью пористых гидрофильных и гидрофобных шаров. В зависимости от соотношения между r_k и r_ϕ возможны три варианта (рис. 2): модель равновеликих шаров ($r_k=r_\phi$) (рис. 2а) и модели разновеликих шаров (рис. 2б и 2в)*.

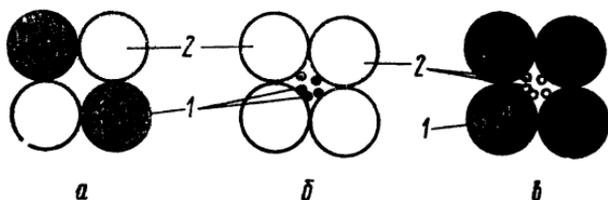


Рис. 2. Модели гидрофобизированного электрода
 а — модель равновеликих шаров; б, в — модели разновеликих шаров; 1 — пористые зерна катализатора, 2 — пористые зерна гидрофобизатора

Изучение капиллярного равновесия начнем с модели разновеликих шаров (рис. 2а) [13]. Введем основной параметр системы $\omega = N_k/N$, где N_k — число гидрофильных шаров, N — полное число шаров. При $\omega = 1$ электрод полностью гидрофобен и затоплен электролитом, при $\omega = 0$ вся среда гидрофобна и заполнена газом. Параметру ω можно придать и другой смысл: это, очевидно, отношение объема катализатора к сумме объемов катализатора и фторопласта, $\omega = V_k/(V_k + V_\phi)$.

* Для определенности мы везде будем изучать кубическую укладку крупных шаров, укладка мелких — носит случайный характер.

Таким образом, ω представляет собой объемную концентрацию катализатора в смеси.

Электролит и газ могут проникать в поровое пространство как по кубической решетке из пористых шаров, так и по межшаровому пространству. Решить задачу, когда одновременно действуют оба канала подачи газа и электролита, не представляется возможным. Поэтому вначале мы изучим эти механизмы проникновения отдельно, затем, сравнив их «скорости», выявим доминирующий механизм подачи*.

Если положить $g_k = g_\phi = 0$ (непористые шары), то жидкость и газ будут заполнять лишь межшаровое пространство. Межшаровая пористость (при кубической укладке она равна $1 - \pi/6$) складывается из одинаковых в геометрическом отношении звеньев, каждое — область между четырьмя соседними гидрофильно-гидрофобными шарами. Будет ли данное звено проницаемо для электролита или же нет, зависит от степени гидрофобности звена ρ , параметра, равного отношению числа гидрофобных шаров, образующих стенки звена, к четырем. Очевидно, параметр ρ может пробегать значения: 0, 1/4, 2/4, 3/4, 1 (все четыре шара гидрофильны, один шар гидрофобен и т. д.). Естественно, звено из четырех гидрофильных шаров может быть заполнено электролитом, из четырех гидрофобных шаров — газом. Если же гидрофобность звена отлична от нуля и единицы, то звено будет проницаемо для жидкости, если энергия ее взаимодействия со стенками звена меньше энергии взаимодействия газа со стенками, и наоборот. Приравнивая эти энергии (каждая из них есть, очевидно, функция ρ), определим критическое значение параметра ρ :

$$\rho_* = \frac{\cos \theta_k}{\cos \theta_k - \cos \theta_\phi}, \quad (1)$$

где θ_k , θ_ϕ — углы смачивания электролитом стенок гидрофильной и гидрофобной частиц. Тогда все звенья с $\rho < \rho_*$ будут проницаемы для электролита с $\rho > \rho_*$ — непроницаемы.

Задача о капиллярном равновесии ставится так. Вначале все межшаровое гидрофильно-гидрофобное пространство заполнено газом. Затем электрод приводится в соприкосновение с электролитом. Если параметр ω , характеризующий гидрофильность среды, достаточно велик, то, двигаясь по проницаемым звеньям и вытесняя газ, электролит проникает в глубь электрода. Методика решения задачи о степени заполнения жидкостью и газом гидрофильно-гидрофобных решеток была продемонстрирована в [14]. Введем условную вероятность X того, что проницаемое для жидкости звено может быть заполнено жидкостью с какого-либо указанного заранее конца. Уравнение для X имеет вид:

* Для простоты мы ограничимся случаем нулевого перепада давления между жидкой и газовой фазами.

$$X = \sum_{p=2}^5 \omega_{p+}^{\text{жк}} [1 - (1 - X)^p] + \sum_{p=1}^4 \omega_{p-}^{\text{жк}} [1 - (1 - X)^p]. \quad (2)$$

Поясним обозначения. Величины $\omega_{p^{\text{жк}}}$ есть вероятности того, что, выйдя из пронцаемого для жидкости звена, мы попадем в узел (узел — пространство между восемью соседними шарами, к узлу примыкает шесть звеньев), в котором из оставшихся пяти звеньев p пронцаемы для жидкости. Знак плюс означает: из p пронцаемых звеньев одно расположено напротив исходного. Если такого звена нет, индекс p помечен знаком минус. Такое различие существенно, так как из заполненного электролитом звена, расположенного напротив исходного, электролит может проникнуть в исходное звено только в том случае, если хотя бы одно из четырех боковых звеньев пронцаемо для электролита. При выводе уравнения (2) мы считали заполнение всех пронцаемых для электролита звеньев, примыкающих к узлу, событиями независимыми, таким образом, не была учтена возможность замкнутых путей — петель*.

Вероятности $\omega_{p^{\text{жк}}}$ определяются следующим образом. Вначале выписываются все возможные комбинации из восьми (они образуют узел) соединенных случайным образом гидрофильных и гидрофобных шаров. Если через k обозначить шар катализатора, а через ϕ — шар фторопласта, то, к примеру, комбинацию из восьми гидрофильных шаров мож-

но записать как $\begin{matrix} k & [& k & k &] & k \\ k & [& k & k &] & k \end{matrix}$ (исходное звено мы будем выделять квадратными скобками). Из всех возможных комбинаций восьми шаров (их всего 256) надо, задавшись значением параметра ρ_* , отобрать нужные, те, которые дают ту или иную реализацию $\omega_{p^{\text{жк}}}$. Если учесть, что ω — вероятность того, что выбранный наугад шар оказался шаром катализатора, а $(1 - \omega)$ вероятность реализации шара фторопласта, то, к примеру, вероятность комбинации

$$\begin{matrix} k & [& \phi & \phi &] & k \\ k & [& \phi & \phi &] & \phi \end{matrix}$$

есть $(1 - \omega)^4 (1 - \omega) \omega^3 = \omega^3 (1 - \omega)^5$.

Выражения для вероятностей $\omega_{p+}^{\text{жк}}$ и $\omega_{p-}^{\text{жк}}$ имеют простейший вид, если принять, что $0 < \rho_* < 1/4$. Это значит: только звено, образованное четырьмя шарами катализатора, пронцаемо для электролита. Легко проверить, что тогда в уравнении (2) отличны от нуля только три коэффициента: $\omega_{5+}^{\text{жк}}$, $\omega_{2-}^{\text{жк}}$, $\omega_{1-}^{\text{жк}}$. Эти вероятности равны соответственно: ω^8 , $4\omega^7(1 - \omega)$, $4\omega^6(1 - \omega)^2$. Зная выражения для коэффициентов

* Существует другой подход к такой задаче, частично преодолевающей указанную трудность [15].

ω_{p+}^* и ω_{p-}^* — можно, решив уравнение (2), найти зависимость X , ω , тогда, жидкостная пористость межшарового пространства есть*

$$g_{ж}^M = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \gamma [1 - (1 - X)^2], \quad (3)$$

где

$$\gamma = \sum_{s=0}^{[4\rho_*]} C_4^s \omega^{4-s} (1 - \omega)^s \quad (4)$$

—проницаемость произвольного звена для электролита, а множитель $[1 - (1 - X)^2]$ — вероятность, что проникаемое для электролита звено может быть заполнено электролитом, хотя бы с одного конца.

Рассмотрим теперь вопрос о степени заполнения межшарового пространства газом. Так как газовый реагент, расходующийся в электрохимической реакции, должен непрерывно поступать в глубь электрода, то интересующая нас газовая пористость из-за эффекта блокировки непроницаемых для электролита звеньев (они могут заполняться газом) проникаемыми, заполненными электролитом, всегда меньше разности $g^M - g_{ж}^M$, где $g^M = 1 - \frac{\pi}{6}$ — пористость межшарового пространства. В газовую пористость будет вносить вклад лишь связанная система свободных от жидкости и связанных между собой и с газовой фазой звеньев. Введем условную вероятность V того, что свободное от жидкости звено с данного конца примыкает к связанной системе заполненных газом звеньев, тогда V есть решение уравнения:

$$V = \sum_{p=0}^5 \omega_p^r \sum_{s=0}^{5-p} C_{5-p}^s X^s (1 - X)^{5-p-s} [1 - (1 - V)^{5-s}] + [1 - (1 - V)^5] \sum_{p=0}^5 \omega_p^* (1 - X)^{p+1}, \quad (5)$$

где ω_p^r — вероятность того, что к исходному, непроницаемому для жидкости звену примыкает p непроницаемых же звеньев. В связанную газовую пористость могут вносить вклад как непроницаемые для электролита звенья, так и те из проникаемых, которые при данном значении параметра ω остались незаполненными электролитом вследствие эффекта блокировки, поэтому связанная газовая пористость (в дальнейшем слово связанная мы будем опускать) есть, очевидно:

$$g_r^M = (1 - \pi/6) [1 - \gamma (1 - (1 - X)^2)] [1 - (1 - V)^5]. \quad (6)$$

* Как жидкостная, так и газовая пористости, очевидно, не зависят от радиуса шаров, а определяются их укладкой.

Решение уравнений (2) и (5) для системы платина — фторопласт ($0,5 < \rho_* < 0,75$) представлено на рис. 3. Мы видим, что существуют три качественно различные области: при $0 \leq \omega < \omega_{ж}$ все межшаровое пространство заполнено газом, жидкость в глубь порового пространства не проникает,

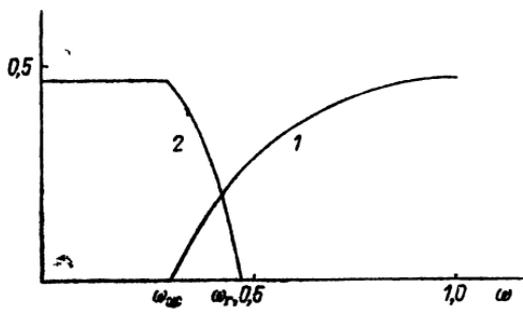


Рис. 3. Зависимость 1 — жидкостной и 2 — газовой пористостей от ω . В модели равновеликих шаров ($g_{ж} = g_{\phi} = 0$)

электрохимическая активность электрода здесь близка к нулю; в области $\omega_{ж} < \omega < \omega_r$ как жидкостная, так и газовая пористости отличны от нуля, первая монотонно растет, вторая монотонно убывает, поэтому здесь электрохимическая активность электрода должна иметь максимум; при $\omega > \omega_r$ в межшаровом пространстве нет газа, поэтому и здесь электрохимическая активность электрода ничтожно мала. $\omega_{ж}$ и ω_r называются точками пробоя [16, 17] по жидкости и по газу соответственно. Ход кривых, на рис. 3 качественно объясняет все особенности поведения экспериментальных I , $c_{фт}$ -кривых (рис. 1). Однако область, где электрохимическая активность гидрофобизированного электрода отлична от нуля, оказывается слишком узкой (сравните рис. 1 и рис. 3), поэтому маловероятно, чтобы газ и электролит проникали в электрод только по межшаровому пространству.

Рассмотрим теперь другой предельный случай [18]: межшаровое пространство закрыто для жидкости и газа, последние могут проникать в электрод лишь по цепочкам связанных между собой и с соответствующими фазами гидрофильных (катализатор) и гидрофобных (фторопласт) пористых шаров.

Пусть Z_k — вероятность того, что произвольный шар катализатора может быть заполнен электролитом с одного (из шести) заранее указанного направления, Y_k — вероятность того, что зерно катализатора заполнено электролитом, тогда:

$$Y_k = 1 - (1 - Z_k)^6; Z_k = \omega [1 - (1 - Z_k)^5], \quad (7)$$

где ω — по-прежнему вероятность произвольному шару быть шаром катализатора (параметр ω характеризует степень гид-

рофильности электрода). Зависимости Y_k , ω и Z_k , ω представлены на рис. 4. Электролит начинает проникать в глубину электрода при $\omega = \omega_{ж}^k = 0,2$. Величина Y_k после достижения точки пробоя резко возрастает, поэтому при $\omega > 0,2$ практически все частицы катализатора смочены электролитом,

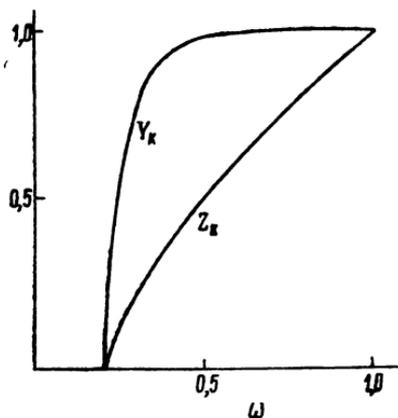


Рис. 4. Зависимость степени смоченности зерна катализатора Y_k и вероятности Z_k от степени гидрофильности электрода ω

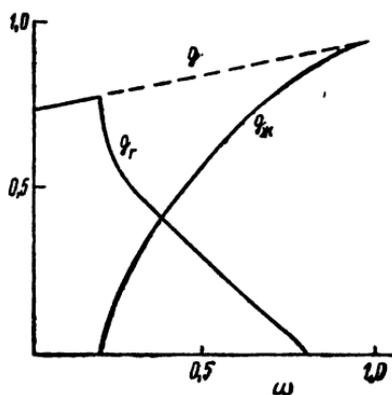


Рис. 5. Зависимость полной жидкостной $g_{ж}$ и полной газовой $g_{г}$ пористости гидрофобизированного электрода от параметра ω : система платина — фторопласт $g_k = 0,9$; $g_{\phi} = 0,5$. Пунктиром обозначена зависимость общей пористости электрода от ω

этот вывод совпадает с экспериментальными наблюдениями [8, 9]. Степень заполнения жидкостью пористых шаров катализатора характеризует величина:

$$g_{ж}^k = (\pi/6)g_k\omega Y_k. \quad (8)$$

Так как при $\omega > 0,2$ все шары катализатора смочены электролитом и мы условно считаем, что межшаровое пространство закрыто для жидкости и газа, то газ будет проникать в электрод лишь по цепочкам пористых шаров фторопласта. Тогда задачи о проникновении в электрод газа и жидкости полностью эквивалентны: величины Z_{ϕ} , Y_{ϕ} и g_{ϕ}^k мы найдем, заменив в выражениях (7), (8) ω на $1-\omega$, Z_k , Y_k , $g_{ж}^k$ на Z_{ϕ} , Y_{ϕ} , g_{ϕ}^k и g_k на g_{ϕ} . Очевидно, пробой по газу наступит при $\omega = \omega_{г}^{\phi} = 0,8$.

Если газ и электролит могут проникать в электрод как по звеньям межшарового пространства, так и по цепочкам пористых шаров катализатора и фторопласта, то задачу о капиллярном равновесии удастся приблизительно решить лишь для тех электродов, у которых $0,25 < \rho_* < 0,75$, для них $\omega_{ж} > \omega_{ж}^k$ и $\omega_{г} < \omega_{г}^{\phi}$ ($\omega_{ж}$, $\omega_{г}$ — точки пробоя, характеризующие заполнение жидкостью и газом межшарового пространства). Оценки показывают, что эти неравенства выполняются для

электродов, изготовленных из платиновой черни и фторопласта. В этих электродах электролит и газ заполняют как межшаровое пространство, так и пористые шары, в основном, двигаясь по цепочкам контактирующих друг с другом шаров (механизм подачи электролита и газа по шарам доминирует). Тогда для жидкостной и газовой пористости межшарового пространства имеет место (3) и (6)

$$g_{\text{ж}}^{\text{M}} = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \sum_{s=0}^{[4p_{\text{ж}}]} C_4^s \omega^{4-s} (1-\omega)^s [1 - (1-Z_{\text{к}})^{4(4-s)}], \quad (9)$$

$$g_{\text{г}}^{\text{M}} = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \sum_{s=[4p_{\text{г}}]+1}^4 C_4^s \omega^{4-s} (1-\omega)^s [1 - (1-Z_{\text{ф}})^{4s}]. \quad (10)$$

На рис. 5 представлены зависимости полных жидкостной $g_{\text{ж}} = g_{\text{ж}}^{\text{K}} + g_{\text{ж}}^{\text{M}}$ и газовой $g_{\text{г}} = g_{\text{г}}^{\text{Ф}} + g_{\text{г}}^{\text{M}}$ пористостей ($g_{\text{ж}}^{\text{M}}$, $g_{\text{г}}^{\text{M}}$ — вклад в пористость межшарового пространства, $g_{\text{ж}}^{\text{K}}$, $g_{\text{г}}^{\text{Ф}}$ — вклад пористых шаров) от ω . Теперь в отличие от рис. 3 существуют пять качественно различных областей. При $\omega < 0,2$ все поровое пространство заполнено газом. При $\omega \geq 0,2$ электролит заполняет практически все шары катализатора, однако межшаровое пространство в основном заполнено газом. В области $0,2 < \omega < 0,8$ жидкостная пористость электрода монотонно растет, а газовая — убывает, поэтому здесь электрохимическая активность электрода достигает максимума. В окрестности точки $\omega = 0,8$ газовый реагент заполняет лишь пористые частицы гидрофобизатора: межшаровое пространство уже практически целиком заполнено электролитом. Наконец, при $\omega > 0,8$ в электроде отсутствует газовый реагент. Отметим также, что, как это следует из сравнения рис. 3 и 5, в системе пористых гидрофильных и гидрофобных шаров область значений ω , где электрохимическая активность электрода отлична от нуля, стала гораздо шире. Поэтому модель пористых шаров более соответствует экспериментальным данным (рис. 1).

Обычно в экспериментах [10], [19] измеряется зависимость электрохимической активности электрода I не от объемной концентрации катализатора ω , а от весовой концентрации гидрофобизатора $c_{\text{фТ}}$. Параметры ω и $c_{\text{фТ}}$ связаны соотношением:

$$\omega = \left[1 + \nu \frac{c_{\text{фТ}}}{1 - c_{\text{фТ}}}\right]^{-1}, \quad (11)$$

где $\nu = d_{\text{к}}(1 - g_{\text{к}})/d_{\text{ф}}(1 - g_{\text{ф}})$, $d_{\text{к}}$, $d_{\text{ф}}$ — плотность катализатора и фторопласта. Если $\nu = 1$, то $\omega = 1 - c_{\text{фТ}}$ и I , $c_{\text{фТ}}$ -кривая является зеркальным отображением I , ω -кривой. При $\nu > 1$ максимум кривой I , $c_{\text{фТ}}$ смещен в сторону малых концентраций, при $\nu < 1$ — в область больших ($c_{\text{фТ}} \sim 1$) концентраций. Для смеси фторопласта ($d_{\text{ф}} = 2,2 \text{ г/см}^3$) и платиновой черни ($d_{\text{к}} =$

$=21,5 \text{ г/см}^3$) $d_k/d_f \approx 10$, поэтому максимум кривой I , $c_{фт}$ должен лежать левее точки $c_{фт}=0,5$. Этот вывод соответствует экспериментальным данным [10, 19] (см. также рис. 1).

До сих пор мы изучали капиллярное равновесие в модели равновеликих шаров (рис. 2а). Изучение этой модели позволило качественно объяснить все главные особенности экспериментальных I , $c_{фт}$ -кривых, однако маловероятно, чтобы в гидрофобизированном электроде в широкой области концентраций фторопласта выполнялось равенство $r_k=r_f$, по-видимому, гораздо более реальными являются модели разновеликих шаров (рис. 2б, 2в). Переходя к изучению капиллярного равновесия в этих моделях, мы откажемся, как это было ранее, от предположения, что перепад давления p между жидкой и газовой фазами равен нулю.

Если $p=0$, то вопрос о заполнении электролитом поры с гидрофильно-гидрофобными стенками решается на основании энергетических соображений, проницаемость поры для электролита не зависит от радиуса поры и геометрии ее стенок. Иное дело, если $p \neq 0$. При решении задачи о первичном капиллярном равновесии [1] уже нельзя игнорировать характер распределения пор по радиусам. Будем для определенности считать, что средний размер зерен* катализатора $r_k > r_f$ — среднего размера зерен гидрофобизатора, и зерна катализатора в среднем образуют кубическую решетку, близкую к идеализированной укладке, показанной на рис. 2в, так что зерна фторопласта частично заполняют межшаровое

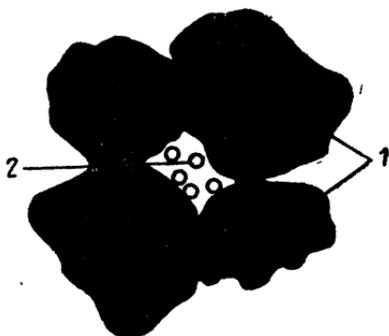


Рис. 6. Модель гидрофобизированного электрода с гофрированными зернами катализатора:

1 — зерна катализатора,
2 — зерна гидрофобизатора

(относительно зерен катализатора) пространство, которое в первом приближении можно рассматривать как кубическую решетку звеньев**. Реально размер и форма отдельных зерен катализатора носят случайный характер (рис. 6), поэтому звенья кубической решетки (каждое — область между четырьмя соседними зернами катализатора) будут различаться как числом зерен гидрофобизатора, попавших в дан-

* Зернами катализатора отныне мы будем называть пористые агломераты первичных (непористых) частиц катализатора, аналогично вводится понятие «зерна гидрофобизатора» (фторопласта).

** Слова «решетка звеньев» означают, что практически весь объем порового пространства сосредоточен не в узлах, а в звеньях решетки.

ное звено, так и своей геометрией*. Таким образом, мы имеем дело с однородной нерегулярной** кубической решеткой звеньев. Методика решения задачи о заполнении электролитом и газом подобной решетки была изложена в [20—22], ее суть такова. Звенья межшарового пространства различаются лишь своими гидрофильно-гидрофобными свойствами (потому что число зерен фторопласта, попавших в данное звено — величина случайная) и радиусом. Надо найти критерий, который бы разбил все звенья межшарового пространства на проницаемые для электролита и непроницаемые. Это разбиение будет определяться как концентрацией гидрофобизатора в смеси, так и величиной перепада давления.

Будем для простоты считать, что каждое звено представляет собой цилиндр постоянной длины $2r_k$. Радиус звена r — случайная величина с плотностью распределения $f(r)$. Обозначим через p перепад давления и решим вопрос о проницаемости звена радиуса r для электролита. Если k — число зерен гидрофобизатора, попавших в данное звено, а γ_r — вероятность звену с радиусом r при перепаде давления p быть непроницаемым для электролита, то

$$\gamma_r = \sum_{k=k_*+1}^{k_m} C_{k_m}^k \varepsilon^k (1-\varepsilon)^{k_m-k}; \quad k_m = \left[\frac{2 \left(\frac{1-\pi/6}{\pi} \right) \tau^3}{\pi} \right], \quad (12)$$

где ε — объемная концентрация гидрофобизатора (отношение объема, занимаемого частицами фторопласта, к объему межшарового пространства), k_m — максимальное число зерен гидрофобизатора, способных разместиться в одном звене, $\tau = r_k/r_\phi$, k_* — критическое значение числа зерен фторопласта, такое, что при $k=k_*+1$ звено становится непроницаемым для электролита.

Из энергетических соображений следует, что

$$k_* = \left[\frac{\tau^2 \tilde{\theta}}{3} \left(1 - \xi^2 \frac{p}{p_*} \right) \right], \quad p_* = \frac{2\sigma \cos \theta_k}{3r_k}, \quad (13)$$

где $\tilde{\theta} = \frac{\cos \theta_k}{|\cos \theta_\phi|}$, θ_k , θ_ϕ — углы смачивания электролитом стенок гидрофильной и гидрофобной частиц, $\xi = r/\bar{r}$, σ — коэффициент поверхностного натяжения, \bar{r} — средний радиус звена.

Задача о капиллярном равновесии ставится так: известна концентрация гидрофобизатора; электрод приводится в соприкосновение с электролитом при нулевом перепаде давления; электролит заполняет все пористые зерна катализатора (пористость всех зерен катализатора будем считать посто-

* Для простоты расчета предположим, что все зерна гидрофобизатора одинаковы и характеризуются величинами r_ϕ и g_ϕ .

** Слова «нерегулярная решетка» означают, что звенья отличаются друг от друга еще и своей геометрией.

янной и обозначим через g_k) и те звенья межшарового пространства, которые проницаемы для электролита; затем в системе создают перепад давления (он может иметь любой знак); требуется определить жидкостную $g_{ж}$ и газовую $g_{г}$ пористости электрода.

Используя результаты, полученные в [20—22], можно показать, что

$$g_{ж} = \frac{\pi}{6} g_k + \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \int_0^{\infty} \xi^2 f(\xi) d\xi \sum_{k=0}^{k=k_*} C_{k_m}^k \varepsilon^k (1-\varepsilon)^{k_m-k} \left(\frac{k_m-k}{k_m}\right), \quad (14)$$

$$g_{г} = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \int_0^{\infty} \xi^2 f(\xi) d\xi [1 - (1 - V_{\xi})^2] \times \\ \times \sum_{k=k_*+1}^{k=k_m} C_{k_m}^k \varepsilon^k (1-\varepsilon)^{k_m-k} \left[\frac{k_m-k(1-g_{\phi})}{k_m}\right], \quad (15)$$

где

$$V_{\xi} = (\gamma_{\xi}/\gamma) V, \quad \gamma = \int_0^{\infty} \gamma_{\xi} f(\xi) d\xi \quad (16)$$

а V удовлетворяет уравнению:

$$V = \gamma [1 - (1 - V)^5]. \quad (17)$$

Поясним выражения (14) — (17). Относительно электролита поры электрода делятся на два класса: мелкие чисто гидрофильные поры в зернах катализатора и поры межшарового пространства, стенки которых частично гидрофильны, частично гидрофобны. Мы считаем, что поры первого типа всегда проницаемы для электролита. Объем, приходящийся на эти поры $\frac{\pi}{6} g_k$, и представляет собой первое слагаемое в выражении (14); аналогичного слагаемого в выражении (15), естественно, нет. Как и при выводе формул (5) и (6), мы учитывали то обстоятельство, что газ может заполнять как звенья межшарового пространства, непроницаемые для электролита, так и те из проницаемых, которые в результате блокировки проницаемых звеньев непроницаемыми оказались незаполненными электролитом. Это обстоятельство нашло свое отражение во введении уравнения (17) и множителя $[1 - (1 - V_{\xi})^2]$ в выражение (15).

В дальнейших расчетах будем считать, что радиусы звеньев распределены по нормальному закону

$$f(\xi) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\xi-1)^2}{2\Delta^2}}. \quad (18)$$

Кроме того для определенности положим $\Delta = 0,3$; $g_k = g_{\phi} = 0,5$; $\theta_k = 34^\circ$; $\theta_{\phi} = 118^\circ$ (система платина—фторопласт, для нее $\theta = 1,76$), $\tau = 2,56$ (тогда $k_m = 5$).

Степень заполнения гидрофобизированного электрода электролитом и газом зависит от величины параметров θ , τ , Δ , ρ , ε , r_k . В [21] было показано, что при уменьшении θ (ухудшаются гидрофильные свойства катализатора и усиливаются гидрофобные свойства гидрофобизатора) и при увеличении τ (дробление гидрофобизатора на более мелкие зерна, его суммарная поверхность растет и степень гидрофобности межшарового пространства увеличивается) содержание газа в электроде растет. Зависимость жидкостной и газовой пористости от приведенного перепада давления $\bar{p} = p/p_*$ иллюстрирует рис. 7. Так как пористые зерна катализатора

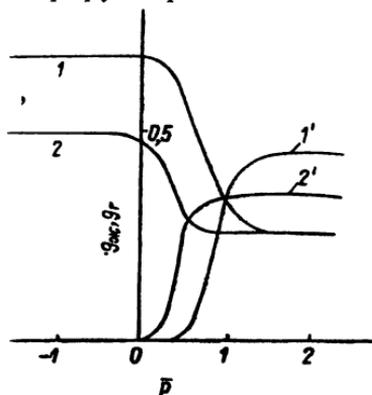


Рис. 7. Зависимость 1,2 — жидкостной и 1',2' — газовой пористости гидрофобизированного электрода от давления: $r_k > r_\phi$

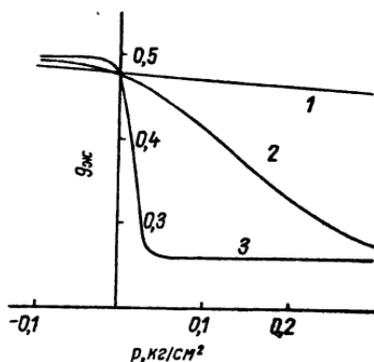


Рис. 8. Зависимость жидкостной пористости гидрофобизированного электрода от давления: $r_k > r_\phi$; r_k : 1—0,1 мкм; 2—1 мкм; 3—10 мкм

всегда заполнены электролитом*, то при $p \rightarrow \infty$ ** $g_{жк} \rightarrow (\pi/6) g_k$, а $g_{г} \rightarrow (1 - \pi/6)(1 - \varepsilon(1 - g_\phi))$ — газ заполняет всю доступную для него часть межшарового пространства, электролит остался лишь в пористых зернах катализатора. При $p \rightarrow \infty$, очевидно, $g_{г} \rightarrow 0$, а $g_{жк} \rightarrow (\pi/6) g_k + (1 - \frac{\pi}{6})(1 - \varepsilon)$ — все поровое пространство, за исключением чисто гидрофобных мелких пор в зернах гидрофобизатора, заполнено электролитом. На рис. 7 кривые 1,1' построены для $\varepsilon = 0,1$, кривые 2,2' — для $\varepsilon = 0,5$. Заметное увеличение объемной концентрации гидрофо-

* Последующие расчеты, выполненные во второй части данного обзора, покажут, что в водородно-кислородном топливном элементе перепад давления на каждом из электродов меньше атмосферы, поэтому электролит не может быть вытеснен из мелкопористых зерен катализатора.

** Выражение $p \rightarrow \infty$ условно и означает лишь то, что перепад давления достаточно велик, чтобы вытеснить весь электролит из межшарового пространства.

бизатора, существенно уменьшая доступную для жидкости и газа часть межшарового пространства, незначительно смещает кривые первичного капиллярного равновесия. Так, при нулевом перепаде давления даже при $\epsilon=0,5$ практически все межшаровое пространство оказывается заполненным электролитом. Это значит, что в системе платина—фторопласт в рамках данной модели одна лишь (если гидрофобизированные электроды работают при $p=0$) гидрофобизация порового пространства не в состоянии обеспечить достаточную подачу в глубь электрода газового реагента. Эксперименты свидетельствуют [1], что электрохимическая активность гидрофобизированных электродов практически не зависит от перепада давления. В то же время кривые рис. 7 показывают, что в изучаемой модели перепад давления является решающим фактором, обеспечивающим подачу газового реагента. Эта противоречивость экспериментальных и расчетных данных свидетельствует, на наш взгляд, о том, что модель с $r_k > r_{\phi}$ плохо передает реальную структуру гидрофобизированных электродов. Более удачными будут модели, в которых средний размер зерен фторопласта больше среднего размера зерен катализатора: $r_{\phi} > r_k$, (рис. 2б). В самом деле, в рамках последней модели положительный перепад давления (давление в газовой фазе выше давления в электролите) несколько меняет содержание газа и электролита в широких порах межшарового пространства, однако, как было показано выше, этот канал подачи газа не играет в гидрофобизированных электродах существенной роли. Этим, по-видимому, и объясняется наблюдаемая экспериментально слабая зависимость I от p .

Проанализируем теперь, как влияют на первичное капиллярное равновесие параметры Δ и r_k . Очевидно, чем больше спектр возможных значений радиуса звеньев (Δ растет), тем шире (рис. 7) область давлений, где жидкостная и газовая пористости меняются от минимальной до максимально возможной величины. Влияние величины размера зерен катализатора иллюстрирует рис. 8. Здесь показана рассчитанная для $\epsilon=0,5$ зависимость жидкостной пористости от перепада давления для ряда значений параметра r_k . Мы видим, что, если $r_k \leq 0,1$ мкм, то степень заполнения электрода электролитом и газом зависит от перепада давления несущественно, однако маловероятно, чтобы размеры зерен катализатора и гидрофобизатора были бы менее десятых долей мкм.

Сделаем еще одно замечание. До сих пор мы изучали капиллярное равновесие в двухкомпонентных системах. Обычно применяемые двухкомпонентные гидрофобизированные системы (катализатор — платина и гидрофобизатор — фторопласт) привлекательны тем, что в них ток обмена и удельное содержание катализатора в смеси велики. Основной недостаток

двухкомпонентной системы платина — фторопласт в том, что ее гидрофильные свойства превалируют над гидрофобными, поэтому, как правило, режим генерации тока в электроде — внутридиффузионный и степень использования дорогостоящего катализатора невелика [23, 24]. Степень использования катализатора можно значительно повысить, если перейти к трехкомпонентным системам: добавив к платине и фторопласту электрохимически неактивной или малоактивной гидрофильной подложки (например, уголь). Капиллярное равновесие в различных вариантах трехкомпонентных систем, а также расчет характеристик трехкомпонентных гидрофобизированных электродов изучены в [23—26].

1.2. Эффективная электропроводность гидрофобизированных электродов

Обычно принято характеризовать эффективную электропроводность пористых сред, частично заполненных электролитом, следующей формулой:

$$\tilde{\kappa} = \kappa \frac{g_{ж}}{\beta}, \quad (19)$$

где $\tilde{\kappa}$ — эффективная удельная электропроводность пористой среды, κ — удельная электропроводность электролита, $g_{ж}$ — жидкостная пористость, β — величина, вообще говоря, зависящая от $g_{ж}$. Если $\beta = 1$, то $\tilde{\kappa}$ принимает максимально возможное значение. $\beta = 1$ лишь в одном крайнем случае: если все поры представляют собой прямые каналы, вытянутые вдоль направления электрического поля. В реальных изотропных пористых средах всегда $\beta > 1$. Входящая в формулу (19) величина β не имеет никакого физического смысла, ее ни в коем случае нельзя отождествлять с извилистостью пор (извилистость — отношение истинной длины поры к ее проекции), это просто подгоночный параметр, показывающий во сколько раз истинная эффективная электропроводность пористой среды отличается от максимально возможной. На величину β оказывают влияние многие факторы: структура порового пространства, извилистость пор, гофрировка пор (средний радиус поры меняется от точки к точке), пересеченность порового пространства, которая носит случайный характер (поэтому получить удовлетворительное расчетное значение κ можно лишь при статистическом подходе). В пористой среде всегда имеется какое-то число пор, вход и выход которых имеют один и тот же потенциал. Эти «балластные» поры не вносят вклада в эффективную электропроводность, что также приводит к увеличению величины β . Наконец, в пористых средах, частично заполненных электролитом, все поры можно разделить на два класса: «тупиковые», заполненные электролитом лишь с одного конца, и «сквозные», заполненные

электролитом с двух концов. Очевидно, вклад в электропроводность могут вносить лишь «сквозные» поры. Все вышеперечисленные явления вносят тот или иной вклад в величину β , поэтому-то она и не может иметь четкого физического смысла.

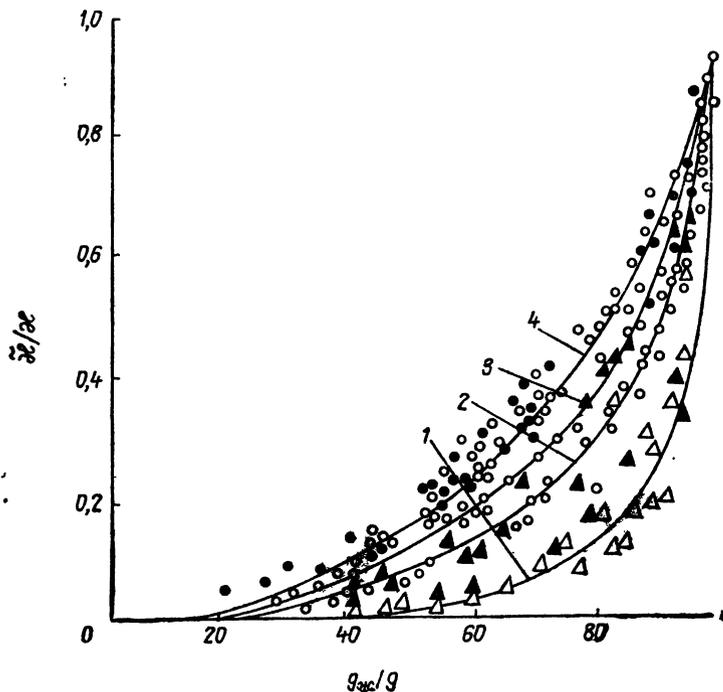


Рис. 9. Эффективная электропроводность пористых сред, заполненных частично электролитом, частично газом [27]: параметром на кривых 1—4 является пористость, возрастающая вместе с номером кривой; отношение $\epsilon_{жк}/\epsilon$ дано в процентах.

Обратимся теперь к экспериментальным данным по изменению эффективной электропроводности гидрофобизированных электродов. Здесь имеются результаты двойного рода в одних электродах [19, 27] величина β оказывается много больше единицы, причем она тем больше, чем меньше жидкостная пористость электрода (рис. 9). В других работах [28] β оказалась близкой к единице и слабо зависящей от содержания электролита в поровом пространстве (рис. 10)

Цель этого раздела — выяснить условия, когда в гидрофобизированных электродах реализуется тот или иной качественный ход эффективной электропроводности. Чтобы это сделать, обратимся к модельным представлениям. Будем, как прежде (рис. 2а), моделировать гидрофобизированный электр

род смесью пористых гидрофильных (катализатор) и гидрофобных шаров постоянного радиуса, уложенных случайным образом, но так, чтобы их центры образовали ту или иную решетку. Электролит может заполнять как межшаровое пространство, так и связанные между собой и с жидкой фазой пористые шары катализатора. Межшаровое пространство и система гидрофильно-гидрофобных шаров представляют собой две вложенные друг в друга регулярные решетки (рис. 11).

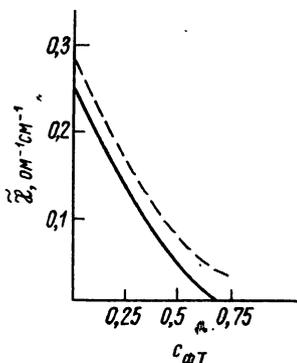


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость эффективной электропроводности электролита [28] (7 н. КОН) в пористом слое от весового содержания фторопласта.

Сплошная линия—экспериментальные значения; пунктирная кривая—рассчитана по уравнению $\tilde{\kappa} = \kappa g_{ж}$, где $g_{ж}$ — жидкостная пористость, взятая из эксперимента

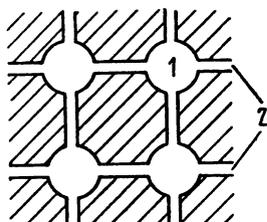


Рис. 11

Рис. 11. Схема регулярной решетки:

1—узел, 2—звенья решетки

Регулярность решетки состоит в том, что их структурные элементы в геометрическом отношении подобны и отличаются лишь своими гидрофильно-гидрофобными свойствами. Основные структурные элементы этих решеток — узлы и звенья. Гидрофильно-гидрофобная решетка характеризуется всего двумя параметрами: связностью k (число звеньев, примыкающих к одному узлу) и проникаемостью звена для жидкости γ (вероятность того, что произвольное звено решетки пронизуемо для жидкости, $0 \leq \gamma \leq 1$). Межшаровое пространство и система гидрофильно-гидрофобных шаров является двумя вырожденными регулярными решетками: первое представляет собой решетку звеньев (как и в предыдущем разделе мы считаем, что весь объем межшарового пространства сосредоточен в звеньях, звено — при кубической укладке — пространство между четырьмя соседними гидрофильно-гидрофобными шарами); система шаров дает пример другого предельного случая, является решеткой узлов, так как здесь

весь объем сосредоточен в пористых шарах. Чтобы представить себе качественно зависимость $\tilde{\kappa}$ гидрофобизированного электрода от его жидкостной пористости, целесообразно изучить предельные случаи: поведение $\tilde{\kappa}$ для решетки звеньев и решетки узлов. Начнем с решетки звеньев. В ней основным фактором, обуславливающим ход $\tilde{\kappa}$, является разделение звеньев на тупиковые и сквозные [29, 30]. Если Z — вероятность произвольному звену быть заполненным электролитом с какого-нибудь (одного из двух) заранее выделенного конца, то вероятность того, что заполненное электролитом звено является сквозным, есть $\tilde{Z}^1 = Z^2$. Эффективная электропроводность решетки звеньев примет максимальное значение, если все сквозные звенья будут равномерно вносить вклад в электропроводность. Если пренебречь влиянием на $\tilde{\kappa}$ эффекта гофрировки, то

$$\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}} = \kappa g \tilde{Z} = \kappa g Z^2, \quad (20)$$

связем теперь $\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}}$ с жидкостной пористостью. Вероятность того, что произвольное звено может быть заполнено электролитом, есть $1 - (1 - Z)^2$, поэтому жидкостная пористость решетки звеньев

$$g_{\text{ж}} = g [1 - (1 - Z)^2], \quad (21)$$

где g — полная пористость решетки звеньев. Исключив из выражений (20) — (21) Z , найдем искомую зависимость

$$\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}} = \kappa g [1 - (1 - \bar{g}_{\text{ж}})^{1/2}]^2, \quad (22)$$

где $\bar{g}_{\text{ж}} = g_{\text{ж}}/g$ — приведенная жидкостная пористость. Зависимость $\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}} = \tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}}/\kappa g$ от $\bar{g}_{\text{ж}}$ представлена на рис. 12.

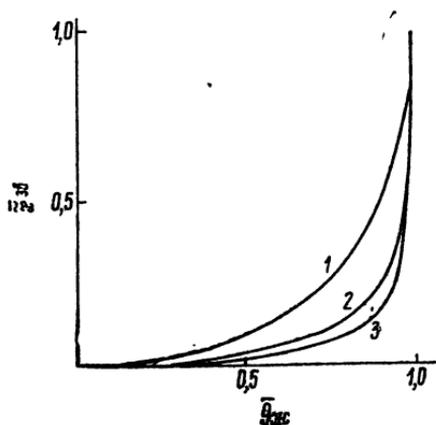


Рис. 12. Зависимость предельных электропроводностей плоской квадратной и кубической решеток звеньев от жидкостной пористости:

$$1 - \tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}}; 2 - \tilde{\kappa}_{\text{мин}}^{\text{зв}}; 3 - \tilde{\kappa}_{\text{мин}}^{\text{зв}}, 6$$

Мы видим, что для решетки звеньев величина β , входящая в формулу (19), значительно отличается от единицы и тем больше, чем меньше жидкостная пористость. Подчеркнем универсальность полученной кривой: вывод формулы (22) не зависит от величины связности решетки k .

Нижнюю границу для электропроводности решетки звеньев $\tilde{\kappa}_{\text{мин}}^{\text{зв}}$ (на примере плоской квадратной решетки, $k=4$) мы получим, если сделаем все сквозные поры (цепочки из сквозных звеньев) максимально извилистыми, но не будем учитывать пересеченности порового пространства. В пересекающихся порах ток будет выбирать кратчайшие пути, что приведет к увеличению электропроводности. Интуитивно ясно, что максимальной извилистости сквозных пор можно добиться, разнеся отдельные звенья, образующие сквозную пору, как можно дальше друг от друга, как в направлении электрического поля, так и в перпендикулярном ему направлении. Однако, так как на единице длины решетки должны быть размещены \tilde{Z}/l сквозных непересекающихся пор (l — длина звена), то максимум, чего можно добиться, удаляя поры друг от друга, — это сделать сквозные поры периодичными с периодом $T=l/\tilde{Z}$ как вдоль электрического поля (предполагается, что поле параллельно звеньям решетки), так и поперек него. Такое размещение сквозных звеньев иллюстрирует рис. 13а. Таким образом, каждая сквозная пора представляет собой периодическую цепочку, состоящую из последовательно соединенных между собой сквозных звеньев, расположенных на элементарной площадке. Эта площадка выделена на рис. 13а пунктиром и заштрихована.

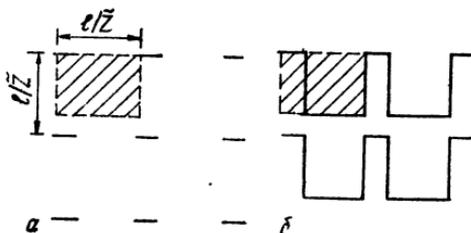


Рис. 13. К оценке минимально возможной удельной электропроводности плоской квадратной решетки звеньев

Сквозную пору можно разместить на элементарной площадке множеством способов, однако приемлем лишь один, дающий правильный предельный переход: при $\gamma \rightarrow 1$ минимальная электропроводность $\tilde{\kappa}_{\text{мин}, k=4}^{\text{зв}} = \tilde{\kappa}_{\text{мин}, 4}^{\text{зв}} / \frac{\kappa g}{2}$ должна, как и $\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}}$, очевидно, также стремиться к единице. Этому условию можно удовлетворить, если расположить сквозные

поры способом, указанным на рис. 13б. Тогда приведенное значение минимальной удельной электропроводности плоской квадратной решетки звеньев есть:

$$\tilde{\kappa}_{\text{мин},4}^{\text{зв}} = [1 + 3(\frac{1}{Z} - 1)]^{-1}. \quad (23)$$

Эта формула дает правильный предел: при $\gamma \rightarrow 1$, $\tilde{Z} \rightarrow 1$ и $\tilde{\kappa}_{\text{мин},4}^{\text{зв}} \rightarrow 1$. Аналогично, выделяя в кубической решетке звеньев элементарные кубы с длиной ребра $\tilde{Z}^{1/3}$, можно показать, что

$$\tilde{\kappa}_{\text{мин},6}^{\text{зв}} = \frac{\tilde{Z}^{1/3}}{1 + 7(\tilde{Z}^{-1/3} - 1)}. \quad (24)$$

Рис. 12 показывает, что истинное значение удельной электропроводности квадратной и кубической решеток звеньев заключены в довольно узких пределах. Во всяком случае, мы видим, что доминирующим эффектом, обуславливающим ход удельной электропроводности пористых сред по мере их затопления жидкостью, является не пересеченность порового пространства, не извилистость пор, а разделение жидкостных пор на тупиковые и сквозные. Влияние на удельную электропроводность регулярных решеток звеньев извилистости и пересеченности пор будет детально проанализировано в третьей части этого обзора. Там развита графическая техника, позволяющая вычислить удельную электропроводность регулярных решеток звеньев как двух-, так и многокомпонентных систем со сколь угодно высокой степенью точности.

Обратимся теперь к решетке узлов [30]. Можно показать, что для решетки узлов связанности k вероятность заполнения узла решетки электролитом Y есть:

$$Y = 1 - (1 - Z)^k; \quad Z = \omega [1 - (1 - Z)^{k-1}] \quad (25)$$

При кубической укладке шаров $k=6$, и мы получим формулы (7). Жидкостная пористость решетки узлов равна:

$$g_{\text{ж}} = g g_{\text{к}}(\omega) Y, \quad (26)$$

где g — удельный объем, приходящийся на гидрофильно-гидрофобные шары, при кубической укладке $g = \pi/6$, $g_{\text{к}}$ — пористость шаров гидрофильного катализатора. Действуя в духе формулы (20) и введя вероятность реализации сквозного узла \bar{Y} (шар катализатора, контактирующий по крайней мере с двумя соседними заполненными электролитом шарами), найдем выражение для максимальной эффективной электропроводности решетки узлов:

$$\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{\text{зв}} = \kappa g g_{\text{к}} \nu \omega \bar{Y}, \quad \bar{Y} = 1 - kZ(1 - Z)^{k-1} - (1 - Z)^k, \quad (27)$$

где ν — коэффициент, учитывающий влияние на электропроводность фактора гофрировки и условий спекания шаров катализатора (процесс спекания обуславливает величину площади контакта двух соседних частиц).

Зависимость $\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{y^3} = \tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{y^3} / \kappa g g_{\text{ж}} v = \omega \bar{Y}$ от $\bar{g}_{\text{ж}} = g_{\text{ж}} / g g_{\text{ж}} = \omega Y$ для ряда решеток (связность решетки $k=3, 4, 6, \infty$) представлена на рис. 14. Величина верхнего предела электропроводности решетки узлов, в отличие от решетки звеньев,

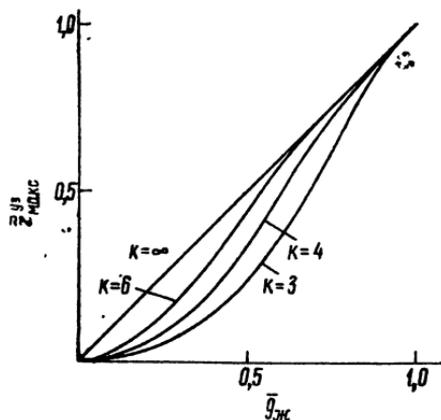


Рис. 14. Зависимость максимальной эффективной электропроводности решетки узлов от жидкостной пористости:

1 — связность решетки $k=3$; 2 — $k=4$;
3 — $k=6$; 4 — $k=\infty$

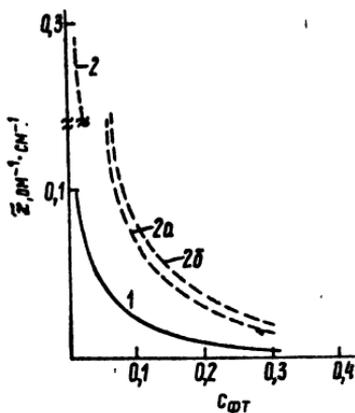


Рис. 15. Зависимость эффективной удельной электропроводности гидрофобизированного электрода от весовой концентрации фторопласта:

1 — экспериментальная кривая [19];
2 — расчетные кривые; $\bar{g}_{\text{ж}}$: 0 — 2a, 0.15 — 2б

зависит от типа решетки: с ростом связности k верхняя граница $\tilde{\kappa}^{y^3}$ отодвигается вверх и при $k \rightarrow \infty$ имеет место предельная формула: $\tilde{\kappa}_{\text{макс}}^{y^3} = \bar{g}_{\text{ж}}$ (при $k \rightarrow \infty$ деление узлов на «тупиковые» и «сквозные» исчезает, любой узел становится «сквозным»).

Сравнение рис. 12 и рис. 14 показывает, что ход зависимости $\tilde{\kappa}$, $\bar{g}_{\text{ж}}$ для решетки звеньев и решетки узлов носит качественно различный характер. Это обстоятельство поможет нам в понимании поведения экспериментальных кривых работ [19, 28] (рис. 10 и 15). В модели уложенных шаров (рис. 2) решетка звеньев реализуется только в том случае, если $r_{\text{ф}} > r_{\text{ж}}$ (рис. 2б). В этом случае электролит сможет заполнять лишь межшаровое пространство, образованное уложенными случайным образом крупными частицами фторопласта (электролит может заполнять лишь те звенья, в которых случайным образом оказалось достаточное количество мелких гидрофильных зерен катализатора). Для этой модели $\tilde{\kappa}$, $\bar{g}_{\text{ж}}$ -кривая ведет себя так, как показано на рис. 12. В остальных моделях (рис. 2а, 2в) электролит может одновременно заполнять как межшаровое пространство (решетка звеньев), так и пористые шары катализатора (решетка уз-

лов). Это взаимодействие решетки узлов и решетки звеньев приводит к тому, что для моделей рис. 2а и 2в $\tilde{\kappa} \approx \kappa g_{ж}$, величина β (см. формулу (19)) близка к единице и слабо зависит от концентрации гидрофобизатора в смеси. Таким образом, поведение кривой $\tilde{\kappa}$, $c_{фт}$ в работе [19] (рис. 15, кривая 1) можно объяснить, если принять, что в этих электродах средний размер зерен фторопласта много больше среднего размера зерен катализатора. В пользу этого утверждения свидетельствуют и такие факты [31]. Во-первых, рассчитанные по уравнению (22) кривые зависимости $\tilde{\kappa}_{\max}^{эв}$, $c_{фт}$ легли выше экспериментальной кривой (рис. 15, кривые 2)*. Во-вторых непосредственные оценки средних размеров агломератов фторопласта и агломератов платиновой черни показывают, что $r_{ф} > r_{к}$. В [8] проводилось электронномикрофотографирование тонкого слоя платиновой черни с фторопластом. Просмотр большого числа снимков показал, что средний размер агломератов черни колеблется от 0,1 до 0,3 мкм. Близкие к этой величине оценки — средний размер агломератов платиновой черни 0,05—0,2 мкм — получены в [32] по данным электронномикроскопических снимков поперечного среза тонких гидрофобизированных электродов.

Средний размер частиц фторопласта в исходной суспензии Ф-4Д 0,2—0,5 мкм [8], однако после термообработки ($t \approx 360^\circ$), которой подвергается платиново-фторопластовый слой, частицы фторопласта значительно укрупняются. Удельная поверхность частиц фторопласта при этом падает от 18 м²/г до 0,8 м²/г, что для круглых непористых частиц соответствует увеличению диаметра от 0,15 до 3,4 мкм. Эти оценки также свидетельствуют, что электроды, исследованные в [8, 19] имеют структуру, модель которой ближе всего к рис. 2б.

Обратимся теперь к данным работ [9, 28]. Здесь величина β оказалась близкой к единице и слабо зависящей от концентрации гидрофобизатора (рис. 10). По-видимому, изменение технологического режима приготовления гидрофобизированных электродов (различные температуры, продолжительность спекания активной смеси, дополнительная подпрессовка в [8], в [9] подпрессовка отсутствует) привело к тому, что структуры гидрофобизированных электродов в [8, 9] оказались различными. Скорее всего, наличие частично заполнен-

* То обстоятельство, что экспериментальная кривая лежит гораздо ниже расчетной, объясняется тем, что при выводе формулы (22) не принималась в расчет гофрировка пор (считалось, что весь электролит в порах вносит вклад в электропроводность). В формуле (22) не учтено также то обстоятельство, что часть объема пор, пронизанных для электролита, заполнена зернами катализатора. Геометрия порового пространства поэтому ставится еще более сложной, степень гофрированности пор растет. Учет этих факторов должен приблизить расчетную величину $\tilde{\kappa}_{\max}^{эв}$ к экспериментальной кривой.

ных электролитом микротрещин (с радиусами ~ десятков микрон, см. рис. 17 следующего раздела) в электродах работы [9], приводит к тому, что в них эффективная электропроводность оказалась примерно пропорциональной жидкостной пористости.

1.3. Отличие гидрофобизированных электродов от гидрофильных

Из общих соображений следует, что электрохимическая активность пористого электрода пропорциональна удельной внутренней поверхности раздела газ/смоченный электролитом катализатор S_r . В случае гидрофильных электродов эта поверхность совпадает с внутренней поверхностью пор, заполненных газом (газовых пор) S_r . Величины S_r и рабочего перепада давления p системы газ—электролит определяются в гидрофильном электроде средним радиусом газовых пор \bar{r}_r :

$$S_r \approx \frac{2g_r}{\bar{r}_r}; \quad p \approx \frac{2\sigma \cos \theta}{\bar{r}_r}, \quad (28)$$

где g_r — газовая пористость гидрофильного электрода, σ — коэффициент поверхностного натяжения электролита, θ — угол смачивания. Перепад давления p не может быть очень велик (из-за опасности газового пробоя запорного слоя), поэтому в гидрофильных электродах всегда средний радиус газовых пор много больше среднего радиуса жидкостных пор: $\bar{r}_r \gg \bar{r}_ж$. Типичное распределение пор по радиусам в гидрофильном электроде представлено на рис. 16а. Обычно в гидрофильном электроде $\bar{r}_r \approx 1-10$ мкм, поэтому, степень диспергированности газа в нем, как это следует из соотношения (28), невелика: $S_r \approx 10^3-10^4$ см⁻¹.

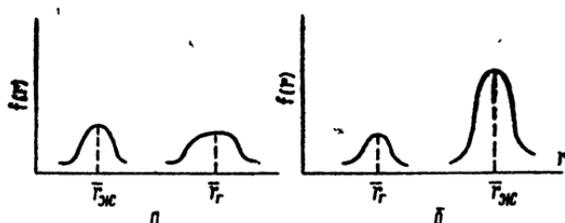


Рис. 16. Распределение пор по радиусам:

а — гидрофильный электрод; б — крайний случай гидрофобизированного электрода; пористые зерна катализатора гидрофобны внутри и гидрофильны снаружи (платинированный уголь)

Иное положение возникает при переходе к гидрофобизированным электродам. Здесь достаточное содержание газа в активном слое может быть обеспечено даже при нулевом перепаде давления, так как при $p=0$ принадлежность данной поры к классу газовых или жидкостных будет определяться

нок. Нетрудно представить себе пример гидрофобизированного электрода (пористые зерна катализатора гидрофобны внутри и гидрофильны снаружи, платинированный уголь), в котором $\bar{r}_ж \gg \bar{r}_г$ (рис. 16б). Так как в работающем при нулевом перепаде давления гидрофобизированном электроде нет ограничений на величину среднего радиуса газовых пор, то можно создать системы, в которых поверхность раздела газ/смоченный электролитом катализатор достаточно велика: $S_{г,ж} \approx 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$.

В разделе, посвященном капиллярному равновесию (см. стр. 8), было показано, что газовый реагент может проникать в поровое пространство гидрофобизированного электрода по двум каналам: по цепочкам пористых гидрофобных шаров (агломераты частиц фторопласта) и по межшаровому пространству. Однако оставался открытым вопрос, останутся ли агломераты частиц фторопласта после спекания пористыми. Последние экспериментальные результаты [28] свидетельствуют о том, что, по-видимому, пористость агломератов частиц фторопласта отлична от нуля.

Ртуть одинаково не смачивает (примерно с одним и тем же краевым углом) как платину, так и фторопласт. Поэтому метод ртутной порометрии позволяет найти распределение пор по радиусам в гидрофобизированном электроде, без дифференциации их на газовые и жидкостные. Это распределение [28] для электрода с $c_{фг} = 0,35$ представлено на рис. 17 кривой 1. Имеются три типа пор: широкие с $r > 10 \text{ мкм}$, средние — с $r \sim 0,1 \text{ мкм}$ и мелкие с r около сотен А. Для того чтобы отделить газовые поры от жидкостных, в [28] предложена методика «замораживания»:

электрод погружается в электролит, электролит, заполнивший жидкостные поры, фиксируется в них замораживанием, последующее использование метода ртутной порометрии позволяет найти распределение газовых пор по радиусам. Результат измерения представлен на рис. 17 (кривой 2). В гидрофобизированном электроде обнаружены газовые поры двух типов. Широкие с $r_g > 10 \text{ мкм}$ (по-видимому, это микротрещины с гидрофильно-гид-

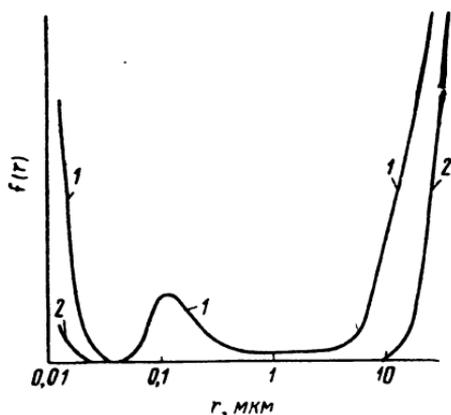


Рис. 17. Распределение пор по радиусам [28] в электроде с $c_{фг} = 0,35$: 1 — распределение пор, снятое методом ртутной порометрии; 2 — распределение «газовых» пор, снятое методом «замораживания»

рофобными стенками) и мелкие поры с r_T около сотен А (скорее всего это поры в агломератах фторопласта).

Другие косвенные экспериментальные данные, свидетельствующие, что, по-видимому, зерна фторопласта пористы, содержатся в [33]. Там показано, что удельная поверхность частиц фторопласта до и после спекания остается примерно одинаковой. Отсюда также можно сделать вывод, что пористость зерен фторопласта скорее всего не равна нулю.

Обсудим несколько подробнее [34] природу газовых пор в гидрофильном и гидрофобизированном электродах. На рис. 18а дано схематическое изображение газовой поры в

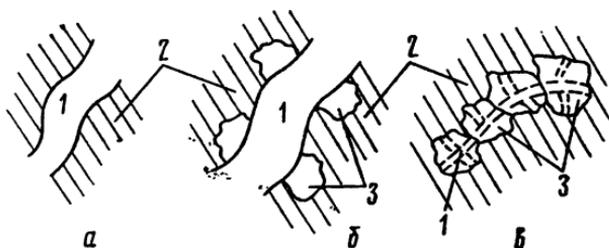


Рис. 18. Газовые поры:

а — гидрофильный электрод; б, в — гидрофобизированный электрод; б — квазигидрофильная газовая пора, в — чисто гидрофобная газовая пора; 1 — газ, 2 — смоченный электролитом пористый катализатор; 3 — частицы гидрофобизатора

гидрофильном электроде. Газовые поры здесь представлены в виде широких каналов, окруженных сетью узких жидкостных пор, пересекающихся с газовой. Стенки газовой поры гидрофильны, электролит удален из поры избыточным давлением. Газовый реагент из газовой поры диффундирует в устья жидкостных пор, где и происходит его электрохимическое сгорание. Обратимся теперь к газовым порам в гидрофобизированном электроде (рис. 18б и 18в). Здесь существует два типа газовых пор: широкие поры типа I (рис. 18б) и мелкие поры типа II. Стенки пор типа I образованы перемежающимися случайным образом агломератами гидрофильных и гидрофобных частиц (в терминологии раздела 1.1 это поры межшарового пространства). Газ заполняет пору типа I, если степень гидрофобности ее стенок достаточно велика, в противном случае эта пора остается жидкостной. Поверхность газовой поры типа I в том месте, где ее стенки образованы пористыми агломератами гидрофильных частиц, пересекают мелкие жидкостные поры. Очевидна аналогия между газовыми порами типа I в гидрофобизированном электроде и газовыми порами в гидрофильном электроде. Если бы в гидрофобизированных электродах существовали только газовые поры типа I, то все теоретические построения, развитые для

гидрофильных электродов, можно было бы использовать и для гидрофобизированных систем. Надо было бы лишь найти соответствие между перепадом давления в гидрофильной системе и концентрацией гидрофобизатора в гидрофобной. Однако в гидрофобизированном электроде имеются поры типа II, природа которых резко отличается от природы пор типа I. Пory типа II — это мелкие капилляры, пронизывающие агломераты частиц фторопласта. Стенки этих газовых пор чисто гидрофобны, поэтому, в отличие от ситуации в газовых порах в гидрофильных электродах и порах типа I, электрохимическая реакция не может протекать на поверхности пор типа II. Последние представляют собой газовые каналы (рис. 18в, газовые поры помечены пунктиром), которые лишь обеспечивают подачу газового реагента в любую точку гидрофобизированного электрода. Электрохимическое же сгорание газового реагента происходит там, где (рис. 18в) пористые агломераты частиц фторопласта соседствуют с пропитанными электролитом пористыми агломератами частиц катализатора.

В теоретическом плане различная природа пор типа I и пор типа II проявляется в том, что выражения, определяющие важную для расчета электрохимической активности гидрофобизированных электродов удельную внутреннюю поверхность раздела газ/смоченный электролитом катализатор ($S_{г,ж}$), для пор типа I и пор типа II сильно отличаются. Для квазигидрофильных пор типа I можно написать аналог формулы (28) $S_{г,ж} \approx 2g_r^1/\bar{r}_r^1$, где g_r^1 — газовая пористость, \bar{r}_r^1 — средний радиус газовых пор типа I. Можно показать, что обычно электрохимическая активность пористых электродов $I \sim (S_{г,ж})^{1/2}$, поэтому для электрохимической активности гидрофильных электродов $I_{фи}$ и гидрофобизированных систем, содержащих только газовые поры типа I, имеют место соотношения $I_{фи} \sim g_r^1/2$, $I_I \sim (g_r^1)^{1/2}$, означающие, что электрохимическая активность пропорциональна газовой пористости.

Для газовых пор типа II соотношение, подобное (28), не выполняется. Вычисление величины $S_{II}^{г,ж}$ представляет собой сложную математическую задачу. Однако, если воспользоваться моделью уложенных шаров постоянного радиуса и предположить, что все межшаровое пространство заполнено электролитом, то величина $S_{II}^{г,ж}$ будет совпадать с площадью внешней поверхности заполненных газом пористых агломератов частиц гидрофобизатора

$$S_{II}^{г,ж} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1-\omega}{r_\phi} \cdot Y_\phi, \quad (28a)$$

где ω — параметр, характеризующий степень гидрофильности гидрофобизированного электрода; r_ϕ — радиус гидрофобных шаров; Y_ϕ — вероятность заполнения гидрофобного шара газом.

Особенность формулы (28a) состоит в том, что в ней, в отличие от выражения (28), в явном виде не фигурирует пористость g_r^{II} . Поэтому электрохимическая активность гидрофобизированного электрода, в котором имеются только поры типа II, практически не зависит от газовой пористости. Пористость агломератов частиц фторопласта g_ϕ должна быть достаточной, чтобы без значительных диффузионных ограничений газные поры типа II могли доставить газный реагент в любую точку электрода. Дальнейший рост g_ϕ не влияет на величину $S_{II}^{r,j}$. Другая особенность формулы (28a) состоит в том, что для нахождения $S_{II}^{r,j}$ необходимо контролировать средний радиус агломератов частиц фторопласта r_ϕ (в действительности для сопоставления теоретических и экспериментальных данных необходимо контролировать и другие величины, такие как g_ϕ , r_k , g_k и т. п.). Вопрос о нахождении величины $S_{II}^{r,j}$ для гидрофобизированного электрода осложняется еще и тем, что поверхности пор типа I и типа II частично совпадают, поэтому для гидрофобизированного электрода $S_{II}^{r,j} < S_{II}^{r,j} + S_{II}^{r,j}$.

Расчет капиллярного равновесия в модели равновеликих шаров (раздел 1.1) показал, что поры типа II играют доминирующую роль в процессе подачи газного реагента в глубь гидрофобизированного электрода. Качественно этот результат можно получить из следующих соображений. При нулевом перепаде давления принадлежность цилиндрической поры, стенки которой образованы гидрофобными и гидрофильными частицами, к классу газных или же жидкостных будет определяться лишь степенью гидрофобности ее стенок. Критическое значение степени гидрофобности поры дает формула (1). Для электродов из платиновой черни и фторопласта в 1 н. КОН $\theta_k = 34^\circ$, $\theta_\phi = 118^\circ$ [35], поэтому $\rho_* \approx 0,64$. Таким образом, поры с гидрофильно-гидрофобными стенками могут обеспечить подачу газного реагента лишь при больших концентрациях гидрофобизатора в смеси, когда удельное содержание катализатора в электроде становится малым. Если бы в гидрофобизированном платиновом электроде существовал лишь первый канал подачи газа, электрохимическая активность электрода была бы очень мала. Этот канал подачи газа будет иметь существенное значение только для тех систем катализатор — гидрофобизатор, в которых $\rho_* \rightarrow 0$.

Ввиду важности вопроса о том, существуют ли в гидрофобизированном электроде поры типа II (пористы ли зерна фторопласта), обратимся к экспериментальным данным и попробуем оценить g_ϕ [36].

Полученные экспериментально [19] зависимость жидкостной g_j и газовой пористости g_r от весовой концентрации

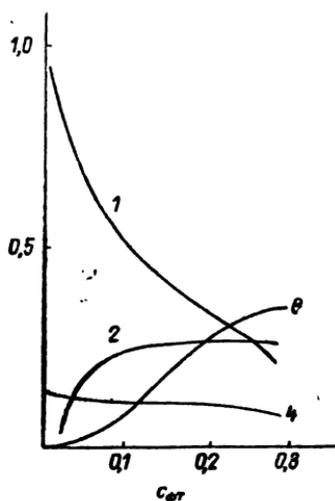


Рис. 19. Экспериментальные [19] зависимости 1 — жидкостной и 2 — газовой пористости от весовой концентрации фторопласта в электроде.

Кривые 3 — 4 — соответственно объемы фторопласта m_{ϕ}/d_{ϕ} и катализатора $m_{к}/d_{к}$ в смеси

странства, приходящуюся на зерна катализатора, тогда можно написать следующие очевидные соотношения:

$$\begin{aligned} m_{\phi} &= V_{\phi} d_{\phi} (1 - g_{\phi}); \\ m_{к} &= (1 - V_{\phi}) V_{к} d_{к} (1 - g_{к}); \\ g_{ж} &= t (1 - V_{\phi}) [1 - V_{к} (1 - g_{к})], \end{aligned} \quad (29)$$

где неизвестный параметр t ($t < 1$) показывает степень заполнения электролитом межшарового пространства, очевидно, что при $c_{фт} \rightarrow 0$, $t \rightarrow 1$. Исключив из (29) произведение $V_{к} (1 - g_{к})$, найдем, что

$$V_{\phi} = 1 - \frac{m_{к}}{d_{к}} - \frac{g_{ж}}{t}, \quad (30)$$

$$g_{\phi} = 1 - \frac{m_{\phi}}{d_{\phi}} / V_{\phi}. \quad (31)$$

В исследуемых электродах [19] электрохимическая активность достигает в щелочных электролитах максимума при $c_{фт} \approx 6-8\%$, поэтому мы можем считать, что в первом приближении $t = 1$ — все межшаровое пространство целиком заполнено электролитом. Тогда рассчитанная по формулам (30) и (31) зависимость V_{ϕ} и g_{ϕ} от $c_{фт}$ представлена на рис. 21 (ход кривых $\frac{m_{\phi}}{d_{\phi}}$, $c_{фт}$ и $\frac{m_{к}}{d_{к}}$, $c_{фт}$ показан на рис. 19). Объем зерен фторопласта в электроде монотонно растет, а их пористость

фторопласта в смеси $c_{фт}$ представлены на рис. 19. С ростом $c_{фт}$ жидкостная пористость монотонно убывает, а газовая — становится отличной от нуля при $c_{фт} \approx 1,5-2\%$, затем растет и где-то в районе $10-15\%$ выходит на плато. Структурная модель исследованных в [19] гидрофобизированных электродов была сформулирована в разделе 1.2. Согласно этой модели (рис. 20a) средний радиус зерен фторопласта много больше среднего радиуса зерен платины. Представленная на рис. 20a модель позволяет оценить величину пористости зерен фторопласта g_{ϕ} и зерен катализатора $g_{к}$. Обозначим через d_{ϕ} , $d_{к}$ — удельные веса фторопласта и катализатора, через V_{ϕ} — долю объема электрода, приходящуюся на зерна фторопласта, через $V_{к}$ —

долю объема межшарового про-

монотонно убывает. Зависимость произведения этих величин $V_{\phi} \cdot g_{\phi}$ от $c_{\phi T}$ представлена на рис. 21 кривой 3. Сравнение g_{ϕ} , $c_{\phi T}$ -кривой (рис. 19) с кривой 3 (рис. 21) показывает, что удовлетворительное согласие между расчетной и экспериментальной кривыми можно получить в предположении, что газ проникает в электрод только по цепочкам пористых зерен фторопласта, что все такие зерна заполнены газом, а межшаровое пространство целиком заполнено электролитом. Некоторое несоответствие кривых (плато кривой 3 на рис. 21 $\sim 0,32$, на кривой 2 рис. 19 плато $\sim 0,26$) легко объяснить, если учесть, что реально $t < 1$ (межшаровое пространство все же частично заполнено газом), поэтому, как следует из формул (30) — (31), кривые g_{ϕ} , $c_{\phi T}$ и V_{ϕ} , $c_{\phi T}$ на рис. 21 должны понизиться, таким образом уменьшится и произведение $V_{\phi} \cdot g_{\phi}$. Оценим теперь пористость зерен катализатора. Из (29) следует, что

$$g_k = 1 - \frac{\frac{m_k}{d_k}}{(1 - V_{\phi}) \cdot V_k} \quad (32)$$

Для оценки g_k сверху предположим, что все межшаровое пространство равномерно заполнено зёрнами катализатора, а упаковка этих зёрн кубическая, тогда $V_k = \pi/6$ и зависимость g_k от $c_{\phi T}$ представлена на рис. 21 кривой 4. Кривая 4 построена в предположении, что $t = 1$. Примерный ход кривых g_{ϕ} , $c_{\phi T}$ и g_k , $c_{\phi T}$, построенных в предположении, что реально $t < 1$, показан на рис. 21 пунктирными кривыми 2' и 4'. (Примерный ход этих кривых можно усмотреть из соотношений (30) — (32)). Таким образом, в исследуемых электродах с ростом $c_{\phi T}$ g_k уменьшается примерно от 0,7 до 0,6, а g_{ϕ} приблизительно от 0,8 до 0,4.

До сих пор мы предполагали, что газ заполняет систему пористых зёрн фторопласта при любых концентрациях гид-

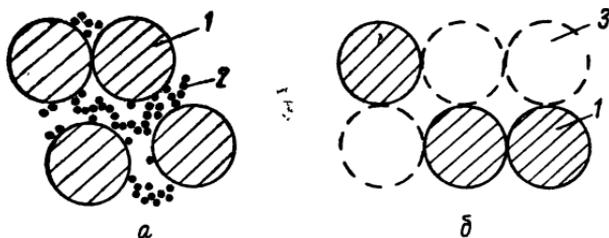


Рис. 20. Структурные модели гидрофобизированного электрода:

- 1 — зёрна фторопласта, 2 — зёрна катализатора, а — модель со случайным расположением зёрн фторопласта;
- б — модель с регулярным расположением фторопласта;
- 3 — вакантные области, куда могут попадать зёрна фторопласта.

рофобизатора и степень их заполнения газом тождественно равна единице. Однако, как это следует из теории капиллярного равновесия (раздел 1.1) и из экспериментальных измерений (рис. 19, кривая 2), газ начинает проникать в электрод при некоторой отличной от нуля концентрации гидрофобизатора $c_{фт}^*$ (точка пробоя по газу, на рис. 19 $c_{фт}^* \approx 1,5-2\%$). Попробуем теоретически оценить величину $c_{фт}^*$. Для этого перейдем от модели со случайным расположением в электроде зерен фторопласта (рис. 20а) к модели с регулярным расположением (рис. 20б). Пусть зерна фторопласта

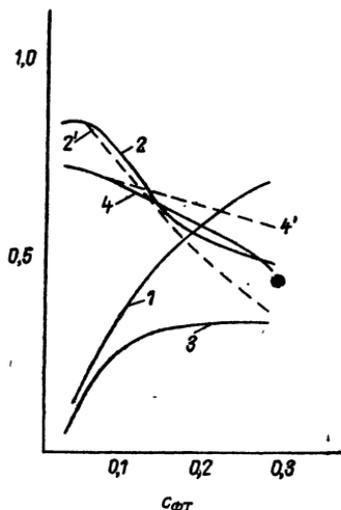


Рис. 21. Зависимость основных характеристик гидрофобизированных электродов от весовой концентрации фторопласта, $t \equiv 1$:
 $1 - V_{\phi}$, $2 - g_{\phi}$, $3 - V_{\phi} g_{\phi}$, $4 - g$ ($V_{к} = \pi/6$)
 $t < 1$: $2' - g_{\phi}$, $4' - g_{к}$ ($V_{к} = \pi/6$)

могут с некоторой вероятностью ω_{ϕ} занимать лишь центры кубической (рис. 20б) решетки, а все межшаровое пространство заполнено зернами катализатора (упаковка также кубическая). Нетрудно показать, что в этом случае параметры ω_{ϕ} и $c_{фт}$ связаны соотношением*

$$c_{фт} = \frac{1}{1 + v \cdot \frac{\pi}{6} \omega_{\phi}}, \quad v = \frac{d_{к}(1 - g_{к})}{d_{\phi} \cdot (1 - g_{\phi})}. \quad (33)$$

Как было показано в разделе 1.1, газ начинает заполнять систему пористых зерен фторопласта лишь при $\omega_{\phi} = 0,2$.** Считая, что $d_{к}/d_{\phi} = 10$, и положив $g_{\phi} = 0,83$, $g_{к} = 0,73$ (на рис. 21, крайние точки кривых 2 и 4), найдем, что $c_{фт} = c_{фт}^*$ ($\omega_{\phi} = 0,2$) $\approx 1,4\%$.

* Это соотношение легко получить из (29), в которых надо положить $V_{к} = \frac{\pi}{6}$, а $V_{\phi} = \frac{\pi}{6} \omega_{\phi}$

** Эта величина, естественно, зависит от характера упаковки зерен фторопласта, величина $\omega_{\phi} = 0,2$ относится к кубической упаковке.

Полученное теоретическое значение $S_{\text{фт}}^{\Gamma}$ находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной. Это еще раз подтверждает тот вывод, что заполнение газом гидрофобизированных электродов осуществляется в основном по системе связанных между собой и с газовой фазой пористых агломератов гидрофобизатора (фторопласта).

1.4. Электрохимическая активность гидрофобизированных электродов

Решение задачи о капиллярном равновесии, оценки эффективной электропроводности и установление отличия гидрофобизированных электродов от гидрофильных составляют основу для расчета характеристик гидрофобизированных электродов*. Сложность расчета состоит в том, что в гидрофобизированных системах газовый реагент может заполнять как межщаровое пространство (поры типа I), так и пористые гидрофобные шары (поры типа II). Поэтому трудно указать величину поверхности $S_{\text{г,ж}}$, отделяющей газовый реагент от пропитанного электролитом катализатора. Однако, как показывают оценки [37], для электродов из платиновой черни и фторопласта, генерирующих ток в щелочных растворах, можно считать, что $S_{\text{г,ж}}$ практически совпадает с $S_{\text{II}}^{\text{г,ж}}$ — внешней поверхностью заполненных газом пористых зерен фторопласта. Мы ограничимся изучением именно этих электродов.

Можно показать, что в окрестности точки пробоя по газу газовые поры (цепочки из заполненных газом пористых шаров гидрофобизатора) практически не ветвятся, и среднее расстояние между ними очень велико. Поэтому в окрестности точки пробоя по газу расчет характеристик гидрофобизированного электрода естественно вести в рамках модели, схематически изображенной на рис. 22. Все газовые поры — прямые круговые цилиндры постоянного радиуса r , удаленные друг от друга на расстояние $2l$, где $r = r_{\text{к}} = r_{\text{ф}}$ — радиус зерен катализатора и фторопласта. Характерная длина l определяется так. Если m — число газовых пор, отнесенное к единице видимой поверхности электрода, то нетрудно показать, что

$$S_{\text{II}}^{\text{г,ж}} = 2\pi r m = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1-\omega}{r} Y_{\text{ф}}; \quad l = \frac{1}{2m^{1/2}} = \frac{r}{[(1-\omega) Y_{\text{ф}}]^{1/2}}, \quad (34)$$

* Мы дадим расчет электрохимической активности гидрофобизированных электродов лишь в модели равновеликих шаров [37] ввиду того, что число параметров, характеризующих структуру порового пространства, в этой модели, минимально, и здесь проще всего проанализировать зависимость l от структурных параметров. Расчет электрохимической активности в моделях разновеликих шаров для двухкомпонентных систем можно найти в [38].

где Y_{Φ} — вероятность заполнения газом гидрофобного шара. Как и следовало ожидать, в точке пробоя по газу $Y_{\Phi} \rightarrow 0$, а $l \rightarrow \infty$. Поэтому здесь $l \gg l_d$, где l_d — характерная диффузионная длина (рис. 22). Расчет характеристик гидрофобизированного электрода будем вести на примере кислородного платинового электрода (спеченная смесь платиновой черни и фторопласта), погруженного при комнатной температуре в 7 н. КОН. В [1] показано, что в области умеренных поляризаций $\eta = 150 \div 250$ мв (потенциал отсчитывается от стационарного) локальная характеристика имеет вид: $j_k = i_0 c e^{-\eta}$. Мы будем приближенно считать, что при $0 \leq \eta \leq 250$ мв $j_k = i_0 [c e^{-\eta} - 1]$; i_0 — эффективный ток обмена, c — безразмерная концентрация растворенного в электролите газа, $c = c/c_0$, c_0 — растворимость газа в электролите. Уравнение относительно c имеет вид

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\bar{\rho} \frac{d\bar{c}}{d\bar{\rho}} \right) = \bar{c} - e^{-\bar{\eta}}; \quad \bar{c} \Big|_{\bar{\rho}=1} = \frac{d\bar{c}}{d\bar{\rho}} \Big|_{\bar{\rho}=1} = 0 \quad (35)$$

где $\bar{\rho} = \rho/l_d$ — безразмерный полярный радиус;

$$l_d = \left(\frac{nF\bar{D}c_0}{i_0 S_k V_k} \right)^{1/2} e^{-\bar{\eta}/2}$$

характерная диффузионная длина; $\bar{\eta} = F\eta/RT$ — безразмерная поляризация; $\bar{D} = Dg_{ж}/(1 - g_{r\Phi}/g_{\Phi})$ — эффективный коэффициент диффузии; $g_{ж}$ — жидкостная пористость; $g_{r\Phi}$ — газовая пористость шаров фторопласта; S_k — удельная внутренняя поверхность шаров катализатора; $V_k = g_{ж}^k/g_k(1 - g_{r\Phi}/g_{\Phi}^2)$ — удельный объем, приходящийся на шары катализатора; $g_{ж}^k$ — жидкостная пористость шаров катализатора.

Выбор первого граничного условия в (35) означает, что пленка электролита на поверхности газовой поры не лимитирует процесс генерации тока. Второе граничное условие указывает область применимости выбранной нами расчетной модели: генерация тока учитывается лишь в области, заключенной между цилиндрами с радиусами r и l (рис. 22). Поэтому уравнение (35) даст искаженную картину распределения концентрации, если $l_d \geq l$ (концентрации гидрофобизатора вдали от точки пробоя по газу).

Сравнение длин l и l_d позволяет лишь довольно грубо провести дифференциацию режимов генерации тока. Так, можно утверждать, что в окрестности точки пробоя всегда существует область, где электрод генерирует ток во внутридиффузионном режиме. Далее, так как характерная диффузионная длина не зависит от размера зерна катализатора,

а $l \sim r$, то, уменьшая r , можно добиться, чтобы вдали от точки пробы в некоторой области концентраций было $l \ll l_d$: в этих условиях электрод будет генерировать ток в кинетическом режиме. Чтобы уточнить границы областей, где реализуется

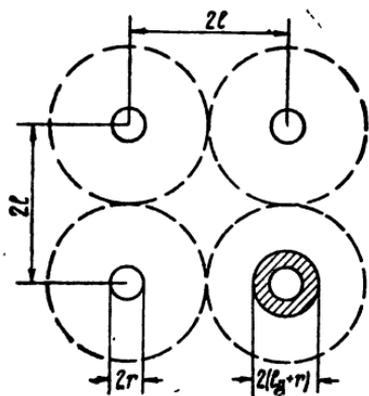


Рис. 22. Модель процесса генерации тока в области концентраций, близких к точке пробы по газу

тот или иной режим генерации тока, найдем с помощью уравнения (35) плотность тока на поверхности газовых пор:

$$j = \frac{nF\tilde{D}c_0}{l_d} (1 - e^{-\bar{\eta}}) \psi, \quad \psi = \frac{I_1\left(\frac{l}{l_d}\right)K_1\left(\frac{r}{l_d}\right) - I_1\left(\frac{r}{l_d}\right)K_1\left(\frac{l}{l_d}\right)}{I_1\left(\frac{l}{l_d}\right)K_0\left(\frac{r}{l_d}\right) + I_0\left(\frac{r}{l_d}\right)K_1\left(\frac{l}{l_d}\right)}, \quad (36)$$

где I_0 , I_1 , K_0 , K_1 — функции Бесселя чисто мнимого аргумента.

Близость режима к кинетическому удобно характеризовать параметром

$$\chi = \frac{2\pi r j}{\pi(l^2 - r^2) V_K S_K i_0 (e^{\bar{\eta}} - 1)} \approx \psi e^{-\bar{\eta}/2}, \quad (37)$$

равным отношению тока, генерируемого в отдельной газовой поре, к току, генерируемому в области, лежащей между соседними газовыми порами (при условии, что здесь имеет место кинетический режим). При смене режима от внутридиффузионного к кинетическому параметр χ очевидно изменяется от нуля до единицы. При кинетическом режиме $\chi = 1$ и $\psi \sim e^{\bar{\eta}/2}$.

Перейдем теперь к определению поляризационных характеристик гидрофобизированного электрода. Распределение

поляризации в нем описывает уравнение*:

$$\frac{d^2\bar{\eta}}{d\bar{x}^2} = e^{\bar{\eta}/2}(1 - e^{-\bar{\eta}})\psi(\bar{\eta}); \quad \bar{\eta}|_{x=0} = \bar{\eta}_0 \quad \left. \frac{d\bar{\eta}}{d\bar{x}} \right|_{x=\Delta} = 0, \quad (38)$$

где $\bar{x} = x/L$ — безразмерная координата,

$$L = \left(\frac{2RT\kappa r g_{ж} g_{к} (1 - g_r^{\phi}/g_{\phi})}{nF(nFDc_0 i_0 S_{к})^{1/2} (1 - \omega) Y_{\phi} g_{ж}^k} \right)^{1/2} \text{ — характеристическая длина процесса;}$$

Δ — толщина электрода. Интегрируя уравнение (38), найдем зависимость электрохимической активности гидрофобизированного электрода от его поляризации и толщины.

$$I = \left(\frac{\pi RT\kappa (1 - \omega) Y_{\phi}}{Fr (1 - g_r^{\phi}/g_{\phi})} \left(nFDc_0 i_0 S_{к} \frac{g_{ж}^k g_{ж}^3}{g_{к}} \right)^{1/2} \right)^{1/2} \left(\int_{\bar{\eta}_{\Delta}}^{\bar{\eta}_0} e^{x/2} (1 - e^{-x}) \psi dx \right)^{1/2} \\ \int_{\bar{\eta}_{\Delta}}^{\bar{\eta}_0} \frac{dy}{\left(\int_{\bar{\eta}_{\Delta}}^y e^{x/2} (1 - e^{-x}) \psi dx \right)^{1/2}} = \sqrt{2} \frac{\Delta}{L} \quad (39)$$

Проанализируем зависимость электрохимической активности гидрофобизированного электрода от основных параметров системы: суммарной жидкостной пористости $g_{ж}$ (жидкостная пористость межшарового пространства и системы пористых гидрофильных шаров катализатора $g_{ж} = g_{ж}^M + g_{ж}^R$), удельной внутренней поверхности шаров катализатора $S_{к}$, радиуса шаров r и величины пористостей гидрофильных и гидрофобных шаров $g_{к}$, g_{ϕ} . Как показывает формула (39), с ростом величин $S_{к}$, $g_{к}$, $g_{ж}$ электрохимическая активность электрода монотонно возрастает.

Зависимость I от r проявляется двояким образом: при уменьшении r электрохимическая активность растет, во-первых, потому что в электроде увеличивается удельная поверхность раздела газ/пропитанный электролитом катализатор $S_{г,ж} \sim r^{-1}$, $I \sim r^{-1/2}$ (формула (39)), во-вторых, уменьшение радиуса шаров, как видно из формулы (34), уменьшает l — среднее расстояние между газовыми порами, поэтому при достаточно малом r $l \ll l_d$ и электрод начинает генерировать ток в кинетическом режиме. Уменьшение диффузионных ог-

* При написании уравнения (38) в соответствии с выводами раздела 1.2 мы считали, что эффективная электропроводность гидрофобизированного электрода $\kappa = \kappa g_{ж}$

раничений также должно увеличить электрохимическую активность электрода. Последний вывод иллюстрирует рис. 23. На нем, рассчитанная по формуле (39), приведена зависимость электрохимической активности гидрофобизированного электрода бесконечной толщины I_{∞} (бесконечность электрода означает, что $\Delta \gg L$ $\eta \rightarrow 0$) от степени гидрофильности электрода, величины параметра ω . $I_{\infty} = 0$ при $\omega < 0,2$ — точка пробоя по жидкости и при $\omega \geq 0,8$ — точка пробоя по газу.

Зависимость I_{∞} от r иллюстрируют кривые 1—3*. Они показывают зависимость I_{∞} от ω при значениях r соответственно: 1, 0,1 и 0,01 мкм. Величина I_{∞} в точке максимума возрастает с уменьшением r и положение максимума смещается вправо в область меньших содержаний гидрофобизатора.

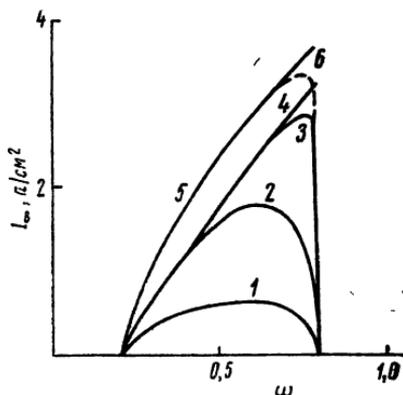


Рис. 23. Зависимость электрохимической активности электрода практически бесконечной толщины I_{∞} от параметра ω : $\eta_0 = 250$ мВ, $g_k = 0,5$; 1 — $r = 1$ мкм, 2 — $r = 0,1$ мкм; 3 — $r = 0,01$ мкм, 4 — зависимость I_{∞}^* от ω ; 5 — I_{∞}^k , ω — зависимость; 6 — примерный ход истинной I_{∞} , ω -кривой электрода с $r = 0,01$ мкм

Чтобы лучше понять поведение I_{∞} , ω -кривых при варьировании радиуса шаров рассмотрим предельный случай. Пусть в электроде сняты все диффузионные ограничения, и режим генерации тока при всех концентрациях гидрофобизатора кинетический, тогда мы, очевидно, получим верхнюю границу для I_{∞} . Требование кинетического режима матема-

* При расчете I_{∞} по формуле (39) мы полагали, что $\kappa = 0,42$ ом⁻¹·см⁻¹. $D = 6 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, $c_0 = 6 \cdot 10^{-9}$ моль/см³, $i_0 = 10^{-7}$ а/см², $S_k = 10^6$ см⁻¹, $g_k = 0,5$, $n = 4$. Следует помнить, что формула (39) применима, строго говоря, лишь в окрестности точки пробоя по газу. Однако анализ формулы (39) позволяет качественно проследить зависимость I от основных параметров изучаемой системы.

тически означает, что параметр $\chi \equiv 1$. Подставляя в этих условиях величину функции ψ из уравнения (37) в уравнение (38) и интегрируя последнее уравнение, найдем вместо уравнений (39):

$$I^* = \left(\frac{\pi RT \kappa i_0 S_{\kappa} g_{\kappa} g_{\kappa}^{\kappa} (1 - g_{\Gamma}^{\Phi} / \frac{\pi}{6} g_{\Phi})}{2F g_{\kappa} (1 - g_{\Gamma}^{\Phi} / g_{\Phi})} \right)^{1/2} (e^{\bar{\eta}_0} - e^{\bar{\eta}_{\Delta}} - \bar{\eta}_0 + \bar{\eta}_{\Delta})^{1/2};$$

$$\int_{\frac{\bar{\eta}_0}{L_*}}^{\bar{\eta}_{\Delta}} \frac{dx}{(e^x - x - e^{\bar{\eta}_{\Delta} + \bar{\eta}_{\Delta}})^{1/2}} = V \sqrt{2} \frac{\Delta}{L_*}, \quad (40)$$

где

$$L_* = \left(\frac{4RT \kappa g_{\kappa} g_{\kappa} (1 - g_{\Gamma}^{\Phi} / g_{\Phi})}{\pi F S_{\kappa} i_0 g_{\kappa}^{\kappa} (1 - g_{\Gamma}^{\Phi} / \frac{\pi}{6} g_{\Phi})} \right)^{1/2}$$

— характерная длина, индекс * означает, что режим генерации тока в электроде чисто кинетический. Зависимость I_{∞}^* от ω представлена на рис. 23 кривой 4. Рис. 23 показывает, что при $r=1$ мк область концентраций фторопласта, где электрод генерирует ток в кинетическом режиме, отсутствует. При уменьшении радиуса шаров до 0,1 мкм кинетический режим реализуется при $0,2 < \omega \leq 0,3$ (здесь кривые 2 и 4 совпадают). Дальнейшее уменьшение радиуса до $r=0,01$ мкм снимает диффузионные ограничения в большей области ($0,2 < \omega \leq 0,65$). Однако полностью снять диффузионные ограничения не удастся, так как при любой сколь угодно малой, но конечной величине радиуса шаров в окрестности точки пробоя по газу ($\omega \leq 0,8$) вследствие малости содержания газового реагента в электроде расстояние между газовыми порами $l \gg l_{\text{д}}$, и электрод должен генерировать ток во внутридиффузионном режиме. В этой области I_{∞} , ω -кривые (кривые 1—3 на рис. 23) резко спадают до нуля.

Как уже отмечалось, строго говоря, формулы (39) количественно описывают поведение I , ω -кривой лишь в тех областях, где режим генерации тока внутридиффузионный либо смешанный $l \geq l_{\text{д}}$. При кинетическом режиме, когда весь катализатор вовлекается в процесс токообразования, формулы (40) дадут заниженное значение электрохимической активности. Однако для кинетического режима формулы, аналогичные формулам (40), можно получить непосредственно, считая, что весь катализатор участвует в токообразовании, тогда точное выражение для электрохимической активности электрода, генерирующего ток в кинетическом режиме, имеет вид:

$$I^k = \left(\frac{2RT\kappa i_0 S_k g_{ж} g_{ж}^k}{F g_k} \right)^{1/2} \left(e^{\bar{\eta}_0} - e^{\bar{\eta}_\Delta} - \bar{\eta}_0 + \bar{\eta}_\Delta \right)^{1/2}, \quad (41)$$

где поляризацию на тыльной стороне электрода $\bar{\eta}_\Delta$ найдем с помощью уравнения (40), в котором характерную длину L^* надо заменить кинетической характерной длиной $L_k = \left(\frac{RT\kappa g_{ж} g_{ж}^k}{F S_k i_0 g_k} \right)^{1/2}$

Зависимость I_{∞}^k от ω представлена на рис. 23 кривой 5. Тогда пунктирная кривая 6 показывает примерный ход истинной I_{∞} , ω -кривой гидрофобизированного электрода, у которого $r=0,01$ мкм. Эта кривая в области, где реализуется кинетический режим ($0,2 < \omega \leq 0,65$) совпадает с I_{∞}^k , а в области, где имеет место внутридиффузионный режим, может быть рассчитана по уравнению (39).

Смену режимов генерации тока при изменении размеров зерен, фторопласта и катализатора иллюстрирует рис. 24.

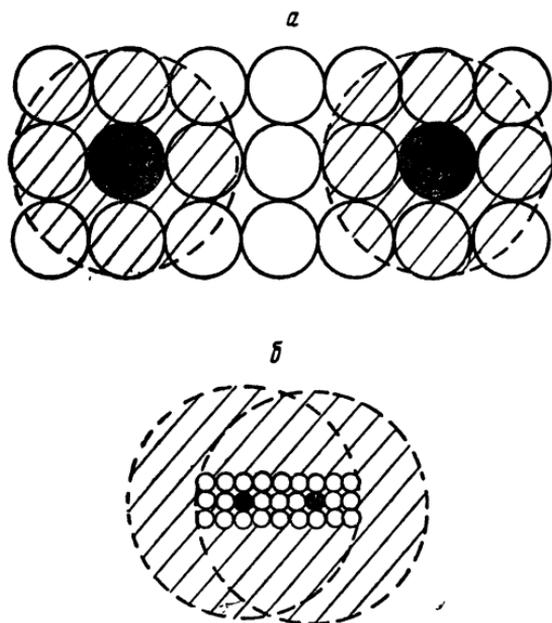


Рис. 24. Смена режимов генерации тока в электроде при изменении размеров зерен катализатора и фторопласта

На рис. 24а и 24б схематически изображены гидрофобизированные электроды (в модели равновеликих шаров) при неизменной концентрации фторопласта в смеси. Черные шары — заполненные газом зерна фторопласта (число таких шаров на рис. 24а и 24б одинаково). Если удельная поверхность катализатора (m^2/g) и поляризация электрода фиксированы, то определяемая их величиной характерная глубина проник-

повенения газового реагента в пропитанную электролитом смесь агломератов платины и фторопласта будет неизменной (на рис. 24 заштрихованные области). Однако с ростом радиуса агломератов среднее расстояние между заполненными газом агломератами фторопласта также растет, поэтому на рис. 24а электрод генерирует ток во внутридиффузионном режиме, на рис. 24б — в кинетическом.

Обычно в экспериментах изучается зависимость электрохимической активности электрода от весовой концентрации гидрофобизатора (фторопласта) в смеси. Объемный параметр ω и весовой $c_{фт}$ связаны соотношением (11). Зависимость I_{∞} от $c_{фт}$ (расчет проводился по формуле (39) для электродов с $r=0,1$ мкм при трех значениях величины поляризации электрода: $\eta_0=250, 200$ и 150 мв) представлена на рис. 25

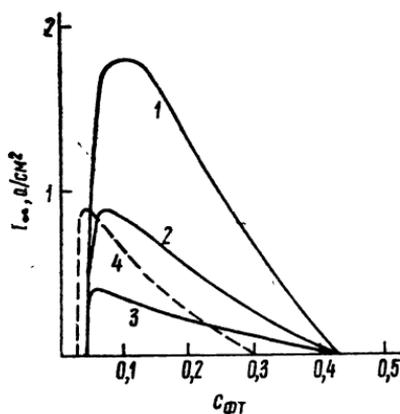


Рис. 25. Зависимость электрохимической активности от весовой концентрации гидрофобизатора:

$g_{ф}=0,1$, $g_{к}=0,5$, $\omega=0,1$ мк: 1— $\eta_0=250$ мв; 2— $\eta_0=200$ мв; 3— $\eta_0=150$ мв; 4— $g_{ф}=0,5$; $\eta_0=200$ мв, $\omega=0,1$ мкм

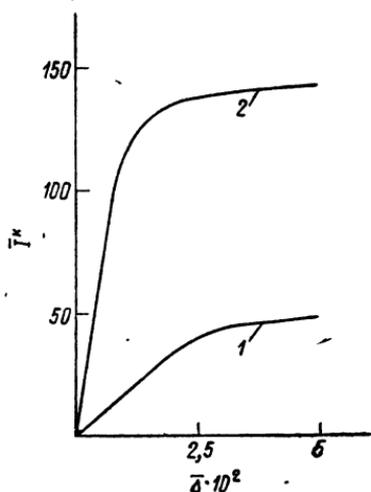


Рис. 26. Зависимость приведенной электрохимической активности электрода, генерирующего ток в кинетическом режиме, от его приведенной толщины:

1— $\eta_0=200$ мв, 2— $\eta_0=250$ мв,

(кривые 1—3 соответственно). При уменьшении поляризации электрода положение точки максимума I_{∞} , $c_{фт}$ кривой смещается влево к точке пробоя по газу. Это связано с тем, что $l_{д} \sim e \bar{\eta}_0 / 2$ при уменьшении поляризации электрода растет, поэтому область кинетического режима (здесь $l \ll l_{д}$) расширяется. Как отмечалось в разделе 1.3, электрохимическая активность явно не зависит от величины пористости шаров катализатора $g_{ф}$. Косвенным образом влияние $g_{ф}$ проявляется в том, что при увеличении $g_{ф}$ I , $c_{фт}$ -кривая смещается в

область меньших концентраций гидрофобизатора. Кривые 1—3 на рис. 25 построены в предположении $g_{\phi}=0,1$, пунктирная кривая дает $I, c_{\phi T}$ -зависимость для электрода с $\eta_0=200$ мв и $g_{\phi}=0,5$.

Рассчитанная по формуле (41) зависимость приведенной электрохимической активности электрода

$$\bar{I}^k = I^k / (2RTx_0 S_{\kappa} g_{\kappa} g_{\kappa}^k / F g_{\kappa})^{1/2}$$

от его приведенной толщины $\bar{\Delta} = \Delta / L_{\kappa}$ представлена на рис. 26. С ростом толщины I вначале быстро (линейно) возрастает, затем увеличение электрохимической активности электрода становится более плавным, при $\bar{\Delta} \rightarrow \infty$ I входит на предел. Если за эффективную толщину электрода принять Δ_* , при которой снимается 90% от максимально возможного тока, то оценки показывают, что для электродов с $\omega=0,55$ и $g_{\kappa}=0,5$, генерирующих ток в кинетическом режиме, при поляризации электрода $\eta_0=250$ мв $\Delta_* = 77$ мкм, при $\eta_0=200$ мв $\Delta_* = 215$ мкм.

Попытка сопоставить полученные в разделе 1.4 теоретические формулы с экспериментальными данными затруднительна по следующим соображениям. Во-первых, формулы в разделе 1.4 получены для модели равновеликих шаров (наиболее простой модели), хотя, как показано в разделе 1.2, модель разновеликих шаров ($r_{\phi} \gg r_{\kappa}$, рис. 26) более близка к реальности. Расчет электрохимической активности в модели разновеликих шаров дан в [38], однако там в формулы вошло большое количество трудноконтролируемых параметров пористой среды (средние радиусы зерен, их пористости и т. д.). Поэтому сопоставление расчетных и экспериментальных данных было проведено в [1, 10, 11] следующим образом. Если входящие в теоретические формулы эффективные коэффициенты брать из экспериментальных данных, а не из расчета, как это делалось в разделе 1.2, если, затем, не принимать во внимание принципиальное отличие гидрофобизированных электродов от гидрофильных, а просто разделить все поры в гидрофобизированном электроде на «газовые» и «жидкостные»*, то тогда расчетные кривые для электрохимической активности, полученные в рамках модели, схематически изображенной на рис. 22, можно сопоставить с экспериментом. Подобное сопоставление в [1, 10, 11] позволило объяснить некоторые особенности гидрофобизированных электродов — максимум на $I, c_{\phi T}$ -кривой, классификацию режимов генерации тока, т. е. те особенности, которые роднят гидрофобизированные электроды с гидрофильными.

* «Газовая» пористость гидрофобизированного электрода была определена в [28] методом «замораживания».

Однако подобное сопоставление не в состоянии до конца раскрыть механизм генерации тока в гидрофобизированных электродах. Так, в тени осталось вскрытое теоретически принципиальное отличие гидрофобизированных электродов от гидрофильных*, не выяснено влияние процессов агломерации первичных гидрофильных и гидрофобных частиц (выше было показано, что размеры агломератов, взаимное соотношение r_k и r_f резко влияют на величину электрохимической активности) и многие другие вопросы. Теоретически эти вопросы поставлены, однако их экспериментальная проверка затруднительна, так как пока отсутствуют методики, позволяющие контролировать ряд фигурирующих в теоретических расчетах величин. Однако несомненно, что плодотворное по своим результатам сопоставление расчетных и экспериментальных данных будет проведено лишь после того, как указанные экспериментальные (методические) трудности будут преодолены. В противном случае придется при сопоставлении принимать без доказательства ряд произвольных допущений. Так, например, в [39] предполагается, что независимо от концентрации гидрофобизатора каждое зерно катализатора смочено электролитом и одновременно омывается газовым реагентом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., «Наука», 1971
2. Chirkov Yu. G., Chizmadzev Yu. A., Transactions of SAEST, 1972, 7, 11
3. Niedrach L. W., Alford H. R. «J. Electrochem. Soc.», 1965, 112, 117
4. Austin L. G., Almaula S. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 927
5. Halderman R. G., Colman W. P., Langer S., Berber W. A. «J. Electrochem. Technology», 1967, 5, 185
6. Elemore G. V., Tanner H. A. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, 69
7. Grubb W. T. «J. Electrochem. Soc.», 1964, 111, 477
8. Багоцкий В. С., Штейнберг Г. В., Уриссон Н. А., Мокрусов Л. Н., Астахов И. И., Кудрявцева З. И., Баранов А. П. «Электрохимия», 1970, 6, 1045
9. Бурштейн Р. Х., Дрибинский А. В., Крюков Ю. И., Пшеничников А. Г., Тарасевич М. Р. «Электрохимия», 1970, 6, 1356
10. Бурштейн Р. Х., Дрибинский А. В., Тарасевич М. Р., Чизмаджев Ю. А., Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1826
11. Бурштейн Р. Х., Дрибинский А. В., Тарасевич М. Р., Чизмаджев Ю. А., Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 201
12. Дружинин Н. Г., Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А., Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 771
13. Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1341

* В гидрофобизированных электродах по сравнению с гидрофильными появился еще один очень эффективно действующий канал подачи газа в электрод — цепочки пористых зерен гидрофобизатора.

- 14 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1208
 - 15 Sykes M. F., Essam J. W. «J. Math. Phys.», 1964, 5, 1117
 - 16 Ксенжек О. С. «Ж. физ. хими», 1963, 37, 1297
 - 17 Маркин В. С. Дисс. канд. физ.-мат. наук М., 1964
 - 18 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1508
 - 19 Баранов А. П., Штейнберг Г. В., Багоцкий В. С. «Электрохимия», 1971, 7, 387
 - 20 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1212
 - 21 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 371
 - 22 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1973, 9, 371
 - 23 Чирков Ю. Г., Пшеничников А. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 763
 - 24 Чирков Ю. Г., Пшеничников А. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 867
 - 25 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 871
 - 26 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 1070
 - 27 Ксенжек О. С., Калиновский Е. А., Баскин Е. Л., «Ж. прикл. хим.», 1964, 37, 1045
 - 28 Дрибинский А. В., Тарасевич М. Р., Бурштейн Р. Х. «Электрохимия», 1971, 7, 1144
 - 29 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1512
 - 30 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1681
 - 31 Штейнберг Г. В., Чирков Ю. Г., Баранов А. П., Багоцкий В. С. «Электрохимия», 1972, 8, 1044
 - 32 Will F. G., Ben Daniel J. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 933
 - 33 Абидор И. Г., Шимшелевич Я. Б., Штейнберг Г. В., Багоцкий В. С., Баранов А. П. «Электрохимия», 1973, 9, 186
 - 34 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 242
 - 35 Чернышев С. Ф. Дисс. канд. хим. наук М., 1969
 - 36 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 1661
 - 37 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 366
 - 38 Чирков Ю. Г. «Электрохимия», 1972, 8, 572
 - 39 Вдовиченко Н. В. «Электрохимия», 1972, 8, 702
-

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С ЭЛЕКТРОЛИТАМИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

С. И. Жданов, Ю. М. Поваров

ВВЕДЕНИЕ

Применение химических источников тока в народном хозяйстве, науке и технике с каждым годом возрастает, поскольку они обеспечивают электропитание автономных систем. Соответственно, возрастает и их промышленное производство, которое в настоящее время достигает миллиардов штук в год для первичных источников тока и сотен тысяч для аккумуляторов. Ввиду большого промышленного значения химических источников тока научные исследования в этой области с каждым годом расширяются, неизменно возрастает ежегодное число патентов и публикаций. Большинство научно-исследовательских работ и конструкторских разработок связано с усовершенствованием источников тока, выпускаемых в промышленном масштабе. В этом случае даже небольшие улучшения характеристик источников тока дают существенный технико-экономический эффект.

Однако, существует ряд областей науки и техники, которые требуют качественно новых источников тока. Достаточно указать на проблему создания электромобиля, для решения которой необходима разработка аккумулятора большой мощности, высокой удельной энергии и емкости. Фактически, ни один из выпускаемых в настоящее время промышленностью аккумуляторов не удовлетворяет требованиям по тем или иным параметрам, предъявляемым к источнику тока для электромобиля. Аналогичным образом высокие требования к источникам тока по запасу энергии и мощности предъявляются космической техникой и другими важными областями

науки и техники. Эти новые требования к химическим источникам тока стимулировали создание в последнее десятилетие таких источников тока, как топливный элемент и цинк-воздушный аккумулятор, которые находят применение в практических устройствах уже в настоящее время и несомненно будут широко применяться в будущем.

Работы по созданию новых источников тока привели к возрождению идеи использования для этой цели наиболее сильных восстановителей, каковыми являются щелочные металлы, и сильных окислителей, в том числе галогенов. Целью данного обзора является как раз рассмотрение работ по созданию химических источников на основе щелочного металла. Вследствие высокой реакционной способности щелочных металлов, они могут использоваться в источниках тока либо в расплаве, либо в электролите на основе инертного растворителя, либо с твердым электролитом. Наибольший практический интерес представляют источники тока, работоспособные в широком интервале температур, поэтому в данном обзоре не будут рассматриваться источники тока на основе расплавов и предметом рассмотрения являются источники тока со щелочным металлом в электролите на основе органических растворителей.

Применение органических растворителей открывает перспективы для создания качественно новых источников тока, поскольку в принципе для этой цели можно использовать любые сочетания элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. Существенным отличием источников тока со щелочными металлами на основе органических растворителей от других систем является работоспособность в широком интервале температур и высокая удельная энергия, поэтому такого рода источники в литературе нередко называются «источники тока с высокой удельной энергией». Такие системы начали разрабатываться всего несколько лет назад и в настоящее время созданные конструкции фактически не вышли за рамки лабораторных макетов или опытных партий отдельных образцов. Однако, быстрое возрастание числа научно-исследовательских работ в этой области указывает на перспективность такого типа источников тока.

В настоящем обзоре рассматриваются литературные данные по источникам тока на основе органических растворителей, опубликованные в научных и технических журналах и содержащиеся в патентной литературе. Кроме того, значительное число работ в этой области, прежде всего американских авторов, содержится в отчетах, которые недоступны для широкого читателя. Эти отчеты цитируются либо по обзорным статьям, либо по опубликованным обзорным докладам на соответствующих конференциях. Обзор литературы доведен до 1971 года включительно.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Источники тока со щелочными металлами на основе органических растворителей были предложены в результате естественного развития батарей с магниевым отрицательным электродом. Ранее система магниевый электрод — водный раствор использовалась в резервных источниках тока. В 1952 году был опубликован ряд патентов по использованию органических растворителей в источниках тока для уменьшения коррозии магниевых анодов [1—8]*. С 1962 года внимание исследователей было привлечено к использованию щелочных металлов и, прежде всего, лития в источниках тока с органическими растворителями и с этого времени начинается довольно интенсивная разработка такого рода систем.

Источники тока со щелочными металлами обладают следующими основными достоинствами по сравнению с существующими системами. Во-первых, электродный потенциал щелочных металлов наиболее отрицателен, поэтому их применение позволяет сконструировать элементы с высокой э. д. с. Во-вторых, удельный и эквивалентный веса щелочных металлов довольно низкие (для лития $0,53 \text{ г/см}^3$ и 7 г соответственно), что дает выигрыш в удельной энергии источника тока. В табл. 1 приведены значения теоретических э. д. с. и удельных энергий для ряда систем со щелочными и щелочно-земельными металлами.

Величина теоретической э. д. с., как известно, вычисляется по изменению свободной энергии системы (ΔF) при протекании химической реакции с помощью уравнения

$$E = -\frac{\Delta F}{nF}, \quad (1)$$

где n — число электронов, участвующих в процессе; F — константа Фарадея.

Теоретическая удельная энергия источника тока (W) определяется путем деления теоретического значения э. д. с. на сумму грамм-эквивалентов анода M_a и катода M_k по соотношению:

$$W = \frac{26,8 E}{M_a + M_k} \text{ (квт-ч/кг)}. \quad (2)$$

При вычислении этой величины, таким образом, учитывается лишь вес активных компонентов электродов, так что не принимается во внимание вес электролита, контейнера и других компонентов источника тока. Приведенные в табл. 1 значения E и W взяты у разных авторов, в основном из [10, 11], причем результаты вычисления разных авторов расходятся

* Краткий обзор патентов до 1969 года приведен в [9]

Таблица 1

Теоретические э. д. с. и удельные энергии систем со щелочными и щелочно-земельными металлами

Электрохимическая система	E , в	W , вт-ч/кг
$2\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{LiF}$	6,05	6060
$4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$	2,52	3000
$2\text{Li} + \text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$	4,40	5140
$2\text{Li} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl}$	3,48	2200
$3\text{Li} + \text{CoF}_3 \rightarrow 3\text{LiF} + \text{Co}$	3,64	2130
$6\text{Li} + \text{CrO}_3 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + \text{Cr}$	1,69	1920
$2\text{Li} + \text{CuF}_2 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{Cu}$	3,55	1665
$2\text{Li} + \text{CoF}_2 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{Co}$	2,88	1400
$2\text{Li} + \text{NiF}_2 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{Ni}$	2,83	1370
$2\text{Li} + \text{CuO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}$	2,25	1300
$2\text{Li} + \text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl} + \text{Cu}$	3,06	1110
$2\text{Li} + \text{CuS} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{Cu}$	2,15	1100
$2\text{Li} + \text{NiO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Ni}$	1,49	1100
$2\text{Li} + \text{FeS} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	2,09	1100
$2\text{Li} + \text{AgO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Ag}$	2,80	1090
$2\text{Li} + \text{NiCl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl} + \text{Ni}$	2,57	965
$\text{Li} + \text{AgCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{Ag}$	2,84	600
$\text{Mg} + \text{F}_2 \rightarrow \text{MgF}_2$	5,54	4660
$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$	2,96	3910
$\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$	3,07	1720
$\text{Mg} + \text{CuF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2 + \text{Cu}$	2,92	1250
$\text{Mg} + \text{CuO} \rightarrow \text{MgO} + \text{Cu}$	2,17	1210
$\text{Mg} + \text{AgO} \rightarrow \text{MgO} + \text{Ag}$	3,04	1100
$\text{Mg} + \text{NiF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2 + \text{Ni}$	2,80	730
$\text{Mg} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Cu}$	2,21	985
$\text{Mg} + \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Ni}$	1,73	600
$\text{Ca} + \text{F}_2 \rightarrow \text{CaF}_2$	6,02	4120
$2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$	3,14	2900
$\text{Ca} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$	3,90	1870
$\text{Ca} + \text{CuF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{Cu}$	3,51	1330
$\text{Ca} + \text{NiF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{Ni}$	2,98	920
$\text{Ca} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Cu}$	2,82	1120
$\text{Ca} + \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ni}$	2,56	805

между собой в среднем на 2% в величинах удельной энергии. Это обусловлено, очевидно, использованием термодинамических величин для вычисления теоретической э. д. с., взятых из разных источников. Поскольку в [10] не приводятся значения э. д. с., то в ряде случаев мы вычисляли эти величины, используя приведенные данные по теоретическим удельным энергиям с помощью уравнения (2).

Как видно из табл. 1, системы со щелочными металлами обладают очень высокими значениями удельной энергии. Для сравнения можно привести значения теоретической удельной энергии выпускаемых промышленностью источников тока. Для элемента Лекланше эта величина составляет 350 вт-ч/кг, для свинцового аккумулятора 170 вт-ч/кг, для щелочного ни-

кель-кадмиевого аккумулятора 240 *вт-ч/кг* и для цинк-серебряного 520 *вт-ч/кг*. Таким образом, теоретическая удельная энергия систем типа $\text{Li}-\text{CuF}_2$ или $\text{Li}-\text{NiF}_2$ почти в 3 раза превышает теоретическую удельную энергию самого эффективного из выпускаемых в настоящее время источников тока — цинк-серебряного аккумулятора.

Поскольку теоретическое значение удельной энергии невозможно реализовать на практике, то интересно привести данные по практически реализованным величинам. Для элемента Лекланше практически реализуется около 25% от теоретического значения удельной энергии, а для свинцового, никель-кадмиевого и цинк-серебряного аккумуляторов соответственно 14, 15 и 20% [10]. Таким образом, при реализации систем литий — фториды или хлориды металлов переходной группы можно ожидать практических значений удельной энергии 200—400 *вт-ч/кг*. Помимо значительного напряжения и высокой удельной энергии элементы со щелочными металлами на основе органических растворителей должны обладать и некоторыми другими весьма существенными преимуществами. Использование органических растворителей позволяет значительно расширить температурный диапазон работы источников тока по сравнению с водными электролитами, прежде всего, в сторону отрицательных температур, вплоть до -50° . Кроме того, рассматриваемые системы могут быть реализованы только в виде герметичных источников тока, как требуется защита электродов и электролитов от атмосферы, поэтому ни в процессе эксплуатации, ни при зарядке не должно происходить выделения газообразных продуктов, т. е. должен достигаться потенциал разложения растворителя.

Как видно из табл. 1, наибольшей удельной энергией обладает пара литий — фтор. Однако, такую систему практически реализовать пока невозможно вследствие сильной коррозии большинства материалов под действием фтора. Для создания источника тока на основе органических растворителей в настоящее время предложено большое число систем, из которых практически разрабатывается лишь несколько.

В качестве отрицательного электрода используется, в основном, металлический литий [9—16], который обладает самым отрицательным потенциалом из всех металлов. Кроме лития предложено использовать и другие щелочные и щелочно-земельные металлы [7, 12, 13, 17, 18], а также алюминий [13] и другие металлы III группы Периодической системы [19]. Однако, в системах, практически разрабатываемых в настоящее время, используется, как правило, литиевый электрод, так как применение других щелочных металлов, не уменьшая порою технологических трудностей, во всяком случае, приводит к снижению напряжения и удельной энергии

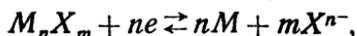
элемента. Использование щелочно-земельных металлов для создания отрицательного электрода несколько упрощает технологию, поскольку они менее реакционноспособны, чем щелочные металлы. Однако, при этом, как видно из табл. 1, система имеет более низкую удельную энергию по сравнению с литиевыми элементами. В качестве отрицательного электрода предпринимались также попытки использовать алюминий [12], однако, склонность этого металла к пассивации затрудняет его эффективное использование.

В качестве положительного электрода, в принципе, может использоваться любой окислитель, в том числе и такие компоненты, которые в настоящее время находят применение в выпускаемых промышленностью источниках тока. Для создания положительного электрода предложено большое число систем, так что содержанием основной части патентов по такого типа источникам тока являются заявки на материал положительного электрода. Предложенные для этой цели вещества можно разбить на несколько групп, а именно, окислы металлов и неметаллов, соли металлов, элементы, органические окислители, полимерные окислительно-восстановительные системы и растворимые окислители. Рассмотрим конкретные вещества, предложенные для создания положительного электрода в источниках тока с органическим электролитом.

Из окислов металлов предложено использовать MnO_2 [2,5—7, 20], PbO_2 [3, 21], Ag_2O [20], Ag_2O_2 [22], CuO [23, 24], Bi_2O_3 [20] и V_2O_5 [25]. В процессе разряда положительного электрода из окисла металл частично или полностью восстанавливается. В апротонном растворителе, который обычно используется в паре с литиевым электродом, восстановление окисла происходит необратимо, поэтому перечисленные выше вещества пригодны лишь для создания первичных источников тока. Системы литий — окислы переходных металлов обладают относительно невысокими значениями удельной энергии. Поэтому перечисленные выше окислы пока не нашли практического применения в источниках тока с органическими растворителями.

Наибольшее распространение в качестве активных компонентов положительного электрода получили соли цветных и тяжелых металлов, прежде всего, галогениды и сульфиды. Солевые электроды являются электродами второго рода, которые широко распространены в электрохимии и часто используются в качестве электродов сравнения, поскольку они, как правило, обладают очень низкой поляризуемостью при пропускании небольших токов. Для этой цели предложено использовать $AgCl$ [12, 13, 20, 22, 26, 27], $CuCl$ [17, 20, 28, 29], $CuCl_2$ [20, 30—34], AgF [17, 20], AgF_2 [35, 36], CuF_2 [17, 20, 22, 30, 31, 37, 38], NiF_2 [11, 17, 39], $NiCl_2$ [39], CoF_3 [17], CdF_2 [19], HgF_2 [40], CuS [10, 18, 23], Ag_2S [41], NiS [42].

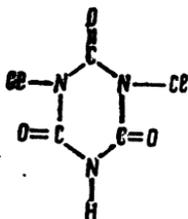
Кроме этого, предложено использовать также роданиды серебра и меди [43], ацетаты меди и ртути [44], сульфаты меди [45] и ряд других малорастворимых солей. Электрохимическая реакция разряда солевых электродов в принципе весьма проста и в общем виде выражается уравнением



где M^{m+} — катион металла, а X^- — анион. Для двухзарядных катионов возможно ступенчатое восстановление. В этом случае разрядная кривая имеет две площадки, соответствующие разряду до одновалентного состояния и до металла, как это наблюдается при разряде электродов из $CuCl_2$ [33] и AgF_2 [36]. Реакция разряда электродов из солей металлов, как правило, обратима при наличии в электролите соответствующих анионов, поэтому положительные электроды из солей цветных и тяжелых металлов могут быть использованы для создания вторичных источников тока. Недостатки электродов из малорастворимых солей будут рассмотрены в разделе 6; они, прежде всего, связаны с растворимостью соли в электролите, что приводит к саморазряду источника тока. Этот эффект частично уменьшается применением диафрагм, которые, однако, повышают внутреннее сопротивление источника тока, а также подбором электролита с меньшей растворимостью в нем соли.

Для использования в качестве активного компонента положительного электрода в источниках тока с органическими электролитами несомненный интерес представляет элементарная сера, преимуществом которой является низкий эквивалентный вес, малая растворимость в большинстве растворителей и низкая стоимость исходного продукта. В связи с этим были сделаны попытки использовать серу в источниках тока [41, 46—48], однако при этом возникают трудности, связанные с образованием в растворе полисульфидов.

Следующей группой веществ, предложенной в качестве активных компонентов положительного электрода, являются



органические вещества, способные восстанавливаться. Для этой цели предложено использовать *m*-динитробензол [13] и дихлоризоциануровую кислоту [49] (см. структурную формулу).

Она восстанавливается с присоединением четырех электронов, поэтому это вещество обладает низким эквивалентным весом и может быть использовано в паре с литием для создания источника тока с высокой удельной энергией. В качестве электроактивного материала для положительных электродов можно также использовать металлоорганические соединения, например, диалкил- и диарилбериллиевые соединения [50]. Таким образом, для создания положительного электрода в источниках тока можно использовать органические вещества разных классов, однако, при этом следует учитывать эквивалентный вес вещества. Наибольший выигрыш в энергии дают двухатомные молекулы, восстанавливающиеся с присоединением нескольких электронов. Большинство органических веществ, кроме окислительно-восстановительных систем, восстанавливается необратимо. Поэтому они могут использоваться лишь в первичных источниках тока.

В качестве обратимых органических окислителей предложено использовать электроактивные полимеры [51], обладающие окислительно-восстановительными свойствами. С этой целью можно использовать большой набор полимерных материалов, таких как полихиноны и нитрогуанидины. В [51] указывается на их низкий эквивалентный вес, что дает выигрыш в удельной энергии. Для этой цели пригодны и другие полимеры: дисульфиды, тиохиноны, сульфоксиды, оксазо-, азокси- и гидроксилламины. Проводимость полимеров обеспечивается добавками электропроводных материалов, например, углерода или металлов. Предложения по использованию полимеров в источниках тока с высокой удельной энергией пока ограничиваются цитированным выше патентом и в настоящее время отсутствуют сведения о практической разработке таких источников тока. Тем не менее, разработка полимерного электрода для вторичного источника тока может оказаться перспективной вследствие возможности создания полимеров с желаемыми свойствами.

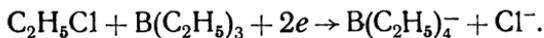
Кроме перечисленных выше материалов, для источника тока с органическим электролитом предложено использовать также галогениды вольфрама, хрома, молибдена и тантала, а также композиции этих металлов с углеродом [52]. В этом патенте указывается, что наиболее удачным материалом для положительного электрода являются соединения вольфрама.

Перечисленные материалы положительного электрода являются практически нерастворимыми в электролите. Однако, для источников тока с органическими растворителями был предложен ряд растворимых деполяризаторов, причем исторически они были предложены для использования в паре со щелочным металлом даже раньше, чем перечисленные выше нерастворимые материалы. В [1] в качестве деполяризаторов

предложено использовать растворенные в электролите галогены, комплексные соли металлов и двуокись серы. Применение в качестве деполяризатора двуокиси серы, растворенной в органическом растворителе (например, диметилсульфите) [53—55], представляет несомненный практический интерес, причем отмечается, что система Li, Hg/LiClO₄, диметилсульфит/SO₂, Ni является обратимой [53]. Кроме SO₂, в качестве деполяризаторов предложены другие газы, растворенные в органическом электролите, а именно, NH₃, CO₂, H₂S, HF и фосген [25]. В качестве органических растворителей в этом случае предлагаются бутиролактон, пропиленкарбонат и диметилсульфоксид.

Из галогенов кроме хлора в качестве электроактивного положительного материала предложены также бром [56] и йод [57]. Для устранения химической реакции галогена с литием анодное и катодное пространства разделяются полупроницаемой мембраной.

В качестве растворимых материалов для положительного электрода предложено также использовать смеси веществ из окислителя и так называемого акцептора [58]. С этой целью оба компонента растворяются в электролите и реагируют друг с другом на катоде с присоединением электронов. Типичной комбинацией такого типа является этилхлорид в качестве окислителя и триэтилборан в качестве акцептора. Катодная реакция происходит следующим путем:



Кроме этой пары в [58] предложено большое число других комбинаций окислителей и акцепторов.

Растворимые в электролите вещества в качестве деполяризаторов обладают некоторыми преимуществами перед рассмотренными выше нерастворимыми соединениями. Методика приготовления источника тока с растворимым компонентом положительного электрода значительно проще и не требует разработки сложной технологии изготовления электрода. Кроме того, скорость электрохимического восстановления растворенных веществ, как правило, значительно больше, чем реакций в твердой фазе. При этом не возникает проблем, связанных с электрокристаллизацией металлов и изменением объема электрода, так что растворимые деполяризаторы удобно использовать во вторичных источниках тока. Однако, необходимость надежного разделения анодного и катодного пространств сильно снижает практическую ценность растворимых деполяризаторов. Применение с этой целью ионообменных мембран в органических растворителях настолько повышает внутреннее сопротивление источника тока, что эффект больших разрядных токов положительного электрода в значительной мере теряется. В настоящее время в литерату-

ре нет сообщений о практической разработке источников тока с растворимым деполяризатором положительного электрода.

Приведенное перечисление систем, предложенных для создания источника тока с органическими растворителями, показывает, что в качестве отрицательного электрода несомненными преимуществами обладает литиевый. Что касается положительного электрода, то для этой цели может использоваться, в принципе, любое из большого числа веществ, способных восстанавливаться. Американский обозреватель Лавуэ [59] в связи с этим справедливо отмечает, что случайный наблюдатель не сразу заметит, что имеются комбинации элементов и соединений, которые еще не были испытаны для создания источника тока. Это не вызывает удивления, поскольку, как уже отмечалось во введении, использование неводных растворителей позволяет применить, в принципе, любую систему окислитель—восстановитель для создания источников тока, ибо всегда можно подобрать растворитель, совместимый с электродными материалами.

Однако, несмотря на большое число веществ, предложенных для использования в качестве положительного электрода, именно создание положительного электрода тормозит развитие источников тока с литиевым отрицательным электродом. Недостатки катодов, связанные с малыми разрядными токами, относительно большим эквивалентным весом, значительной поляризацией и ускоренным саморазрядом, в большой степени компенсируют выигрыш энергии от использования литиевого электрода. Тем не менее, результаты работ последних лет показывают жизнеспособность источников тока с литиевым электродом на основе органического электролита. В последующих разделах будут подробно рассмотрены отдельные вопросы создания источников тока с высокой удельной энергией и будут приведены характеристики элементов и аккумуляторов, находящихся в настоящее время на разных стадиях разработки.

Третьим компонентом источника тока является электролит. В случае систем, перечисленных в табл. 1, ни электролит, ни тем более растворитель не принимают участия в электродных реакциях и, следовательно, для создания по крайней мере первичных источников тока могут, в принципе, использоваться любые электролиты. В научной и патентной литературе приведено значительное количество растворителей и электролитов, пригодных для создания источников тока с литиевым электродом. Они будут рассмотрены в двух последующих главах. Здесь же нужно отметить, что электролиты на основе органических растворителей значительно отличаются по своим свойствам от водных растворов кислот и щелочей, применяемых в обычных химических

источниках тока. Самым основным отличием органических растворителей от воды является их меньшая растворяющая способность. Поэтому концентрация электролитов на основе органических растворителей оказывается меньше концентрации водных растворов, применяющихся в источниках тока. Отчасти этим фактором, а также меньшей ионизирующей способностью объясняется пониженная электропроводность электролитов в большинстве органических растворителей.

Растворитель, естественно, не оказывает влияния на характер электрохимической реакции, если он непосредственно не принимает участия в электродном процессе. Тем не менее, он заметно влияет на скорость электродной реакции и, следовательно, будет оказывать влияние на мощность источника тока не только за счет омического сопротивления электролита, но и благодаря влиянию на скорость электрохимических реакций. Поэтому выбор растворителя и электролита для источника тока является далеко не простой задачей, если к тому же учитывать и такое весьма важное требование, как минимальный саморазряд.

В последующих разделах более подробно рассматриваются как отдельные составляющие источников тока на основе органических растворителей, так и характеристики элементов, созданных к настоящему времени.

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Органические растворители, пригодные для использования в химических источниках тока рассматриваемого типа, должны отвечать следующим требованиям. Во-первых, растворитель должен быть совместим с материалами электродов, и, прежде всего, с металлическим литием, который является сильным восстановителем и более или менее энергично взаимодействует с веществами, имеющими подвижные атомы водорода. Во-вторых, растворитель должен обладать достаточными ионизирующими свойствами, так чтобы раствор электролита имел приемлемую электропроводность. Эти два условия применимости растворителя являются очевидными, поскольку они обусловлены принципиальной возможностью изготовления источника тока.

Однако, кроме этих основных условий, к растворителям предъявляются еще и дополнительные требования, которые также имеют большое значение. Прежде всего, растворитель должен обеспечивать протекание электродных реакций достаточно большой скоростью. Вопрос о влиянии природы растворителя на скорость электрохимических реакций в настоящее время только начинает разрабатываться и находится в стадии накопления экспериментальных фактов. Ряд

данных, иллюстрирующих влияние растворителей на ток обмена литиевого электрода, будет приведен в разделе 5. Физические свойства растворителя также в значительной степени определяют его практическую ценность. Растворитель должен иметь достаточно широкий температурный интервал жидкого состояния, так чтобы его температура кипения была бы по крайней мере не ниже 50° , а температура замерзания — по возможности ниже, чтобы растворитель не ограничивал нижний температурный предел применимости источника тока, как это обычно имеет место с водными электролитами. Кроме того, желательно, чтобы вязкость растворителя была достаточно низкой, поскольку электропроводность и диффузионные процессы в значительной мере зависят от вязкости.

По своим химическим свойствам растворитель должен быть не только достаточно стойким к действию сильных окислителей и восстановителей, что вытекает из условия совместности его с материалами электродов, но он должен обладать и достаточно большой сольватирующей способностью, чтобы обеспечить значительную растворимость неорганических солей. Весьма желательным свойством растворителя является малая гигроскопичность, так как это значительно упрощает методику работы с ним. Также большое значение, иногда решающее, имеет простота очистки растворителя от активных примесей: воды, органических кислот и т. д.

Поскольку, как указывалось в предыдущем разделе, растворитель не принимает участия в электродных реакциях, то для данной электрохимической системы может использоваться любой растворитель, удовлетворяющий перечисленным выше требованиям. При подборе растворителей, пригодных для практического использования в химических источниках тока, была проведена проверка большого количества органических веществ, в общей сложности несколько сотен, и было установлено, что, по крайней мере, несколько десятков растворителей могут быть, в принципе, использованы для этой цели, т. е. они удовлетворяют условию совместности с материалами электродов [60]. Однако, дополнительные условия ограничивают круг растворителей, пригодных для практического применения. Кроме того, следует учитывать, что для решения вопроса о практической пригодности того или иного растворителя требуются длительные и трудоемкие испытания.

Перечислим вначале, по возможности, большинство растворителей, предложенных для использования в источниках тока с литиевым электродом. Наиболее часто используемыми растворителями для этой цели являются, прежде всего, циклические эфиры неорганических и органических кислот, такие как пропиленкарбонат [11, 12, 14, 15, 37, 39, 47, 50, 60,

61], 4-бутиролактон [11, 12, 14, 15, 47] и этиленкарбонат [12, 62]. Далее предложено использовать эфиры органических кислот, такие как этиловый эфир [63], метилформиат [22, 38, 43, 49], метилацетат [20], эфиры более сложного состава [32], а также эфиры галоидозамещенных органических кислот [28, 32] и, в частности, метилхлоркарбонат [29, 64]. Затем используются амины первичные, вторичные и третичные [30, 31] и, особенно, изопропиламин [10, 16], а также этилендиамин [65], несмотря на то, что в их молекулах имеется подвижный атом водорода. Из гетероциклических соединений наиболее популярным растворителем является тетрагидрофуран [18, 32, 24, 50], но предложено также использовать тетрагидропиран [18], окситетрагидрофуран, пиридин [57]. Испытывались также диметоксиэтан и диметоксиметан [23] и некоторые другие производные такого типа. Кроме этого, предложено использовать диметилсульфоксид [11, 12, 24, 47], уксусный ангидрид [17], диметилсульфит [44, 45, 66], N-нитрозодвухзамещенные амины [43] и некоторые производные от перечисленных выше веществ.

Пока проблематичным считается использование для источников тока со щелочными металлами таких известных в физической химии растворителей, как диметилформамид и ацетонитрил. Хотя существуют заявки с предложением использовать с литиевым анодом как диметилформамид [25, 47], так и ацетонитрил [43, 47], тем не менее имеются указания на разложение этих растворителей при контакте с металлическим литием [11]. Однако, в работе [67] хотя и подтверждается факт растворения лития в ацетонитриле, но указывается на его стабильность в диметилформамиде. Во всяком случае, в разработанных в настоящее время макетах источников тока с литиевым анодом ни ацетонитрил, ни диметилформамид не используются, но мы включаем эти растворители в настоящий обзор для полноты картины, тем более, что физико-химические свойства растворов электролитов в них достаточно подробно исследованы.

Как следует из приведенного перечня, довольно широкий круг органических веществ может найти применение в химических источниках тока в качестве растворителей. Это циклические и простые эфиры неорганических и органических кислот, гетероциклические соединения, ангидриды, нитрилы и N-замещенные амиды кислот и даже представители аминов, которые содержат водород, способный, в принципе, замещаться литием. Такое разнообразие растворителей служит предпосылкой для поисков новых растворителей, пригодных для использования в источниках тока, так что число их со временем будет, очевидно, возрастать.

Кроме индивидуальных веществ, в качестве растворителей предложено также использовать смеси различных ве-

ществ. Идея использования смешанных растворителей достаточно проста, а именно, отдельные недостатки индивидуальных растворителей компенсируются в смеси достоинствами другого компонента. Например, добавка к пропиленкарбонату — растворителю с высокой диэлектрической постоянной, но имеющему значительную вязкость — растворителя с меньшей диэлектрической постоянной, но и с малой вязкостью, например диэтилового эфира, приводит к возрастанию электропроводности раствора [12]. Аналогичным образом, добавка к растворителю другого вещества с более высокой диэлектрической постоянной также приводит к возрастанию электропроводности. Следует, однако, подчеркнуть, что эти элементарные предпосылки для приготовления смеси далеко не исчерпывают всех возможностей смешанного растворителя по сравнению с индивидуальными веществами. Такие явления, как избирательная сольватация ионов, разрушение структуры основного растворителя могут оказывать сильное влияние на скорость электродных реакций и на электропроводность растворов. Поэтому всегда нужно иметь в виду, что в смешанном растворителе не только физико-химические свойства электролита отличаются от растворов в индивидуальных веществах, но что и скорость электродных реакций в смеси может заметно меняться.

В качестве смешанных растворителей было предложено использовать смеси тетрагидрофурана с пропиленкарбонатом и диметилсульфоксидом [24], с низшими алифатическими спиртами (до 50% по объему) [68], с 1,2-диметоксиэтаном [64] и 1,2-диметилформалем (30%) или 1,1-диметилформалем (46%) [69]. Затем, к пропиленкарбонату предложено добавлять этиленкарбонат [43, 47], нитроэтилен [34], ацетонитрил и метил- или бутилформиат [47]. Эти вещества рекомендуется добавлять также к γ -бутиролактону, диметилформамиду и диметилсульфоксиду [47]. Существует также более общая заявка [33], в которой в качестве растворителя для источника тока предлагается использовать смеси пентациклических эфиров (этилен- и пропилен-карбоната, γ -бутиролактона и т. д.) с представителями нитропарафинов, алифатических или циклических эфиров, циклических кетонов и алифатических нитрилов. По причинам, которые указывались выше, далеко не всегда можно легко объяснить преимущества смешанного растворителя по сравнению с индивидуальными компонентами. В литературе имеется чрезвычайно мало данных не только по физико-химическим свойствам растворов электролитов в смешанных растворителях, но даже и по физическим свойствам самих смесей. Поэтому кроме тех простых соображений, о которых говорилось выше, работа по подбору смешанных растворителей, в основном, носит эмпирический характер.

Несмотря на большое число предложенных веществ, в реальных разработках источников тока используется лишь небольшое число растворителей. В работах американских исследователей для создания источников тока с литиевым электродом используются чаще всего циклические эфиры — пропиленкарбонат и γ -бутиролактон. Эти растворители имеют относительно высокую диэлектрическую постоянную,

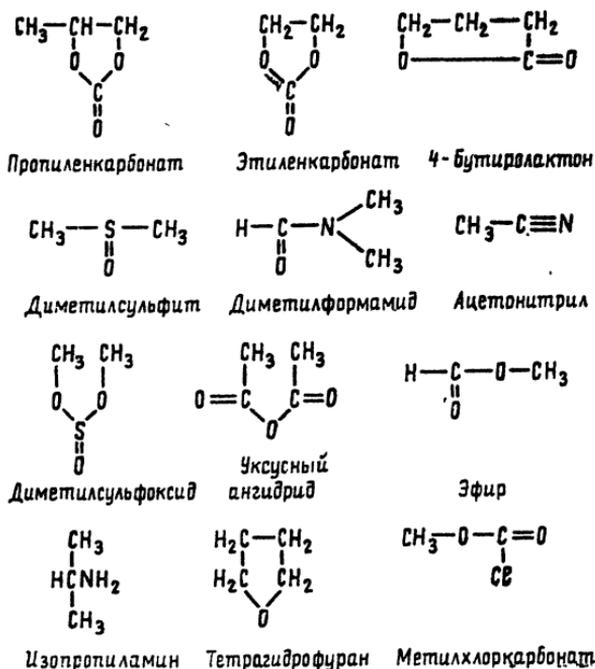


Рис. 1. Структурные формулы растворителей

но недостатком их является высокая вязкость. В работах французских исследователей, наоборот, используются растворители с низкой диэлектрической постоянной, но и с малой вязкостью. Такие растворители лучше себя ведут при низких температурах. Недостатком растворителей типа изопропиламин и метилхлоркарбонат является их меньшая химическая устойчивость, что затрудняет их использование во вторичных источниках тока. В табл. 2 приведены физические константы растворителей, которые наиболее часто используются для разработки источников тока, а также в связанных с этой проблемой научных исследованиях. На рис. 1 приведены структурные формулы этих растворителей. В целом органические растворители имеют меньшую диэлектрическую

Физические свойства растворителей

Растворитель	Диэлектрическая постоянная, 25°	Вязкость, 25° сПз	Плотность, г/см ³	Температура кипения при 1 атм., °С	Температура замерзания, °С
Пропиленкарбонат	66,1 [70]	2,530 [12]	1,198 [12]	241,70 [12]	-49,2 [12]
Этиленкарбонат	89,6 ¹ [11]	1,850 ¹ [72]	1,3208 [71]	238 [71]	36,7 [73]
4-Бутиролактон	39,1 [12]	1,751 [12]	1,1254 [12]	204 [74]	-43,5 [74]
Диметилсульфоксид	46,7 [75]	2,003 [76]	1,0946 [77]	189 [79]	18,55 [78]
Диметилформамид	37 [80]	0,796 [81]	0,9445 [82]	153 [82]	-61 [82]
Ацетонитрил	38 [83]	0,345 [83]	0,783 [12]	81,7 [84]	-42 [83]
Диметилсульфит	22,5 ³ [66]	0,7715 ⁴ [66]	1,2073 ² [66]	126 [66]	-141 [66]
Уксусный ангидрид	21 [85]	0,971 ⁵ [86]	1,0747 [85]	140,0 [86]	-73,1 [86]
Метилформат	8,5 ⁶ [86]	0,328 [86]	0,9742 ⁸ [86]	31,5 [86]	-99 [86]
Изопропиламин	4,9 [10]		0,694 ⁷ [87]	34 [87]	-101,2 [87]
Тетрагидрофуран	7,39 [88]	0,461 [88]	0,880 [88]	64 [89]	-65 [89]
H ₂ O	78,30	0,8903	0,9971	100	0

¹ при 40°
² при 24°
³ при 15,0°
⁴ при 22,5°

⁵ при 30°
⁶ при 15,0°
⁷ при 20°

постоянную, чем вода, часто большую вязкость и гораздо больший интервал температур жидкого состояния.

Методика работы с органическими растворителями изложена в ряде обзоров и монографий [86, 90—97].

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

3.1. Растворимость солей в органических растворителях

Электролит, пригодный для использования в химических источниках тока, должен, прежде всего, обладать высокой электропроводностью. В противном случае мощность источника тока будет ограничена его внутренним сопротивлением. Кроме требования высокой электропроводности, раствор электролита должен содержать ионы, участвующие в электрохимическом процессе, для обеспечения обратимой работы электродов. Однако, это условие выполнить не всегда возможно, так как, например, фториды и хлориды щелочных металлов растворимы часто слишком мало. В пропиленкарбонате растворимость LiF составляет $5,5 \cdot 10^{-5}$, а LiCl — $5,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л [12]*.

Из солей щелочных металлов в растворителях типа пропиленкарбоната наибольшей растворимостью обладают перхлораты. Из галогенидов хорошо растворимы соли четвертичных аммониевых оснований, причем в органических растворителях, в отличие от воды, растворимость тетраалкиламмониевых солей увеличивается с возрастанием длины углеводородной цепи [98]. В литературе мало данных о растворимости неорганических солей в апротонных растворителях, но по имеющимся результатам можно составить некоторые общие представления о закономерностях растворимости.

Кемпа и Лей [99] и Пистойя и сотр. [62] определили растворимость ряда солей в этиленкарбонате; их результаты представлены в табл. 3. Оказалось, что в этом растворителе практически нерастворимы соли серебра: AgNO_3 , AgClO_4 и AgCl . Хорошо растворимы SnCl_4 , TiCl_4 , а также, по данным [73], ZnBr_2 и ZnJ_2 , однако эти соли являются слабыми электролитами.

В диметилсульфоксиде, диметилформамиде и ацетонитриле растворимость неорганических солей, в общем, выше, чем в циклических эфирах. Результаты работы по определению растворимости суммированы в табл. 4. Следует отметить, что

* Следует отметить, что приведенные в [13, 15, 60] электропроводности растворов LiCl в пропиленкарбонате концентрации 1 моль/л или даже 10 г/100 мл, являются ошибочными. Растворимость LiCl в этом растворителе значительно меньше.

Таблица 3

Растворимость некоторых неорганических соединений
в этиленкарбонате при 25°

Соль	Растворимость	
	г/100 г раствора	г/100 г растворителя
LiCl	0,72	0,74
KCl	0,02	0,02
RbCl	0,007	0,007
FeCl ₃	40,1	66,9
CoCl ₂	3,13	3,22
NiCl ₂	0,015	0,015
CuCl ₂	0,67	0,68
HgCl ₂	22,37	28,76
KPF ₆	17,0	—
KCNS	27,1	—
LiClO ₄	26,1	—

Таблица 4

Растворимость неорганических солей в диметилсульфоксиде,
диметилформамиде и ацетонитриле при 25°

Соль	Растворитель		
	диметилсульфоксид	диметилформамид	ацетонитрил
LiF	0,019 М [92]	—	—
LiCl	2,59 М [100]	1,54 Мл [102]	0,026 М [103]
LiJ	2,8 Мл [101]	—	7,37 М [103]
NaCl	0,08 Мл [101]	0,007 Мл	3·10 ⁻⁵ М [103]
NaJ	1,0 Мл [101]	0,42 Мл [102] (18°)	1,26 М [103]
LiClO ₄	2,7 Мл [101]	7,05 Мл [94]	—
KCl	0,0280 М [67]	0,0027 Мл [102]	2,5·10 ⁻⁴ М [103]
KJ	2,5 Мл [101]	2,5 Мл [102] (18°)	0,1 М [103]
KClO ₄	2,5 Мл [101]	—	—
NaClO ₄	1,8 Мл [101]	—	—
NH ₄ ClO ₄	0,1 М [92]	—	—
NH ₄ SCN	3,9 М [92]	2,0 Мл [94]	—
AlCl ₃	0,05 Мл (разл.) [92]	Разлагается	—
KPF ₆	2,50 М [92]	—	—
KNO ₃	1,0 Мл (разл.) [101]	—	—
KSCN	20—17,0 М [92]	1,87 Мл [94]	—
AgNO ₃	7,7 М [92]	—	—
BaCl ₂	0,287 Мл [92]	—	—
CaCl ₂	—	0,55 Мл [102]	—
CdCl ₂	1,1 М [92]	0,048 Мл [102]	—
CuCl ₂	1,23 Мл [92]	1,27 Мл [102]	—
CuF ₂	0,0049 М [92]	—	—
MgCl ₂	0,143 Мл [92]	1,3 Мл [102]	—
NiF ₂	Нерастворим [92]	—	—
NiCl ₂	Растворим	—	—
NaBr	—	—	6,3·10 ⁻³ Мл [104]
KBr	—	—	4,6·10 ⁻³ Мл [104]

данные по растворимости солей, полученные разными авторами, нередко сильно различаются. Так, например, приведенные в обзоре [92] данные по растворимости CaCl_2 в диметилсульфоксиде, по данным разных авторов, изменяются от «нерастворимой» до 4,87 М. Также различаются данные по растворимости солей в диметилформамиде, приведенные в работах [94, 102, 105, 106]. Это объясняется, очевидно, тем обстоятельством, что растворимость неорганических солей в сильной степени зависит от чистоты растворителя и соли, и, в первую очередь, от степени обезвоживания соли. В работе Андрищенко и сотр. [105] указывается на зависимость растворимости соли от степени ее чистоты (обезвоживания). Поэтому наиболее достоверными следует считать данные тех работ, в которых приводится методика очистки растворителя и солей и указывается содержание воды в обоих компонентах. С этой точки зрения данные по растворимости солей в диметилформамиде наиболее корректно получены в работе [102].

Несмотря на ограниченность данных по растворимости солей в органических растворителях, можно все-таки представить некоторые общие закономерности. Во-первых, как уже отмечалось, растворимость солей в органических растворителях, как правило, значительно меньше, чем в воде. Наилучшей растворимостью из солей щелочных и щелочно-земельных металлов обладают перхлораты, нитраты и роданиды. Растворимость галогенидов возрастает в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Для галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов растворимость с изменением радиуса катиона меняется чаще всего так же, как в воде, т. е. уменьшается при переходе от лития к калию и далее возрастает для рубидия и цезия. Однако, особенности сольватации ионов в органических растворителях могут сильно изменять соотношения растворимости солей. Так, например, ион Li^+ сольватирован в диметилформамиде сильнее, чем Na^+ и K^+ . Поэтому растворимость LiCl в этом растворителе почти такая же, как в воде, тогда как растворимость NaCl и KCl намного ниже, чем в воде [102].

Практически нерастворимы в органических растворителях гидроксиды, окислы, сульфаты, фосфаты и другие соли многозарядных анионов и катионов. Наблюдающиеся в ряде случаев аномалии, связанные с высокой растворимостью солей многозарядных ионов, происходят с образованием неэлектропроводных растворов, т. е. в этом случае растворение идет без диссоциации солей [99].

Ограниченная растворимость неорганических солей в органических растворителях затрудняет использование такого рода солей в источниках тока. Поэтому были проведены исследования с целью повышения растворимости. В ряде

патентов и научно-технических отчетах [13, 15, 23, 28, 107] для повышения растворимости соли в органических растворителях предлагается использовать метод комплексообразования. Так, например, в патенте [28] для повышения растворимости LiCl предлагается добавлять в раствор галогениды элементов III или V групп Периодической системы (Al, B, P, Sb). При этом образуются комплексные соли типа LiAlCl_4 , которые обладают хорошей растворимостью и дают растворы с высокой электропроводностью. Аналогичным образом образуются комплексные соли с LiF, для чего используются BF_3 [23] или пятифтористый фосфор [13]. Растворы с солями LiBF_4 и LiPF_6 , а также с KPF_6 находят практическое применение в источниках тока с органическими растворителями.

3.2. Электропроводность растворов электролитов в органических растворителях

Электропроводность является важным качеством электролита, использующегося в химическом источнике тока. В общем случае она зависит от природы ионов и физических свойств растворителя, таких как диэлектрическая постоянная и вязкость. Электропроводность раствора электролита обычно возрастает при увеличении диэлектрической постоянной растворителя и с уменьшением вязкости. Однако, из этого правила бывают исключения, примеры которых будут приведены ниже.

В работах по изучению электропроводности результаты обычно приводятся в виде графиков зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации и таблиц, содержащих числовые параметры уравнения Фуосса—Онзагера. Однако для практического использования необходимы значения удельной электропроводности. Поэтому в дальнейшем экспериментальные данные будут представлены не только значениями параметров уравнения Фуосса—Онзагера, но там, где это возможно, значениями удельных электропроводностей при различных концентрациях.

Электропроводность растворов галогенидов и перхлоратов щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований в пропиленкарбонате исследовалась в ряде работ [109—113] и было установлено, что перхлораты щелочных металлов являются в этом растворителе «сильными» электролитами, тогда как в растворах галогенидов и трифторацетатов имеет место ассоциация ионов. Результаты измерения электропроводности ряда растворов в пропиленкарбонате в области достаточных разбавлений суммированы в табл. 5, в которой приведены параметры уравнения Фуосса—Онзагера. В случае растворов LiCl и LiBr константы ассоциации равны 557 и 19

Эквивалентная электропроводность растворов в пропиленкарбонате при 25°

LiCl		LiBr		LiClO ₄		(C ₃ H ₅) ₄ NCIO ₄	
<i>c</i> ·10 ³ , М	Λ	<i>c</i> ·10 ³ , М	Λ	<i>c</i> ·10 ³ , М	Λ	<i>c</i> ·10 ³ , М	Λ
0,888	19,899	0,558	26,276	2,011	24,649	1,503	26,967
2,961	14,4195	0,837	25,995	4,030	24,076	1,878	26,819
4,440	12,914	1,674	25,285	6,006	23,610	2,505	26,623
5,920	11,559	2,182	24,945	8,010	23,210	3,757	26,308
7,401	10,654	3,131	24,346	10,00	22,901	5,010	26,056
8,881	9,944	5,540	23,097	20,03	20,601	7,515	25,606
11,84	8,840	9,004	21,866	28,01	20,910		
17,76	7,574	12,005	20,980				
		14,01	20,340				
		17,96	19,462				

соответственно [112]. В этом случае ассоциация уменьшается с ростом радиуса аниона, что часто наблюдается на практике. В отличие от галоидных солей, LiClO₄ в этом растворителе полностью диссоциирован.

В табл. 6 приведены значения предельных эквивалентных электропроводностей в ряде других растворителей. Наибольшей проводимостью обладают растворы электролитов в аце-

Таблица 6

Предельная эквивалентная электропроводность в различных растворителях при 25° (см²·ом⁻¹·эkv⁻¹)

Электролит	Этиленкарбонат (40°С, [72])	Диметилсульфоксид	Диметилформамид	Ацетонитрил
LiClO ₄	32,85	—	77,4 [115]	183,25 [117]
NaClO ₄	38,84	38,3 [114]	82,2 [116]	192,40 [117]
KClO ₄	41,99	38,99 [85]	82,8 [116]	208,92 [117]
RbClO ₄	42,59	—	88,8 [115]	203,24 [117]
CsClO ₄	43,59	—	86,9 [115]	207,63 [117]
LiCl	—	35,3 [100]	—	—
NaCl	—	37,3 [100]	85,9 [115]	—
NaBr	—	38,0 [114]	83,4 [115]	—
KCl	—	—	85,9 [115]	—
KJ	—	38,2 [114]	83,1 [115]	186,2 [118]
KSCN	—	43,5 [114]	90,3 [116]	—

тонитриле, причем электропроводность многих солей в этом растворителе даже выше, чем в воде. В пропиленкарбонате, этиленкарбонате, диметилсульфоксиде и диметилформамиде проводимость значительно ниже, чем в водных растворах, что, прежде всего, объясняется повышенной вязкостью этих

растворителей, а также более низкой диэлектрической постоянной.

Перхлораты щелочных металлов в диметилсульфоксиде и в диметилформамиде полностью диссоциированы, что вытекает из анализа данных по электропроводности на основе уравнения Фуосса—Онзагера. В диметилформамиде наблюдается некоторая ассоциация LiCl и AgNO_3 [115]. При рассмотрении данных по электропроводности электролитов в различных растворителях, в частности приведенных в табл. 5 и 6, можно сделать вывод о том, что изменение электропроводности в ряду солей в основном сохраняется при переходе от одного растворителя к другому. Однако, в случае диметилформамида наблюдается небольшое исключение, а именно, в отличие от водных растворов, электропроводность солей с общим катионом уменьшается в ряду Cl^- , Br^- , I^- [115]. Это объясняется отсутствием сольватации анионов в этом растворителе. Однако, в концентрированных растворах порядок изменения электропроводности обращается, т. е. она уменьшается в ряду I^- , Br^- , Cl^- [102]. Такое различие объясняется тем, что в разбавленных растворах электролиты полностью диссоциированы, тогда как в концентрированных либо имеет место некоторая ассоциация ионов, которая, как уже отмечалось, возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса иона, либо в концентрированных растворах имеют место сильные взаимодействия ионов на близких расстояниях, которые возрастают с уменьшением радиуса иона [102].

В ацетонитриле предельные наклоны зависимостей Λ , $c^{1/2}$ для перхлоратов щелочных металлов значительно превышают теоретический наклон [117]. Тем не менее, анализ на основании уравнения Фуосса и Крауса показал наличие ионной ассоциации, которая возрастает с увеличением кристаллографического радиуса катиона. Поэтому уменьшение электропроводности при переходе от KClO_4 к RbClO_4 и CsClO_4 (табл. 6) объясняется усилением ионных взаимодействий [117]. Недавно вновь были проведены измерения электропроводности растворов NaClO_4 и KClO_4 в ацетонитриле [120] и было установлено, что первая соль диссоциирована полностью, а вторая — в гораздо большей степени, чем это предполагалось в работе [117]. На основании анализа данных по электропроводности авторы работы [119] пришли к заключению, что в достаточно разбавленных растворах NaI и KI в ацетонитриле не наблюдается ассоциации ионов. В случае концентрированных растворов NaI данные по электропроводности интерпретируются в предположении о наличии ассоциации ионов [121].

В диметилсульфите электропроводность была измерена для растворов трифторметансульфоната натрия ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$) в интервале концентраций 0,01—0,2 моль/кг и в интервале

температур 30—80° [66]. Оказалось, что этот электролит слабо ионизирован и в этой области концентраций дает проводимость примерно $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В эфирных растворителях вследствие малой диэлектрической постоянной диссоциация электролитов небольшая. Так, например, по данным [122], константа диссоциации тетрафенилборидов щелочных металлов при переходе от лития к цезию изменяется от $8 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т. е. основная часть соли существует в виде ионных пар. Особенностью растворителей с низкой диэлектрической постоянной является сильная зависимость степени диссоциации соли от природы ионов и растворителя. Это обусловлено влиянием сольватации ионов на образование ионных пар. Так, в тетрагидрофуране тетрафенилбориды лития и натрия образуют ионные пары в виде ионов, разделенных молекулой растворителя [122—124], тогда как в аналогичном по своим физическим свойствам 2-метилтетрагидрофуране ионные пары образуются путем контакта ионов [123]. В эфирных растворителях для получения растворов, достаточно проводящих, рекомендуется использовать кислоты Льюиса, например BF_3 и комплексные соли [10, 12, 15, 23, 28]. Например, в качестве электролита в тетрагидрофуране используют комплексную соль LiBF_4 [23].

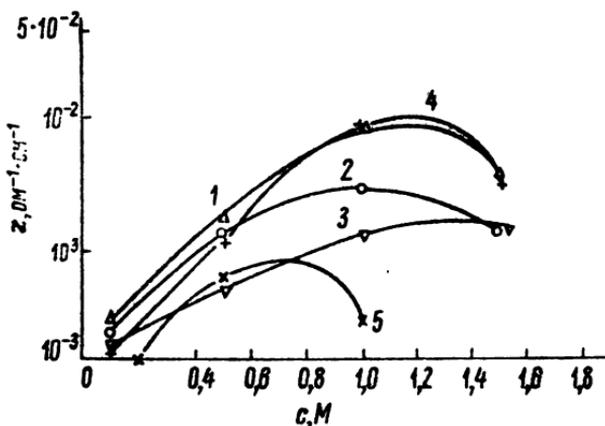


Рис. 2. Удельная электропроводность растворов различных солей в пропиленкарбонате:

1 — KCNS ; 2 — LiClO_4 ; 3 — NH_4CNS ; 4 — AlCl_3 ; 5 — LiBr

Приведенные результаты относились к достаточно разбавленным растворам электролитов. Однако, для практических применений необходимы данные по электропроводности концентрированных растворов. В последние годы в связи с разработкой источников тока с органическими растворителями в ряде работ были проведены измерения электропровод-

ности концентрированных растворов электролитов в ряде растворителей. На рис. 2 и 3 приведены зависимости удельной электропроводности от концентрации для ряда солей в нескольких растворителях [111]. Интересной особенностью

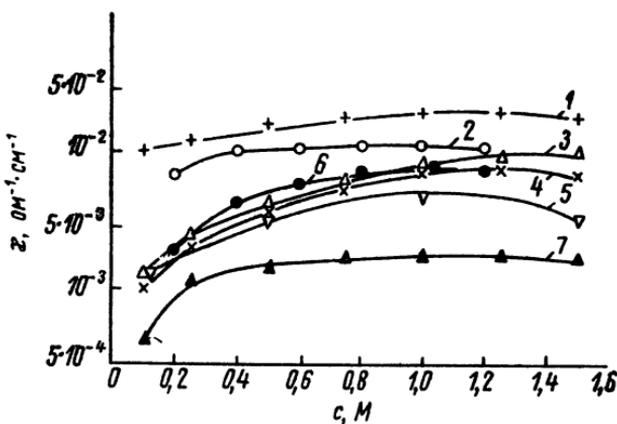


Рис. 3. Удельная электропроводность растворов LiClO_4 в органических растворителях:

- 1 — ацетонитриле; 2 — пропионитриле; 3 — нитрометане;
4 — 2-пентаноне; 5 — пропиленкарбонате; 6 — фурфуроле;
7 — циклогексаноне

этих кривых является максимум удельной электропроводности, который для большинства солей и растворителей имеет место при концентрации примерно 1 моль/л. Этот максимум можно, вероятно, объяснить образованием ионных пар в достаточно концентрированных растворах, или же, по Бодену [111], влиянием возрастания вязкости на подвижность ионов.

В табл. 7, 8 приведены данные по электропроводности концентрированных растворов разных электролитов в ряде органических растворителей. Как видно из табл. 7, 8, даже наиболее проводящие растворы в органических растворителях имеют электропроводность примерно на порядок ниже, чем водные растворы кислот и щелочей, которые применяются в источниках тока. Только растворы в ацетонитриле имеют примерно такую же электропроводность, как водные растворы. В пропиленкарбонате, который в настоящее время находит наибольшее применение для создания источников тока, растворы электролитов обладают проводимостью порядка $(1-5) \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В целом для солей величины удельной электропроводности изменяются в одинаковой последовательности, независимо от растворителя.

Более низкая электропроводность электролитов в органических растворителях по сравнению с водой обусловлена либо более низкой диэлектрической постоянной, либо высокой вязкостью, как это имеет место в случае пропиленкарбоната.

Таблица 7

Удельная электропроводность электролитов (по данным [13])

Электролит	Концентрация	Температура, °C	κ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
<i>Пропиленкарбонат</i>			
AlCl_3	5 г/100 мл	24	$3,53 \cdot 10^{-3}$
AlCl_3	15 г/100 мл	25	$7 \cdot 10^{-3}$
AlCl_3	0,6868 M	25	$9,2 \cdot 10^{-3}$
LiAlCl_4	10 г AlCl_3 /100 г ПК + насыщенный LiCl	25	$6,57 \cdot 10^{-3}$
LiAlCl_4	12 г/100 мл	25	$6,6 \cdot 10^{-3}$
NaPF_6	0,79 M	24	$6,03 \cdot 10^{-3}$
NaPF_6	0,86 M	24	$6,8 \cdot 10^{-3}$
KPF_6	10 г/100 мл		$3,12 \cdot 10^{-3}$
KPF_6	5 г/100 мл	24	$3,74 \cdot 10^{-3}$
KPF_6	1 M	25	$7,25 \cdot 10^{-3}$
LiBF_4	1 M	25	$4 \cdot 10^{-3}$
KCNS	20 г/100 мл	24	$6,02 \cdot 10^{-3}$
<i>4-Бутиролактон</i>			
NaPF_6	0,44 M		$1,11 \cdot 10^{-2}$
NaPF_6	1,14 M	24	$1,34 \cdot 10^{-2}$
LiBF_4	0,25 M	24	$3,40 \cdot 10^{-3}$
LiBF_4	1 M	25	$7,1 \cdot 10^{-3}$
LiBF_4	1 M	40	$8,3 \cdot 10^{-3}$
LiBF_4	1 M	60	$9,7 \cdot 10^{-3}$
LiClO_4	10 г/100 мл		$1,5 \cdot 10^{-2}$
LiClO_4	10 г/100 мл	24	$9,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	10 г/100 мл	24	$8,15 \cdot 10^{-3}$
KCNS	15 г/100 мл	24	$1,14 \cdot 10^{-2}$
AlCl_3	5 г/100 мл	24	$4,66 \cdot 10^{-3}$
<i>Метилформиат</i>			
LiClO_4	30 г/100 мл		$3,2 \cdot 10^{-2}$
<i>Диметилформамид</i>			
LiBr	1,88 M	25	$1,845 \cdot 10^{-2}$
LiClO_4	10 г/100 мл	24	$1,85 \cdot 10^{-2}$
LiClO_4	2,88 M	25	$2,086 \cdot 10^{-2}$
KPF_6	1 M	27	$2,37 \cdot 10^{-2}$
KPF_6	1,5 M		$2,48 \cdot 10^{-2}$
KPF_6	1 M	25	$2,5 \cdot 10^{-2}$
LiCl	1 M	25	$8,3 \cdot 10^{-3}$
NaBF_4	1 M	25	$1,0 \cdot 10^{-2}$
NaBF_4	1,01 M	27	$2,04 \cdot 10^{-2}$
NaBF_4	1,48 M	28	$2,27 \cdot 10^{-2}$
KJ	1 M	25	$2,2 \cdot 10^{-2}$
AlCl_3	5 г/100 мл	24	$4,55 \cdot 10^{-3}$
KCNS	20 г/100 мл	24	$2,08 \cdot 10^{-2}$

Электролит	Концентрация	Температура, °C	κ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
<i>Диметилсульфоксид</i>			
KCNS	4,308 M	25	$8,8 \cdot 10^{-3}$
<i>Ацетонитрил</i>			
KCNS	15 г/100 мл	24	$2,2 \cdot 10^{-2}$
AlCl ₃	5 г/100 мл	24	$2,28 \cdot 10^{-2}$
KPF ₆	5 г/100 мл	24	$1,79 \cdot 10^{-2}$
LiClO ₄	10 г/100 мл	24	$2,85 \cdot 10^{-2}$
LiCl	10 г/100 мл	24	$4,3 \cdot 10^{-4}$
<i>Нитрометан</i>			
AlCl ₃	2,2 M	25	$1,5 \cdot 10^{-2}$
LiAlCl ₄	3 M	25	$4,1 \cdot 10^{-2}$
LiAlCl ₄	1,5 M	25	$4,2 \cdot 10^{-2}$
LiAlCl ₄	10 г AlCl ₃ /100-г растворителя + насыщенный LiCl	25	$4,70 \cdot 10^{-2}$
LiAlCl ₄	3 M	50	$6,25 \cdot 10^{-2}$

Таблица 8

Удельная электропроводность 1 M раствора LiClO₄ в органических растворителях, по [111]

Растворитель	ϵ	η , спз	ϵ/η	κ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
Ацетонитрил	38,8	0,36	107,77	$3,6 \cdot 10^{-2}$
Пропионитрил	27,7	0,413	67,07	$1,57 \cdot 10^{-2}$
Нитрометан	39,4	0,619	63,65	$9,2 \cdot 10^{-2}$
2-Пентанон	22,0	0,47	46,81	$8,68 \cdot 10^{-2}$
Пропиленкарбонат	64,5	2,201	29,30	$7,30 \cdot 10^{-2}$
Фурфурол	41,9	1,490	28,12	$9,1 \cdot 10^{-2}$
Эпихлоргидрин	22,9	1,031	22,21	$3,73 \cdot 10^{-2}$
Циклогексанон	18,0	2,80	6,43	$3,23 \cdot 10^{-2}$

Боден [111] в связи с этим обращает внимание на симбатность изменения отношения ϵ/η с наблюдаемой электропроводностью. В табл. 8 приведены физические константы растворителей и значения электропроводности 1 M раствора LiClO₄. Как видно, с уменьшением отношения ϵ/η электропроводность понижается. Исключение составляет раствор в фурфуроле, что объясняется специфической сольватацией растворенного вещества [111].

На основании этих представлений можно ожидать, что в смешанном растворителе при возрастании диэлектрической постоянной или при уменьшении вязкости электропроводность растворов будет увеличиваться. Это действительно наблюдается на опыте. В смесях пропиленкарбоната с этиловым эфиром и этиленкарбонатом в растворах LiAlCl_4 и KPF_6 электропроводность возрастает за счет уменьшения вязкости или возрастания диэлектрической постоянной [12]. Несмотря на то, что смешанные растворители находят практическое использование в источниках тока [64], физико-химические свойства как самих смесей, так и растворов электролитов в них почти не исследовались.

3.3. Диффузия, вязкость и числа переноса ионов в растворах электролитов

Наряду с электропроводностью очевидный практический интерес представляют и другие физико-химические свойства растворов электролитов, использующихся в химических источниках, а именно, вязкость раствора, диффузия и числа переноса ионов.

Вязкость растворов неассоциированных электролитов определяется уравнением Джонса — Дола, которое показывает, что с увеличением концентрации вязкость раствора возрастает. Измерения вязкости растворов ряда электролитов были проведены в пропиленкарбонате [112] и в диметилформамиде [125]. В диметилсульфоксиде вязкость растворов LiCl быстро возрастает с концентрацией [78], что объясняется значительной сольватацией иона лития в этом растворителе, а также сильным межйонным взаимодействием. Таким образом, вязкость растворов электролитов в значительной мере зависит как от природы электролита, так и от растворителя.

В табл. 9 приведены значения вязкости некоторых растворов, представляющих интерес для практического использова-

Таблица 9

Вязкость и коэффициенты диффузии растворов электролитов в апротонных растворителях при 25°

Растворитель	Электролит	η , <i>с лэ</i>	$D \cdot 10^6$, <i>см²·сек⁻¹</i>
Пропиленкарбонат	1M LiClO_4	7,08	2,58
	0,7M LiCl + 1M AlCl_3	—	3,04
Диметилформамид	1M LiClO_4	1,89	7,29
	1M LiCl	—	5,87
Ацетонитрил	1M LiClO_4	0,66	17,1
Метилформиат	1M LiClO_4	—	16,8
	1,1M LiAsF_6	0,806	15,4

ния, по данным [126]. При сравнении значений вязкости растворов с вязкостью чистых растворителей (табл. 2) видно, что в случае 1 M LiClO₄ вязкость возрастает в 2—2,5 раза.

Другим важным свойством раствора электролита является диффузия ионов. Скорость диффузии в электрохимических процессах нередко определяет скорость собственно электродной реакции. В источниках тока именно процесс диффузии катодного вещества к аноду приводит к саморазряду. В табл. 9 приведены интегральные коэффициенты диффузии солей лития в четырех растворителях [126]. Эти величины коррелируют с вязкостью растворителя, так что произведения $D\eta_0$ отклоняются от средней величины не более, чем на $\pm 16\%$. Этот результат можно использовать для приблизительной оценки коэффициентов диффузии электролита в неводных растворителях, однако, при этом необходимо принимать во внимание возможность образования ионных пар. Так, в случае раствора LiCl в диметилформамиде значение D оказывается несколько ниже, чем для LiClO₄, что авторы [126] связывают с образованием ионных пар в растворе LiCl.

Доля тока, переносимая катионами и анионами в растворе электролита, выражается, как известно, числами переноса t [128, 129]. В растворе LiClO₄ в пропиленкарбонате по данным работы [113] при бесконечном разбавлении $t_{\text{ClO}_4^-} = 0,72$, а $t_{\text{Li}^+} = 0,28$. По данным Габано и сотр. [127] число переноса Li⁺ составляет 0,39. Несмотря на расхождение данных двух работ (в [127] число переноса Li⁺ вычислялось из гальваностатических кривых и, следовательно, определено менее точно), эти результаты показывают, что в растворе LiClO₄ в пропиленкарбонате большая часть тока переносится анионами. Аналогичный результат был получен и для раствора KPF₆ в пропиленкарбонате, в котором число переноса аниона PF₆⁻ составляет 0,89 [11]. Эти результаты являются естественными, поскольку в апротонных растворителях катионы сольватируются сильнее, чем анионы [131—133], что приводит к большей подвижности последних. С увеличением концентрации раствора число переноса аниона еще больше возрастает [113].

4. ЭЛЕКТРОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

4.1. Ряд напряжений металлов в органических растворителях

В монографии Латимера [134] приведены значения электродных потенциалов в водных растворах практически для всех металлов и для многих окислительно-восстановительных систем. При переходе к другому растворителю величина нор-

мального электродного потенциала изменяется, что обусловлено разностью свободных энергий сольватации потенциалопределяющего иона в обоих растворителях. Это обстоятельство, как известно, позволяет определить изменение энергии сольватации ионов по значениям э. д. с. цепей без переноса при переходе от одного растворителя к другому.

Построение ряда напряжений в каком-либо растворителе не вызывает принципиальных затруднений, если выбрать определенный электрод сравнения. Однако, при сравнении потенциалов электродов и рядов напряжений в разных растворителях возникают принципиальные трудности, так как при переходе от одного растворителя к другому изменяется стандартный потенциал как электрода сравнения, так и электродов из других металлов. В этой связи Плесков [135] указывал на неудачный выбор в качестве стандартного электрода для сравнения рядов напряжений в разных растворителях водородного электрода, поскольку активность ионов водорода сильно изменяется при переходе от воды к органическому растворителю. В качестве стандартного электрода для сравнения рядов напряжений в разных растворителях он предложил использовать рубидиевый электрод. Большой кристаллографический радиус и минимальный заряд иона Rb^+ приводит к минимальной сольватации иона. Поэтому его сольватация не должна значительно изменяться при переходе от воды к другим растворителям, и, следовательно, нормальные потенциалы рубидиевого электрода в разных растворителях не должны сильно различаться.

Прежде чем перейти к сравнению рядов напряжений металлов в разных растворителях, следует отметить еще одно существенное обстоятельство при сравнении потенциалов электрода в двух разных растворителях. Если произвести измерение разности потенциалов двух электродов из одного металла в двух растворителях, то наблюдаемая величина э. д. с. будет включать в себя скачок потенциала на границе раздела двух растворителей, т. е. межфазный потенциал. Величину межфазного потенциала не только нельзя вычислить теоретически, но, в отличие от диффузионного потенциала, ее нельзя и определить экспериментально, поскольку измеряемая в данном случае э. д. с. включает в себя разность нормальных электродных потенциалов и межфазный потенциал. Ниже мы рассмотрим некоторые попытки оценки последней величины.

При переходе от воды к другим растворителям наибольший интерес представляет вопрос — сохраняется ли ряд напряжений и насколько значительно меняется разность потенциалов между различными металлами? Систематические данные по измерению электродных потенциалов получены лишь для ограниченного числа растворителей, поэтому в большинстве

случаев невозможно составить последовательный ряд напряжений, как в водных растворах. Плесковым [136] были определены нормальные потенциалы ряда металлов в ацетонитриле и Штреловым [137] — в метаноле и ацетонитриле. Однако, более систематические данные были получены для ряда растворителей по определению потенциалов полуволн ($\phi_{1/2}$) при восстановлении ряда металлов на ртутном капельном электроде. В случае обратимого восстановления величина $\phi_{1/2}$ совпадает с нормальным электродным потенциалом, если активность металла в амальгаме равна единице. В табл. 10 приведены значения потенциалов полуволн щелочных и щелочно-земельных металлов в ряде растворителей, полученные в работе [138]. При переходе от воды к другим растворителям ряд напряжений в целом не сохраняется. Так, например,

Таблица 10

Потенциалы полуволн ионов щелочных и щелочно-земельных металлов в различных растворителях относительно водного насыщенного каломельного электрода

Ион	Растворитель					
	вода	ДМСО	ДМА	ДМФА	ПК	АН
Li ⁺	-2,33 (-0,20)*	-2,45 (-0,39)	-2,38 (-0,34)	-1,81 (-0,29)	-1,99 (-0,02)	-1,95 (+0,03)
Na ⁺	-2,12 (+0,01)	-2,07 (-0,01)	-2,06 (-0,02)	-1,53 (-0,01)	-1,96 (+0,01)	-1,85 (+0,13)
K ⁺	-2,14 (-0,01)	-2,11 (-0,05)	-2,08 (-0,04)	-1,55 (-0,03)	-1,84 (+0,13)	-1,96 (+0,02)
Rb ⁺	-2,13 (0,00)	-2,06 (0,00)	-2,04 (0,00)	-1,52 (0,00)	-1,97 (0,00)	-1,98 (0,00)
Cs ⁺	-2,09 (+0,04)	-2,03 (+0,03)	-2,03 (+0,01)	-1,53 (-0,01)	-1,97 (0,00)	-1,97 (+0,01)
Mg ²⁺	-2,20 (-0,07)	-2,28 (-0,22)	-2,30 (-0,26)	—	-1,72 (+0,25)	-1,84 (+0,14)
Ca ²⁺	-2,20 (-0,07)	-2,30 (-0,24)	-2,37 (-0,33)	-1,84 (-0,31)	-1,92 (+0,05)	-1,82 (+0,16)
Sr ²⁺	-2,11 (+0,02)	-2,10 (-0,04)	-2,23 (-0,19)	-1,64 (-0,12)	-1,83 (+0,14)	-1,76 (+0,22)
Ba ²⁺	-1,92 (+0,21)	-2,09 (-0,03)	-2,02 (+0,02)	-1,49 (+0,03)	-1,67 (+0,30)	-1,63 (+0,35)

* Потенциалы в скобках даны относительно рубидиевого электрода сравнения.
 Обозначения: ДМСО—диметилсульфоксид, ДМА—N,N'-диметилацетамид, ДМФА—диметилформамид, ПК—пропиленкарбонат; АН—ацетонитрил. В ДМФА потенциалы даны относительно ртутной лужи.

потенциал натрия в воде и пропиленкарбонате оказывается менее отрицательным, чем рубидия, тогда как в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде и диметилформамиде он оказывается более отрицательным. Приведенный в табл. 10 $\phi_{1/2}$ для лития в ацетонитриле оказывается несколько ниже нормального электродного потенциала лития в этом растворителе,

который был определен в работах [136, 137]. По данным этих работ потенциал лития в ацетонитриле оказывается наиболее отрицательным.

В случае щелочных и щелочно-земельных металлов изменения ряда напряжений при переходе от одного растворителя к другому не слишком велики. Однако, для других электродов, в особенности для таких как Ag/Ag^+ и Cu/Cu^+ , как было показано Плесковым [135], изменения потенциала при переходе от воды к другим растворителям могут быть очень значительными. Так, при переходе от воды к ацетонитрилу потенциалы электродов Ag/Ag^+ и Cu/Cu^+ сдвигаются в отрицательную сторону соответственно на 0,34 и 0,66 в [135]. Это может быть обусловлено образованием прочных сольватов (типа комплексов) ионов с растворителем. Также обращает на себя внимание приведенная в табл. 10 большая разность потенциалов Li/Li^+ и Rb/Rb^+ в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде и диметилформамиде. Как отмечалось в разделе 3, это обусловлено сильной сольватацией Li^+ в этих растворителях по сравнению с другими катионами щелочных металлов. Данные по $\phi_{1/2}$ для Li/Li^+ согласуются также с результатами работы [139].

Приведенные данные, таким образом, показывают, что при переходе от воды к другим растворителям ряд напряжений металлов сохраняется лишь приблизительно и положение данного металла в этом ряду может существенно изменяться, если сильно меняется сольватация ионов.

Определение межфазного потенциала представляет не только теоретический интерес, но имеет и очевидное практическое значение, поскольку это позволило бы непосредственно сравнивать потенциалы электродов в разных растворителях. Рассмотрим кратко некоторые работы по оценке величины межфазного потенциала.

Штрелов [137, 140] предположил, что потенциалы окислительно-восстановительных систем, состоящих из металлорганических соединений с крупными молекулами, как ферроцен — феррицений и кобальтоцен — кобальтоцений, не сильно изменяются при переходе от одного растворителя к другому вследствие малой сольватации ионов. Используя эти представления, Ярд* измерил разность потенциалов систем бипиридиновые комплексы $\text{Os}(2+)$ и $\text{Os}(3+)$ и Ag/Ag^+ в воде и ацетонитриле и получил величины, соответственно равные 0,225 и 0,269 в. Аналогичные измерения были проведены в работе [141] с системами ферроцен — феррицений и другими комплексами железа, а также с Ag/Ag^+ -электродом. Полученная величина межфазного потенциала вода — ацетонитрил составляла 0,25 в. Несмотря на удовлетворительное совпадение

* Цитируется по [141]

этой величины с более ранними определениями других авторов, следует отметить, что применимость системы ферроцен — феррицений в качестве универсального электрода сравнения в разных растворителях не является вполне очевидной [142, 143]. В частности, величины φ_0 и $\varphi_{1/2}$ для этой системы в зависимости от экспериментальных условий могут довольно сильно расходиться между собой [142]. Дюре [144] произвел оценку межфазных потенциалов на границе воды с ацетонитрилом, диметилсульфоксидом и тетрагидрофураном и наметил некоторые связи этих величин с макроскопическими диэлектрическими свойствами растворителя и соответствующими избыточными термодинамическими функциями. Согласно Паркеру и Александеру [132], величина межфазного потенциала гораздо больше на границе протонный — апротонный растворители, чем в случае двух растворителей, принадлежащих к одному типу веществ. Таким образом, оценки межфазного потенциала на границе вода — органический растворитель дают значения этой величины в несколько десятых вольта.

4.2. Электроды сравнения в органических растворителях

Как известно, потенциал исследуемого электрода и изменение его в процессе поляризации регистрируется по отношению к электроду сравнения. К электроду сравнения предъявляются следующие основные требования. Во-первых, потенциал электрода должен быть стабильным во времени и возвращаться к исходному значению после поляризации. Во-вторых, величина потенциала должна определяться уравнением Нернста. Кроме того, если в качестве электрода сравнения используется электрод второго рода, то твердая фаза должна обладать минимальной растворимостью и не образовывать растворимые комплексные соединения. Таким образом, в качестве электродов сравнения могут использоваться лишь обратимые системы, причем раствор должен содержать ионы, участвующие в потенциалопределяющей электродной реакции.

Рассмотрению электродов сравнения в водных растворах посвящены некоторые обзоры и монографии [145, 146] и, кроме того, такие системы обычно рассматриваются в курсах электрохимии [147—149]. Обзор литературы до 1968 года по электродам сравнения в апротонных органических растворителях написан Батлером [150]. Поскольку вопросы изготовления и использования электродов сравнения в водных растворах подробно описаны в литературе [145—147], мы рассмотрим лишь особенности применения электродов сравнения в органических растворителях и конкретные системы, предложенные для этой цели.

Как уже упоминалось в разделе 4.1, водородный электрод сравнения, наиболее часто применяющийся в водных растворах, в органических растворителях оказывается не всегда применимым. Это связано с тем, что при потенциалах нормального водородного электрода многие органические вещества могут гидрироваться на платине или других металлах, адсорбирующих водород. В результате такого взаимодействия потенциал электрода будет нестабильным, а растворитель загрязняется продуктами реакции. В частности, водородный электрод нельзя использовать в качестве электрода сравнения в ацетонитрильных растворах [151, 152]. Однако, в диметилформамидных [153—155], диметилсульфоксидных [156—158] и тетрагидрофурановых [159] растворах кислот водородный электрод ведет себя обратимо и обладает достаточно стабильным потенциалом. Кроме того, указывается на применимость водородного электрода в пропиленкарбонатных растворах [160].

В органических растворителях, так же как и в водных растворах, в качестве электрода сравнения может использоваться, в принципе, любой металлический электрод. При этом необходимым условием применимости является отсутствие химического взаимодействия растворителя с ионами металла и желательность с самим металлом. Однако реально лишь очень ограниченное число металлических электродов нашло применение в качестве электрода сравнения в органических растворителях. К их числу относится, прежде всего, серебряный электрод. Ag/Ag^+ -электрод с растворами AgNO_3 или AgClO_4 использовался в качестве электрода сравнения в ацетонитриле [141, 161, 162], диметилформамиде [163, 164], диметилсульфоксиде [165, 166] и пропиленкарбонате [167, 168]. Гораздо реже применялся электрод сравнения Hg/Hg^{2+} , например, в растворах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в диметилформамиде [169]. В работе [170] указывается, что потенциал Hg/Hg^{2+} -электрода в этом растворителе недостаточно стабилен во времени и электрод сравнения необходимо готовить незадолго до измерений.

Конструктивно серебряный электрод представляет собой проволоку диаметром порядка 1 мм, запрессованную в тефлон. Проволока помещается в отдельный сосудик, закрытый снизу стеклянным пористым диском, который предохраняет раствор от смешения с электролитом в ячейке, но обеспечивает контакт двух растворов. Серебряная проволока очищается тонкой наждачной бумагой, обезжиривается ацетоном и несколько раз промывается трижды перегнанной водой, после чего сушится 1 ч при 50° . Приготовленный таким способом серебряный электрод в растворе $\text{AgClO}_4 + \text{LiClO}_4$ в пропиленкарбонате обладает стабильным потенциалом в течение нескольких недель, причем равновесный потенциал достигается

быстро, так что потенциал асимметрии у разных электродов не превышает 0,5 мв.

В апротонных растворителях в качестве электрода сравнения можно использовать щелочные металлы или амальгамы этих металлов. Батлер и сотр. [150, 171, 172] показали, что потенциал электрода из лития и амальгамы лития подчиняется уравнению Нернста в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и пропиленкарбонате. Литиевый электрод сравнения в пропиленкарбонате использовался в работах [127, 130, 173] и в диметилсульфоксиде в [130, 174]. В ацетонитриле электроды из щелочных металлов были исследованы Плесковым [136].

Барроус и Ясинский [173] исследовали поведение литиевого электрода сравнения в растворах LiClO_4 в пропиленкарбонате. Они установили, что в случае электроосаждения лития на платине электроды имеют высокий потенциал асимметрии, до ± 80 мв. При изготовлении электрода сравнения из порошка лития с контактом из медной проволоки потенциал асимметрии уменьшается до 1 мв и не изменяется в течение 10 ч. Однако, такого типа электроды сравнения обладают повышенным сопротивлением, которое, по мнению авторов [173], обусловлено плохим контактом порошка лития с медной проволокой. Наилучшие результаты были получены с электродами из литиевой ленты, потенциал асимметрии которых не превышал 1 мв и оставался неизменным в течение нескольких дней. Лента, содержащая 99,9% Li, промылась ацетоном, вносилась в сухую камеру и механически зачищалась. Такие электроды обладают очень малой поляризуемостью и не изменяют равновесного потенциала даже при наличии в электролите примеси воды.

Таким образом, электроды сравнения из металлов хотя и обладают рядом достоинств, однако, методика их приготовления сложна, так как электрохимическое поведение металлов зависит от состояния поверхности электрода. Этот фактор ограничивает срок службы таких электродов сравнения. В связи с этим значительное внимание было уделено разработке электродов сравнения типа электродов второго рода. Соли металлов несравненно менее чувствительны к загрязнениям как из атмосферы, так и из раствора по сравнению с самими металлами, поэтому электроды второго рода обладают обычно более стабильным потенциалом во времени.

Из электродов сравнения второго рода в органических растворителях чаще всего использовался хлорсеребряный электрод. Этот электрод применялся в пропиленкарбонате [150], бутиролактоне [175], диметилсульфите [66], диметилсульфоксиде [156, 176, 177], ацетонитриле [176, 178], диметилформамиде [179—183], тетрагидрофуране [183], диэтиловом эфире [184], нитрометане [150, 185] и в других раство-

рителях. Методика приготовления хлорсеребряного электрода для использования в органических растворителях, в принципе, не отличается от методов, используемых в случае водных растворов [145, 146]. Такие электроды можно готовить электролитическим или термоэлектролитическим методом и затем ополаскивать растворителем или сушить, лучше в вакууме [186]. При соблюдении обычных предосторожностей потенциал асимметрии хлорсеребряных электродов не превышает 1 мв; если электроды выдерживаются в растворе длительное время, то он уменьшается до 0,1 мв. На рис. 4 приведена зависимость потенциала Ag/AgCl-электрода от концентрации хлорида в растворе 0,1 M LiClO₄ в пропиленкарбонате по данным Батлера [150]. 20,0 мл раствора содержали 1,34 · 10⁻⁴ M Cl⁻. К раствору добавлялся 0,1 M раствор AgClO₄ в пропиленкарбонате. Как видно из рис. 4, потенциал

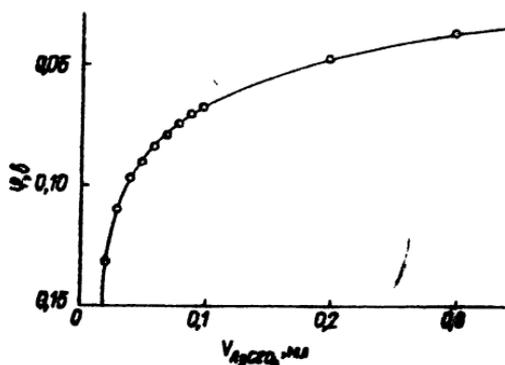


Рис. 4. Зависимость потенциала хлорсеребряного электрода от концентрации хлорида в растворе 0,1 M LiClO₄ в пропиленкарбонате.

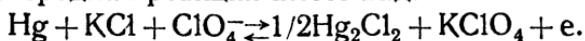
Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — вычислена по уравнению Нерста

Ag/AgCl-электрода хорошо согласуется с вычисленным по уравнению Нернста. Величина потенциала этого электрода, так же как и других электродов второго рода, может изменяться при комплексообразовании в растворе. Этот эффект рассматривается ниже.

Часто используемый в водных растворах каломельный электрод сравнения в органических растворителях ранее практически не употреблялся, что связывали с его нестабильностью. Однако, недавно были опубликованы работы по исследованию поведения каломельного электрода в ацетонитриле [187] и пропиленкарбонате [188, 189]. Для использования в последнем растворителе каломельный электрод готовился так же, как в водных растворах [145, 146], и в ячейку с электродом сравнения заливался раствор (C₂H₅)₄NClO₄ в про-

пиленкарбонате, насыщенный NaCl [188] или $(C_2H_5)_4NCl$ [189]. Потенциалы асимметрии каломельных электродов не превышали 1,5 мв и были стабильны в течение нескольких месяцев. Каломельный электрод в пропиленкарбонате допускает поляризации токами в несколько микроампер на 1 см^2 , так что после выключения поляризации потенциал электрода быстро достигает равновесного значения. Разность потенциалов насыщенного водного каломельного электрода и Hg/Hg_2Cl_2 , $(C_2H_5)_4NCl$, 0,2 н. $(C_2H_5)NClO_4$ в пропиленкарбонате составляет 45 ± 10 мв [189].

В ацетонитриле каломельный электрод работает нормально только при очень низких концентрациях хлорида. Для соблюдения этого условия Браво и Ивамото [187] изготовили электрод с двумя труднорастворимыми солями: KCl и $KClO_4$, так что электродная реакция имеет вид:



Склонность к комплексообразованию солей Ag и $Hg(1+)$ вынудила электрохимиков искать другие электроды сравнения. В связи с этим Павлопулос и Штрелов [190] предложили использовать Cd/ $CdCl_2$ -электрод в формамиде, а позднее этот электрод был предложен в качестве электрода сравнения для растворов в диметилформамиде [191] и диметилсульфоксиде [192]. Батлер [150] в диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворах исследовал электроды сравнения $Tl(Hg)/TlCl$, $Pb(Hg)/PbCl_2$ и $Cd(Hg)/CdCl_2$ и показал, что наилучшими свойствами обладает хлор-таллиевый электрод сравнения. Этот электрод обладает низкой поляризуемостью и стабильным потенциалом во времени, причем потенциал асимметрии у разных электродов не превышает 1 мв. Хлор-таллиевый электрод успешно использовался и в пропиленкарбонатных растворах [193], в частности для измерения коэффициентов активности [130].

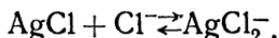
Кроме перечисленных, в органических растворителях использовались и другие электроды сравнения второго рода. В пропиленкарбонате и диметилсульфите были исследованы электроды сравнения из хлорида меди [194], сульфата меди [45] и ацетата ртути [44]. Первый электрод обладает склонностью к комплексообразованию, а два других могут использоваться в качестве электрода сравнения. Однако, их потенциалы не очень устойчивы во времени и приходится работать со свежеприготовленными электродами сравнения.

Таким образом, в электролитах на основе органических растворителей можно использовать ряд электродов второго рода, которые обладают стабильным потенциалом и удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к электродам сравнения. К их числу относятся $Ag/AgCl$, Hg/Hg_2Cl_2 , $Tl(Hg)/TlCl$ и некоторые другие электроды.

Влияние растворимости соли на потенциал электрода второго рода было исследовано Смирлом и Тобиашем [174].

Потенциал электрода второго рода определяется уравнением Нернста только в том случае, если не наблюдается комплексообразования и дополнительного растворения соли. Однако, в апротонных растворителях вследствие меньшей сольватации ионов прочность комплексов обычно увеличивается. Поэтому вопрос о применимости того или иного электрода второго рода требует специальных исследований. Из-за комплексообразования предел применимости электрода второго рода в органических растворителях нередко ограничен по концентрации аниона. Так, каломельный электрод в ацетонитриле можно использовать лишь при очень низких концентрациях хлорида [187]. Хлорсеребряный электрод в нитрометане обратим лишь в области концентраций хлорида от 10^{-4} до 10^{-2} М [185], а в N-метилформамиде его можно использовать лишь до 0,1 М [196]. В связи с этим представляют интерес исследования растворимости и комплексообразования солей, используемых в электродах сравнения и в качестве положительных электродов в источниках тока.

Батлер и сотр. [197—199] исследовали растворимость AgCl в пропиленкарбонате, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и их смесях с водой и определили константы образования хлорокомплексов серебра. В растворах хлоридов в этих растворителях, так же как и в воде, хлористое серебро растворяется с образованием наиболее прочного комплекса AgCl_2^- :



В табл. 11 приведены логарифмы произведения растворимости (K_{s_0}), константы равновесия реакции (K_{s_2}) и константы комплексообразования (β_2) для ряда растворителей и для воды [150]. При переходе от воды к апротонным растворителям растворимость AgCl значительно уменьшается (в пропиленкарбонате на 10 порядков), но значительно возрастает константа комплексообразования AgCl_2^- . Таким образом, хлорсеребряный электрод в апротонных растворителях можно использовать лишь при малых концентрациях хлорида в растворе. В отличие от AgCl , хлорид таллия практически не образует хлорокомплексов в растворе и поэтому является более предпочтительным в качестве электрода второго рода.

Согласно Бауке и Тобиашу [193], хлор-таллиевый электрод сравнения можно приготовить из амальгамы таллия путем покрытия ее кристаллами TlCl или из таллиевой проволоки. В последнем случае проволока покрывается солью путем анодной поляризации в растворе хлорида в пропиленкарбонате током $0,2 \text{ мА/см}^2$ в течение 30 мин., что дает покрытие TlCl толщиной $1,2 \cdot 10^{-3}$ м. На рис. 5 показана конструк-

Растворимость и комплексообразование хлоридов серебра и таллия
в различных растворителях при 25°

Растворитель	Состав раствора	$\lg K_{s_0}$	$\lg K_{s_2}$	$\lg \beta_2$
	AgCl			
Пропиленкарбонат	0,1 M Et ₄ NCIO ₄	-19,87	+1,00	+20,86
Диметилформамид	0,01 M Et ₄ NNO ₃	-14,5	+1,8	+16,3
Диметилсульфоксид	0,01 M Et ₄ NNO ₃	-10,4	+1,3	+11,7
Ацетонитрил	0,1 M Et ₄ NCIO ₄	-12,4	+0,2	+12,6
Вода	0,2 M NaCIO ₄	-9,42	-4,70	+4,72
	TlCl			
Пропиленкарбонат	0,1 M Et ₄ NCIO ₄	-12,4	-4,1	—
Диметилформамид	0,1 M Et ₄ NCIO ₄	-9,0	-2,1	—
Диметилсульфоксид	0,5 M LiCIO ₄	-6,26	-2,3	—
Ацетонитрил	Чистый	-12,99	—	—

ция Tl(Hg)/TlCl-электрода сравнения. Концентрация амальгамы таллия варьируется от 1 до 20 ат.%. Такие электроды обладают потенциалом асимметрии не выше 0,05 мв и допускают поляризацию до 10^{-6} а/см².

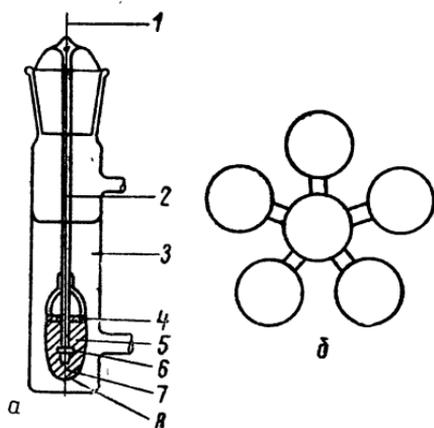


Рис. 5. Конструкция хлорталлиевого электрода:

1 — ячейка с одним электродом; 1 — платиновая проволока диаметром 1 мм; 2 — впаив вольфрама в урансодержащее стекло; 3 — электролит; 4 — соль TlCl; 5 — амальгама; 6 — тефлоновое кольцо; 7 — вывод платины; 8 — стеклянная чашка; б — комбинация из шести электродов

Кроме металлов и электродов второго рода в качестве электродов сравнения можно также использовать окислительно-восстановительные системы. Например, в ацетонитриле, пропиленкарбонате и других растворителях в качестве электрода сравнения использовалась система ферроцен—феррицений [137, 167]. В ацетонитриле [200], диметилформамиде [201, 202] и диметилсульфоксиде [203] обратимой является система йод-йодид, причем в качестве инертного электрода

можно использовать платиновый. Электроды сравнения на основе окислительно-восстановительных систем просты в изготовлении. Однако, они обычно не используются при длительных измерениях, поскольку в этом случае необходимо следить за неизменностью концентраций окисленной и восстановленной форм.

5. АНОДЫ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

5.1. Литиевый электрод

От электродов химических источников тока требуется, прежде всего, чтобы электродные реакции протекали с высокими скоростями. Электроды вторичных источников тока должны быть к тому же обратимыми. Кинетику электродной реакции характеризует величина тока обмена. Подходя с этих позиций к литиевому электроду, можно отметить, что в водных растворах по всем признакам литиевый электрод характеризуется быстрым протеканием электродной реакции.

В последнее время появилось несколько работ, в которых изучали кинетику анодного растворения и электроосаждения лития в органических электролитах [44, 205—208]. Во всех этих работах исследовали поведение литиевого электрода в пропиленкарбонатных растворах различных солей, в том числе в растворах хлоридов алюминия [205] и лития в присутствии соли тетрабутиламмония, т. е. в таких условиях, в которых при анодной поляризации лития на его поверхности осаждается относительно слабо растворимый хлорид лития, что создает специфические затруднения протеканию электродных процессов.

Рассмотрим результаты этих работ. Джексон и Бломгрэн [205] изучили поведение литиевого электрода в паре с катодом из хлористого серебра в 1 М растворе хлористого алюминия в пропиленкарбонате. Оба токосъема были серебряными. Все эксперименты выполняли в сухой камере в атмосфере аргона высокой чистоты (99,995%). Опыты проводили либо в избытке электролита, либо с ограниченным количеством электролита. Использовали два типа тефлоновых ячеек: цилиндрическую (рис. 6) и прямоугольную (рис. 7).

Были проделаны измерения двух типов. Прежде всего были измерены поляризационные кривые в элементе с избытком электролита (рис. 8). Для исправления на омические потери применяли измерительную технику с прерывателем Кордеша—Марко [209]. Рис. 8 показывает, что анод поляризуется очень мало и большая часть падения напряжения на элементе обуславливается поляризацией катода.

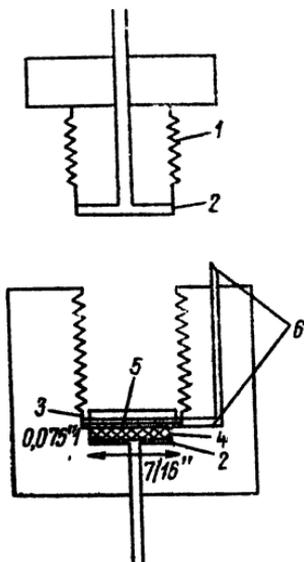


Рис. 6. Круглая тефлоновая ячейка с навинчивающейся крышкой [205]:

1 — резьба; 2 — серебряный токо-съем; 3 — литиевый анод; 4 — объем для электролита и катода; 5 — сепаратор (нетканый вискон); 6 — отверстие для электрода сравнения

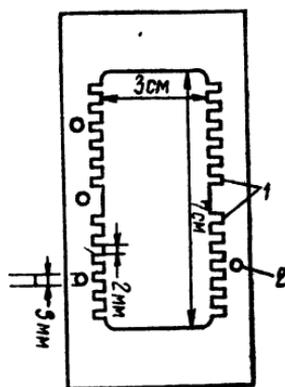
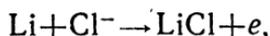


Рис. 7. Прямоугольная тефлоновая ячейка [205]:

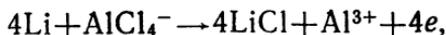
1 — пазы для электродов; 2 — отверстия для электрода сравнения

В другой серии экспериментов элемент с ограниченным количеством электролита ($1 \text{ см}^3/\text{см}^2$ поверхности электрода) длительно находился под разрядной нагрузкой в $1 \text{ ма}/\text{см}^2$. Время от времени происходил замер потенциалов электродов с помощью осциллографа в течение 1 сек при разомкнутой цепи и затем в течение 5 сек при замкнутой. Эти опыты показали прогрессирующее изменение поляризации электродов в процессе разряда элемента.

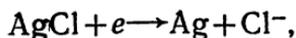
При разряде на аноде появляется видимая пленка продукта. Рентгеноструктурный анализ показал, что продукт представляет собой хлористый литий. Поэтому для анода постулирована следующая реакция:



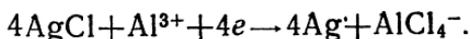
или



а для катода:



или



Согласно этой схеме, от анода к катоду должны переноситься ионы Al^{3+} , а в обратном направлении — ионы Cl^- или $AlCl_4^-$.

Джексон и Бломгрен предположили, что поляризация обусловлена замедлением диффузии хлорид-ионов к аноду, которым приходится диффундировать через пористый слой $LiCl$, а не только через объем раствора. Для проверки этой модели поляризации анода было найдено решение диффузионного уравнения для нестационарного состояния, а подстановка в полученное уравнение экспериментальных данных привела в конечном счете к определению коэффициента диффузии ионов Cl^- в слое хлорида лития. Расчет показал, что D имеет порядок величины 10^{-8} $см^2/сек$, т. е. промежуточное между D в растворе ($\sim 10^{-5}$ $см^2/сек$) и в непористом твердом теле (10^{-12} $см^2/сек$ и меньше). Рассмотренная модель поляризации литиевого анода подтверждается следующим наблюдением: при проведении аналогичного опыта с большим объемом электролита концентрационная поляризация такого типа не обнаруживается, поскольку весь образующийся хлористый литий растворяется. Если опыт осуществлять с электролитом, который насыщен по $LiCl$, но перемешивается, то и в этом случае концентрационная поляризация не наблюдается. По окончании перемешивания электролита на дне ячейки виден $LiCl$. Отсюда следует, что продукт держится на аноде непрочно.

Кайола, Гуи и Сом [207] также исследовали поведение литиевого электрода в хлоридной среде, т. е. в таких условиях, в которых он ведет себя как электрод второго рода. Они считают, что для применения во вторичных источниках такие электроды могут оказаться лучше в отношении воспроизводимости их свойств и меньшего дендритообразования в зарядном режиме.

Исследования проводили в двух электролитах: в 0,5 М растворе $(C_4H_9)_4NCl$ в пропиленкарбонате и в растворе, содержащем одновременно $(C_4H_9)_4NCl$ и $(C_4H_9)_4NClO_4$. Такие растворы вполне совместимы с металлическим литием: в течение 5 месяцев не замечали какого-либо взаимодействия. Пропиленкарбонат был выбран из ряда растворителей еще и потому, что в нем почти не растворим $LiCl$ (0,03 М) и растворим $(C_4H_9)_4NCl$ (более 3 М). Максимальной электропроводностью обладает 0,6 М раствор $(C_4H_9)_4NCl$ ($5,6 \cdot 10^{-3}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$).

Конструкция литиевого электрода показана на рис. 9. Он представляет собой диск, запрессованный в тефлоновую обойму. Контакт осуществляется с помощью никелевой проволоки, запрессованной в литий на глубину 1 см. Перед погружением в электролит, поверхность электрода зачищали механически. Так как хлористый литий к поверхности элект-

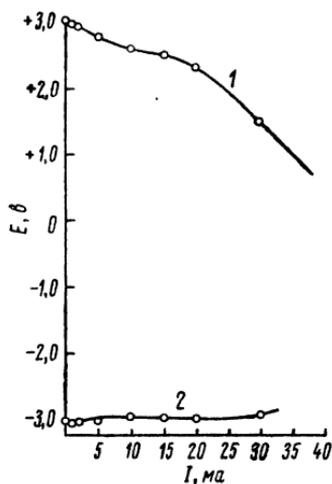


Рис. 8. Поляризационные кривые [205], исправленные на омическое падение напряжения и измеренные с элементом, в котором был избыток электролита (1 см^3 на 1 см^2 поверхности электрода):

1 — зависимость напряжения на элементе от силы тока; 2 — зависимость потенциала анода относительно электрода сравнения от силы тока

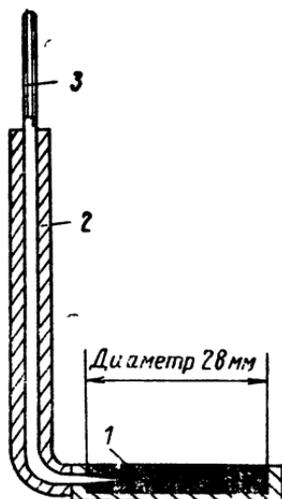


Рис. 9. Конструкция литиевого электрода, который исследовался в работе Кайола, Гуи и Сома [207]:

1 — литий; 2 — тефлон; 3 — никель

трода прилипает непрочно, то рабочую поверхность электрода располагали горизонтально. Все операции по изготовлению электрода и измерения осуществляли в боксе с аргонной атмосферой.

Литиевый электрод в паре с платиновым анодом поляризовали в течение 10 мин током $0,5 \text{ ма/см}^2$ в $0,5 \text{ M}$ растворе $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ в пропиленкарбонате. После прекращения поляризации э. д. с. элемента быстро возвращалась к стационарной величине $2,74 \text{ в}$, которая на 90 мв отличается от расчетной величины ($2,83 \text{ в}$). Это отличие может быть вызвано необратимостью литиевого или хлорсеребряного электродов, установлением смешанного потенциала коррозии (потенциал электрода Li/LiCl очень близок к потенциалу восстановления растворителя).

На рис. 10 показан ряд поляризационных кривых литиевого электрода, измеренных в стационарном режиме. В $0,5 \text{ M}$ растворе $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ наблюдается площадка анодного предельного тока $1,1 \text{ ма/см}^2$, величина которого определяется скоростью диффузии ионов Cl^- (кривая 1). Предельный ток медленно уменьшается во времени, так как ионы Cl^- диффундируют через постоянно растущий слой LiCl .

Если в раствор ввести перхлорат тетрабутиламмония, то анодный предельный ток увеличивается (кривые 2—4). Причина повышения анодного тока не указана. Так как перхлорат лития в пропиленкарбонате растворим ($\sim 1 M$), то в большинстве случаев осадок, образующийся при анодной поляризации литиевого электрода, состоит из $LiCl$. Однако в растворе, содержащем $0,1 M (C_4H_9)_4NCl$ и $1 M (C_4H_9)_4NClO_4$, получается смесь $LiCl$ и $LiClO_4$.

В растворе, соответствующем кривой 2 на рис. 10, в котором наблюдается большой анодный предельный ток, были измерены также гальваностатические анодные кривые (рис. 11) при нескольких плотностях тока. Все кривые начи-

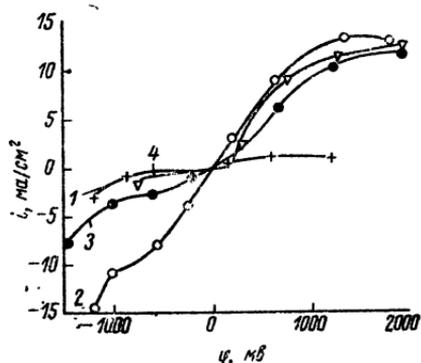


Рис. 10. Поляризационные кривые литиевого электрода второго рода [207]. Растворитель — пропиленкарбонат.

1— $0,5 M (C_4H_9)_4NCl$; 2— $0,2 M (C_4H_9)_4NCl + 0,9 M (C_4H_9)_4NClO_4$; 3— $0,1 M (C_4H_9)_4NCl + 0,7 M (C_4H_9)_4NClO_4$; 4— $0,1 M (C_4H_9)_4NCl + 1,0 M (C_4H_9)_4NClO_4$

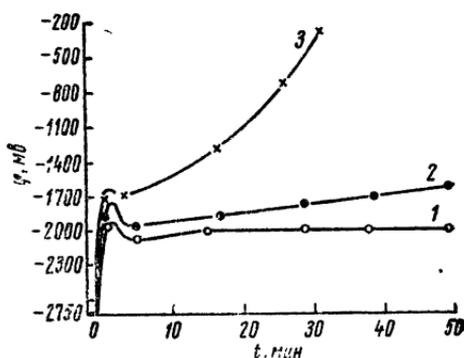


Рис. 11. Гальваностатические анодные кривые литиевого электрода в электролите состава $0,2 M (C_4H_9)_4NCl + 0,9 M (C_4H_9)_4NClO_4$ в пропиленкарбонате. Плотность тока: 1—5; 2—7; 3—10 $ма/см^2$ [207]

наются с равновесного потенциала ($2,75 \text{ в}$). Перенапряжение проходит через небольшой максимум, который связывается с перенапряжением кристаллизации, но затем при малых плотностях тока оно длительное время (50 мин) остается постоянным, а при повышенных плотностях тока более или менее быстро увеличивается.

Те же авторы исследовали [44] поведение электрода $Li/LiCH_3COO$ в пропиленкарбонате и диметилсульфате. В этих растворителях растворяли ацетат или перхлорат тетрабутиламмония. В качестве электрода сравнения использовали систему $Hg/Hg_2(CH_3COO)_2$. В течение первых трех дней после изготовления потенциал электрода сравнения сохранялся постоянным с точностью до 5 мв , а затем постоянство потенциала нарушалось. Опыты показали, что ацетатно-литиевый электрод и в пропиленкарбонате, и в диме-

тилсульфате ведет себя обратимо. Однако при анодной поляризации литиевого электрода наблюдается небольшой предельный ток образования ацетата лития. При катодной поляризации образовавшийся ацетат лития восстанавливается не полностью, так как часть ацетата лития ссыпается с электрода из-за плохой адгезии, а находящийся на электроде ацетат лития оказывает пассивирующее действие. При введении в электролит перхлората тетрабутиламмония анодный ток окисления лития резко возрастает: он в 25 раз больше, чем в отсутствие перхлорат-анионов. Та-

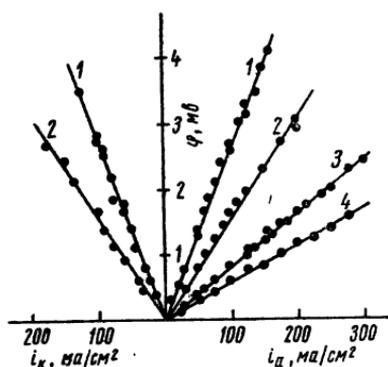


Рис. 12. Поляризационные кривые электрода из лития в 1 M LiClO₄ в пропиленкарбонате при температурах: 1 — 29°; 2 — 43°; 3 — 58°; 4 — 67,5°, исправленные на омическое падение напряжения [206]

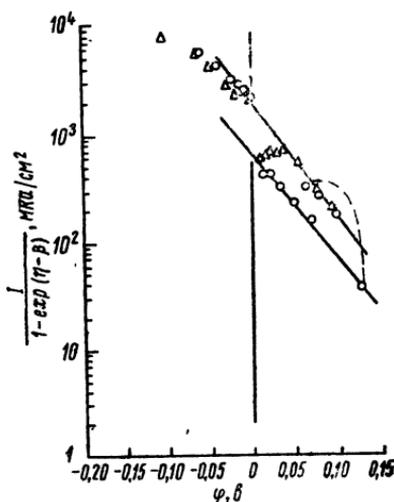


Рис. 13. Поляризационные кривые электрода из лития в 1 M LiClO₄ в пропиленкарбонате. Кружками обозначены данные, полученные при возрастании анодной поляризации, а треугольниками — при поляризации в обратном направлении [208]

ким образом, перхлорат-ионы активируют анодное окисление лития, но и в этой работе механизм депассивирующего действия перхлорат-ионов не был вскрыт.

Мейбур [206] исследовал механизм и кинетику литиевого электрода в пропиленкарбонатных растворах перхлората лития. Как и в предыдущих работах, опыты проводились в атмосфере сухого аргона. Готовые растворы хранились над металлическим литием. Содержание воды как в пропиленкарбонате, так и в готовых растворах по результатам анализа (титрование по методу Карла Фишера) не превышало 0,0035%. Литиевый электрод готовился из чистого лития

(99,99%) в виде проволоки. Лишняя поверхность изолировалась эпоксидной смолой. Торец проволоки зачищался механически. Три одинаковых электрода использовались как исследуемый, вспомогательный и стандартный. Специальное исследование [173] показало, что металлический литий может работать как электрод сравнения в 1 М растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате, так как разность потенциалов у двух одинаковых электродов не превышала 1 мВ и она сохранялась в течение нескольких дней.

Мейбур измерил э. д. с. концентрационного элемента $\text{Li}/\text{LiClO}_4(c_1) - \text{пропиленкарбонат}/\text{LiClO}_4(c_2) - \text{пропиленкарбонат}/\text{Li}$, причем $c_1=0,5$ и 1 М, а $c_2=0,1-1,0$ М. Полученные величины исправлялись на потенциал жидкостного соединения по уравнению Гендерсона:

$$E_j = \frac{RT}{F} \frac{U_+^0 - U_-^0}{U_+^0 + U_-^0} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Для предельных подвижностей ионов Li^+ и ClO_4^- в пропиленкарбонате были найдены следующие значения: $U_+^0=8,7$ и $U_-^0=21,7$. При изменении концентрации Li^+ на порядок э. д. с. концентрационного элемента изменяется на 68 ± 1 мВ, что близко соответствует уравнению Нернста.

Для нахождения токов обмена литиевого электрода были измерены поляризационные кривые при поляризациях в несколько милливольт. Результаты измерений исправлялись на омическое падение напряжения на сопротивлении электролита между исследуемым электродом и электродом сравнения. На рис. 12 показана серия поляризационных кривых литиевого электрода в 1 М растворе LiClO_4 , измеренных при нескольких температурах и исправленных на омическое падение напряжения. В этих экспериментальных условиях поляризационные кривые прямолинейны, причем наклон катодной и анодной кривых совпадает с точностью до 4%. Величины тока обмена находились по уравнению:

$$i_0 = \frac{RT}{F} \cdot \frac{i}{\eta_{\text{своб. от } iR}},$$

где $\eta_{\text{своб. от } iR} = E_{\text{эксн.}} - E_{\text{раз. цепи}} - iR$. Полученные данные представлены в табл. 12.

Зависимость тока обмена от температуры была использована для вычисления энтальпии активации при нулевой поляризации:

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H^*_{\text{о}}}{R},$$

$\Delta H^*_{\text{о}} = 8,5 \pm 0,3$ ккал/моль. Эта величина типична для растворения и осаждения металлов.

Величины тока обмена литиевого электрода в пропиленкарбонатных растворах LiClO_4

Концентрация LiClO_4 , М	Температура, °С	i_0 , ма/см ²	Концентрация LiClO_4 , М	Температура, °С	i_0 , ма/см ²
2	23,0	0,50	0,5	23,0	0,30
	28,5	0,56		29,0	0,40
	41,0	1,25		49	0,75
	53,0	1,85		61	1,05
	61,5	2,35		69	1,25
1	23,0	0,70	0,1	23	0,10
	28,0	0,95		28	0,114
	43,0	1,8		40	0,24
	58,0	3,4		49	0,30
	67,5	5,25		57	0,42

Из наклона графика $\lg i_0$, $\lg c_{\text{Li}^+}$ был найден коэффициент переноса $\alpha \approx 0,67$, причём α не зависит от температуры. Из зависимости $\lg i$ при постоянном перенапряжении от концентрации ионов Li^+ установлен порядок реакции по ионам лития. Порядок реакции как при $+28^\circ$, так и при $+70^\circ$ равен единице. Только при концентрации выше 1 М обнаруживается изменение наклона графика $\lg i$, $\lg c_{\text{Li}^+}$. Причинами этого отклонения могут быть изменение электропроводности при концентрации LiClO_4 выше 1 М, а также ассоциация ионов, что может существенно изменить активность ионов лития.

Скарр [208] исследовал поведение металлического литиевого электрода по существу в тех же условиях, что и Мейбур, т. е. в пропиленкарбонатных растворах LiClO_4 . Но он обратил большое внимание на осушку электролита и аргона и получил более высокие значения тока обмена. Все три электрода — исследуемый, вспомогательный и стандартный — также изготавливались из высокочистой литиевой фольги (99,96%, примеси 0,01% К; 0,02% Na и 0,015% Ca). Стандартный электрод располагался близко к исследуемому и параллельно ему, а вспомогательный — окружал оба эти электрода, будучи расположенным по периметру ячейки. Поверхности электродов зачищались карборундовой тканью.

Кислород из аргона поглощался нагретыми медными спиралями, а пары — воды — молекулярными ситами. Влажность

в боксе в ходе работы снижалась до уровня $5 \cdot 10^{-4}\%$. Содержание азота в аргоне было ниже уровня чувствительности газо-жидкостной хроматографии. В этих условиях металлический литий сохранял свой внешний вид неопределенно долго.

Методами размыкания цепи измерялись стационарные поляризационные кривые, исправленные на омические потери. Каждая точка выдерживалась 3—8 мин. Сначала исследуемый электрод поляризовался в анодном направлении, а затем в катодном. Поляризационные кривые строились по методу Аллена — Хиклинга [210]: данные наносились на график в координатах $I/(1 - e^{-\frac{F\eta}{RT}})$, η . Таким способом получают кривые, исправленные на обратную реакцию.

Опыты показали, что характеристики литиевого электрода зависят от влажности атмосферы в боксе. Так, при содержании воды в аргоне 0,003% наблюдался гистерезис катодной части поляризационной кривой при прохождении ее в обоих направлениях. Осадки лития получались рыхлыми, зернистыми и плохого качества. Плотность тока обмена в 1 М LiClO₄ при 23° была равна 0,64 ма/см² и катодный коэффициент переноса $\alpha = 0,63$. Для 0,2 М LiClO₄ $i_0 = 0,32$ ма/см² и $\alpha = 0,69$. Мы видим, что эти данные близки к тем, которые были получены Мейбуром.

Все измерения были повторены при содержании воды в аргоне 0,0015%. Поляризационное поведение лития сильно изменилось, но дальнейшее снижение содержания воды до $5 \cdot 10^{-4}\%$ уже не оказывало никакого влияния.

На рис. 13 показаны поляризационные кривые лития в 1 М растворе LiClO₄ в пропиленкарбонате при содержании воды в аргоне 0,0015%. Вначале при анодной поляризации точки ложатся на прямую с током обмена, приблизительно таким же, как и в предыдущих измерениях. Однако при плотности тока 2—5 ма/см² перенапряжение внезапно уменьшается, как это показано на рис. 13 штрихами. После того, как электрод перешел в активное состояние, воспроизводится верхняя поляризационная кривая с более высоким током обмена: для 1 М LiClO₄ $i_0 = 1,76$ ма/см²; для 0,5 М LiClO₄ $i_0 = 1,22$ ма/см²; для 0,2 М LiClO₄ $i_0 = 0,76$ ма/см²; для 0,1 М LiClO₄ $i_0 = 0,49$ ма/см². В среднем $\alpha = 0,62$. Прямолинейность анодной ветви поляризационной кривой показывает, что скорость-определяющей стадией в этой области является перенос электрона. Стационарные условия нарушаются при плотностях тока выше 15 ма/см², когда начинает влиять концентрационная поляризация.

Двойственное поведение литиевого электрода в зависимости от содержания влаги в аргоне Скарр объясняет ролью пленки, возникающей на поверхности электрода по реакции

лития с примесями в электролите. При протекании тока пленка разрушается. Если скорость разрушения пленки больше скорости ее образования, то электрод активизируется.

Из рассмотренных работ следует, что электродные процессы на литиевом электроде в органическом электролите протекают не так быстро, как этого можно было ожидать, исходя из кинетики литиевого электрода в водных растворах и в расплавах. На основании имеющихся данных нельзя с определенностью указать на причину этой аномалии. Освобождение электролита от воды, как мы видели, существенно улучшает кинетические параметры литиевого электрода, но и самые лучшие измерения были выполнены далеко не в идеальных условиях. Расчет, проделанный Ясинским [13], показал, что содержание таких примесей, как вода, кислород и азот, с которыми литий быстро взаимодействует с образованием пленок гидроокиси, окиси или нитрида, должно быть снижено еще на несколько порядков для того, чтобы получить по-настоящему чистую поверхность. Так как радиус атома лития равен 1,56 Å, то на 1 см² (10¹⁶ Å²) их будет $10^{16}/\pi(1,56)^2 = 1,35 \cdot 10^{15}$ или $1,35 \cdot 10^{15} : 6,023 \cdot 10^{23} = 2,26 \cdot 10^{-9}$ моля. Поэтому для образования монослоя LiOH нужно $2,26 \cdot 10^{-9}$ моля воды. Если 1 см² поверхности лития соприкасается с 1 см³ электролита, то критическая концентрация воды будет равна: $2,26 \cdot 10^{-9} : 10^{-3} = 2,26 \cdot 10^{-6}$ моль/л или $18,2 \cdot 2,26 \cdot 10^{-6} = 4,06 \cdot 10^{-5}$ г/л или $4,06 \cdot 10^{-6}\%$. Аналогичный расчет показал, что одного литра газа, содержащего 10⁻⁶% кислорода, достаточно для образования монослоя окиси лития на 1 см² поверхности литиевого электрода.

Поверхность литиевого электрода в процессе его подготовки к опытам можно эффективно защитить пленкой инертной жидкости. Скорость диффузии кислорода через пленку можно подсчитать по уравнению:

$$V = D(\Delta c / \Delta X), \text{ моль/см}^2\text{сек},$$

$D = 4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Градиент концентрации кислорода в пленке толщиной $2,5 \cdot 10^{-2}$ см при контакте с чистым O₂ под атмосферным давлением равен $1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/см, а при контакте с газом, содержащем 10⁻⁴% O₂— $1,5 \cdot 10^{-12}$. Тогда $V = 2,2 \cdot 10^{-15}$ моль/см²·сек. При такой скорости монослой Li₂O образуется за $5 \cdot 10^5$ сек. Даже при содержании O₂ 0,1% это время все еще равно 500 сек.

В связи с вопросом о причинах аномально низких токов обмена литиевого электрода в органических электролитах небезынтересно отметить, что и некоторые другие быстрые окислительно-восстановительные системы имеют в органических электролитах относительно невысокие токи обмена. Так, например, для электрода Ag/AgClO₄ (0,02 M) ток обмена в пропиленкарбонате равен $2 \cdot 10^{-5}$ а/см² [168]. Для амальгам-

ного электрода Tl(Hg) (40 мол.%) / TlCl (тв.), Cl^- (0,5 М) в диметилсульфоксиде $i_0 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$, а для электрода Li(Hg) (2%) / Li^+ в 0,5 М растворе LiCl в диметилсульфоксиде $i_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$ [171]. Для сравнения приведем величину i_0 для амальгамного электрода в водной среде Tl(Hg)/Tl^+ : в $10^{-3} \text{ М ТlOH} + 1 \text{ М КNO}_3$ $i_0 \approx 0,1 \text{ а/см}^2$ [211]. Таким образом, при переходе к органическим электролитам ток обмена для этого электрода уменьшается на несколько порядков.

На основании литературных данных невозможно указать причину понижения токов обмена при переходе от водных растворов к органическим. Если для литиевого электрода возможно ингибирование электронного обмена поверхностными пленками продуктов реакции лития с примесями воды, кислорода и т. п., то для амальгамно-таллиевого электрода такая причина маловероятна. Не исключено поэтому, что решающее значение имеет изменение сольватации потенциалопределяющих ионов и адсорбция растворителя на поверхности электрода. Тем не менее, как показали опыты Скарра [208] и в особенности Батлера и сотр. [212], чистота поверхности литиевого электрода оказывает очень сильное влияние на его кинетику. В работе Батлера и других литиевые электроды готовили отрезанием тонких слоев от прутка металлического лития и электрохимические измерения удалось осуществить через 1 сек после погружения электродов в электролит. В таких условиях ток обмена получается существенно большим. Так, в 0,257 Мл LiClO_4 в пропиленкарбонате, содержащем меньше 0,001 М воды, ток обмена равен 10,2 ма/см², а экстраполированный на нулевое время — больше 12 ма/см². Ток уменьшается во времени и через час становится равным 1,6 ма/см². Повышение содержания воды до 0,02 М ведет к снижению тока обмена при измерении через 1 сек после начала контакта с электролитом до 8 ма/см², а через 1 мин он уже снижается до 1,5 ма/см². На наличие поверхностных пассивирующих пленок указывают данные по измерению емкости двойного слоя; в сухом электролите в начальный момент она равна 45 мкф/см², а в присутствии 0,54 М воды снижается до 0,3 мкф/см².

Несмотря на невысокие значения токов обмена литиевого электрода относительно ожидаемых, этот электрод считается достаточно обратимым в том смысле, что его можно поляризовать анодно и катодно без заметных перенапряжений. Ток обмена литиевого электрода соизмерим с током обмена водородного электрода ($i_0 = 10^{-3} \text{ а/см}^2$) и значительно превышает ток обмена кислородного электрода (10^{-9} а/см^2), т. е. электродов практически реализованного кислородо-водородного топливного элемента. Поэтому можно ожидать, что литиевый электрод будет иметь удовлетворительные кинети-

ческие характеристики для практического применения в источниках тока с органическим электролитом.

Реальные литиевые электроды, приготовленные различными способами, изучали многие исследователи. Предпринимали попытку электроосадить литий из спрессованной смеси порошков соли лития (LiCl), электропроводной добавки, например, серебра, и связующего [13]. Однако трудности, обусловленные гигроскопичностью соли лития, преодолеть не удалось. Более успешно осаждали литий непосредственно из раствора на металлический токосъем. Электроосаждение лития — процесс необходимый и при циклировании электрода. Его эффективность в сильной степени зависит от чистоты электролита, в том числе от тех примесей, которые переходят в электролит при работе положительного электрода. Отмечалось, что заряжаемость литиевых электродов уменьшается с ростом числа циклов [12]. При обследовании электрода, заряженного в пропиленкарбонатном растворе LiAlCl_4 , на его поверхности была обнаружена тонкая, черная, незлектропроводная и нерастворимая пленка. При низкой плотности тока ($0,5 \text{ ма/см}^2$) в некоторых случаях осадок металлического лития вообще не образуется. Отчасти это может быть обусловлено также плохими механическими свойствами осадков лития, что приводит к разрушению его при разряде. Электроосажденные литиевые электроды значительно быстрее теряют емкость при хранении в пропиленкарбонатном растворе LiAlCl_4 , чем электроды из компактного металла.

Гладкие литиевые электроды изготавливали путем вытягивания серебряной никелевой сетки из расплавленного лития. Однако литий на сетке держался плохо [13].

Чаще всего литиевые электроды изготавливают из ленты или из пасты. Например, литиевую проволоку прокатывали в боксе в атмосфере аргона в ленту толщиной $0,25\text{—}0,5 \text{ мм}$ и 50 мм шириной. Между двумя кусками литиевой ленты помещали никелевую сетку и вновь прокатывали. Слои лития через сетку соединялись.

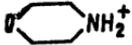
Пастовые электроды изготавливают из порошка лития ($>20 \text{ мкм}$), диспергированного в минеральном масле. На обе стороны никелевой сетки (35 отверстий на 1 см^2) наносили однородный слой пасты и прессовали давлением 300 кг/см^2 . Электроды промывали гексаном для удаления масла. Сцепление было хорошим и без связующего [37].

По другому способу пастовые электроды делали из порошка лития проводящей добавки, например никелевого порошка ($>10 \text{ мкм}$) и метилцеллюлозы. Электроды имели емкость $0,66 \text{ а-ч/г}$.

Запатентован следующий способ изготовления пористого литиевого электрода [213]. Кусок щелочного металла, покрытый маслом для предохранения от окисления, измельча-

ют в атмосфере инертного газа. Порошок многократно промывают гексаном, просеивают через сита и высушивают при комнатной температуре в аргоне для удаления гексана. Прессование навесок полученного порошка производится при давлении до 420 кг/см^2 и температуре до 150° на сетчатую подложку без связующего. Такой электрод имеет пористость 15—70% и хорошие электрохимические характеристики.

Согласно другому патенту [214], на металлическую сетку, покрытую благородным металлом, наносят измельченную смесь порошков, содержащих частицы лития, электропроводную добавку из обезгаженного гранулированного угля или обескислороженного волокнистого никеля и 5—20% (по объему) связующего (полиэтилен или карбоксиметилцеллюлоза). Соотношение количеств электропроводной добавки и лития колеблется от 1 до 9. Диаметр частиц меньше 147 мкм.

Эллиотт, Хафф, Адлер и Тоул [215] исследовали влияние катионов, анионов и растворителя на разрядные характеристики литиевого анода. Ими было опробовано 180 систем из неводных электролитов с максимальной электропроводностью. Аноды поляризовали при плотностях тока 0,1; 1,0; 10 и 100 ма/см^2 . Были установлены следующие закономерности. Работа литиевого анода улучшается по мере увеличения молекулярного веса углеводородной группы четвертичного аммониевого иона, т. е. в ряду $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$. Однако катион морфолина  не

попадает в эту последовательность. В растворах гексафторфосфатов этих катионов в N-нитрозодифетилаmine потенциал литиевого анода под нагрузкой 10 ма/см^2 был стабильным и не наблюдали никаких признаков концентрационной поляризации или пассивации. В ряду гексафторфосфатов щелочных металлов в том же растворителе работа литиевого анода улучшается при переходе от Cs^+ к Li^+ . Природа аниона (AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^-) влияет мало. Влияние природы растворителя специфично.

Следует отметить, что эта работа при большом ее объеме, видимо, не отличается большой тщательностью выполнения. Так, дальнейшими измерениями других исследователей относительно низкая активность литиевого анода в пропиленкарбонате не подтвердилась. Не обращается в ней внимания, как впрочем и в других работах, на возможную сложность электродных процессов при анодной и тем более катодной поляризации литиевого электрода в электролите с другими катионами. Даже при анодной поляризации в некоторой области потенциалов наряду с растворением лития может происходить осаждение других металлов.

Некоторые растворители и электролиты не совместимы с литием. Так, например, нитрозодиметиламин вряд ли термодинамически совместим с литием, так как нитрозогруппа электрохимически активна. Соли с подвижным атомом водорода, такие как незамещенный аммоний, частично замещенный аммоний и морфолиний, реагируют с литием с выделением водорода. Такие электролиты можно использовать только в резервных батареях или после выработки активного водорода щелочным металлом. Между тем, некоторые из таких электролитов кажутся перспективными, так как они допускают высокие плотности тока без сильной поляризации. Так, для растворов NH_4PF_6 , гексафторфосфата морфолиния, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2\text{AsF}_6$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NHAsF}_6$ в диметилформамиде допустимы плотности тока до 100 ма/см^2 . Такие же плотности тока допустимы в растворах гексафторфосфата морфолиния и $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NHAsF}_6$ в N-нитрозодиметиламине.

В ряде работ специально изучали электроосаждение лития. При электролизе раствора $\text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ в пропиленкарбонате на медном электроде образуется черный осадок, который на электроде держится плохо. Если электрод плотно упаковать в мешочек из дакрона, то выход по току приближается к 100% при плотности тока $70\text{--}80 \text{ ма/см}^2$ [13]. При достаточно высокой чистоте системы выход по току для электроосаждения лития достигает 100%. В осадке лития немного содержится алюминия (0,5 мол.%) [216]. С хорошими выходами можно получить осадок лития из пропиленкарбоната в отсутствие AlCl_3 (95—100% из 0,64 M LiClO_4 или 0,44 M LiBr).

Электроосаждение на серебро или платину осложняется образованием сплавов. Сплавы не образуются при осаждении лития на никель или нержавеющую сталь. Сплавообразование улучшает сцепление лития с токосъемом. По этой причине никелевые сетки часто гальванически серебрят перед изготовлением литиевых электродов.

Качество осадка лития сильно зависит от растворителя. Так, из нитрометановых растворов получают светло-серые, плотные и дендритные осадки лития, а из пропиленкарбонатных растворов — темно-серые, аморфные и неплотные. Однако из растворов LiClO_4 в пропиленкарбонате образуются очень плотные осадки. Качество осадка улучшается при добавлении натриевых солей родамина С и флуоресцеина.

При изготовлении литиевых анодов в последнее время в американских работах предпочтение отдается пастовым пористым электродам. Исследование литий-никельгалоидных аккумуляторов показало [11, 39], что аноды из компактного лития легко разряжаются, но их не удавалось зарядить.

Возникающий на электроде галогенид лития представляет собой рыхлый непроводящий порошок. Лучше циклируются литиевые пастовые электроды: 90% лития, 10% карбонильного никеля и карбоксиметилцеллюлоза как связующее. Токосъем — монель. Пасту наносили на сетку в литейной форме, прессовали и сушили в вакуумной печи. Такие электроды выдерживают анодную и катодную нагрузку до 10 ма/см^2 при поляризации не более 0,1 в. Из этих данных следует, что литиевый пастовый электрод можно заряжать и разряжать с высокой скоростью.

В работах исследовательской группы фирмы SAFT (Франция) [29, 64] и некоторых других [48] разрабатывают аноды из компактного лития. Литиевую ленту толщиной 0,5 мм напрессовывают на сетку из нержавеющей стали, покрытой для лучшей адгезии серебром [29]. Измерение циклической вольтамперограммы в 1 М растворе LiAlCl_4 в метилхлоркарбонате при скорости 16 в/ч показало, что литиевый электрод хорошо циклируется и поляризация при токе до 40 ма/см^2 не превышает 100 мв.

Изучали циклирование таких электродов при плотности тока 1 ма/см^2 . Определяли выход осадка Li в зависимости от удельной емкости электрода и числа циклов. Данные, представленные в табл. 13, показывают, что и максимальный,

Таблица 13

Плотность заряда, <i>ма-ч/см²</i>	Максимальный выход, %	Средний выход за 25 циклов, %
0,25	95	93
6	92	87
12	87	73
24	65	40

и средний за 25 циклов выходы уменьшаются с ростом удельной емкости электрода. Одновременно увеличивается разность между максимальным и средним выходом. Это указывает на уменьшение активности электрода в процессе циклирования либо вследствие вторичной реакции лития с растворителем, либо из-за недостаточной адгезии осадка с токосъемом. При низких удельных емкостях (тонкие пленки лития) получают очень хорошие результаты: более 1000 циклов с 90%-ным выходом, которые приписываются образованию сплава лития с серебром.

В другой работе [34] отмечалось еще более успешное циклирование лития в метилхлоркарбонате: было осуществлено более 1000 циклов при плотности тока 5 ма/см^2 и удельной

емкости $0,25 \text{ ма} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^2$ с выходом по потоку на аноде 90%. Между тем в 1 M растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате удалось выполнить только 100 циклов, причем анодный выход к 30—80-му циклу поднимается от 40 до 60%, а затем падает до 15% к 110-му циклу [64]. Однако эти данные не согласуются с наблюдениями американских исследователей, которые разработали литиевый пастовый электрод, хорошо циклирующийся в насыщенном растворе KPF_6 в пропиленкарбонате [11, 39].

В элементе $\text{Li}-\text{CuS}$ анод представляет собой литиевую пластину с припаянной к верхнему концу сеткой из нержавеющей стали в качестве токосъема [64]. В большинстве работ утверждается, что литиевые электроды не лимитируют создание источников тока с органическим электролитом, так как они работают с хорошей обратимостью при плотностях тока до 100 ма/см^2 [217].

5.2. Другие электроды

Металлический алюминий эффективно получают электролизом следующих растворов: AlCl_3 в бромистом этилпиридинии в смеси с бензолом, ксилолом или толуолом; триэтилалюминий + NaF -электролит Циглера; $\text{AlCl}_3 + n$ -гексилламин + эфир; $\text{LiCl} + \text{AlCl}_3$ в этиловом эфире. Эти растворы не находят применения в источниках тока с органическим электролитом.

Однако из растворов, в этом отношении более перспективных, таких как AlCl_3 в пропиленкарбонате, LiBr в ацетонитриле, NaClO_4 в пропиленкарбонате, $\text{KCNS} + \text{Al}(3+)$ в диметилсульфоксиде, алюминий не осаждается. Потенциал алюминия при разомкнутой цепи в органических электролитах невоспроизводим [13].

Металлический магний получали со 100%-ным выходом по току при плотности тока ниже 2 ма/см^2 в системе бромистый этилмагний — эфир (раствор Гриньяра). Но из раствора MgCl_2 в пропиленкарбонате он не осаждается. Неплохие результаты получены при разряде магния из раствора $\text{NaClO}_4 + \text{Mg}(2+)$ в ацетонитриле и $\text{LiBr} + \text{Mg}(2+)$ в пропиленкарбонате. Попытка выделить магний из раствора $\text{AlCl}_3 + \text{Mg}(2+)$ в диметилсульфоксиде была безуспешной. Кроме того, осуществляли разряд магния из безводных растворов $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в метаноле, нитрометане, пиридине, 2-пропаноне, метилацетате и метиламиде. Так как магний легко пассивируется в водных растворах из-за образования окисной пленки, то предполагается, что характеристики магниевых электродов в органических электро-

литах должны быть особенно чувствительными к примесям воды [13].

Анодное растворение кальция при плотности тока до 30 ма/см^2 в растворах LiCl , NaNO_3 , LiClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, KJ и LiBr в диметилформамиде [218] протекает с первоначальным образованием однозарядных ионов кальция.

Таблица 14

Допустимые плотности тока анодов из кальция и магния в различных неводных электролитах (ма/см^2)

Соль	Растворитель							
	Ацетонитрил		Диметилформамид		Нитрозодиметиламин		Этиленкарбонат+пропиленкарбонат	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
AlCl_3	10	100	—	—	10	10	10	10
KPF_6	1	10	10	10	10	<0,1	10	1
LiPF_6	10	10	—	—	10	1	—	—
NaPF_6	0,1	—	10	1	—	—	—	—
KAsF_6	—	—	10	0,1	—	—	—	—
NH_4PF_6	100	10	10	0,1	—	—	—	—
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NPF}_6$	100	10	10	0,1	10	<0,1	0,1	<0,1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NPF}_6$	10	10	50	0,1	10	10	10	1
$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NH}_2\text{PF}_6$	100	50	10	10	1	0,1	10	0,1
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2\text{AsF}_6$	10	1	1	<0,1	0,1	<0,1	1	1
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NHAsF}_6$	100	10	1	<0,1	0,1	<0,1	1	1
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NAsF}_6$	1	1	0,1	10	<0,1	1	—	—
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$	1	—	10	10	1	—	10	10
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$	—	—	10	—	0,1	—	—	—
$(\text{CH}_3)_4\text{NPF}_6$	10	10	10	10	10	0,1	10	<0,1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSbF}_6$	0,1	—	0,1	0,1	—	—	—	—

Кальциевый и магниевый электроды при повышенных плотностях тока поляризуются сильнее, чем литиевый электрод в тех же условиях (рис. 14) [215]. Утверждается, что несколько систем с кальциевым и магниевым электродами могут обеспечить анодную плотность тока до 100 ма/см^2 без значительной поляризации (см. табл. 14).

Поведение электродов из алюминия, кальция и магния в органических электролитах изучено в меньшей степени, чем поведение лития. Практические устройства, в которых эти металлы использовались бы в источниках тока с органическими электролитами, неизвестны. Однако во многих патентах они упоминаются как перспективные материалы наряду

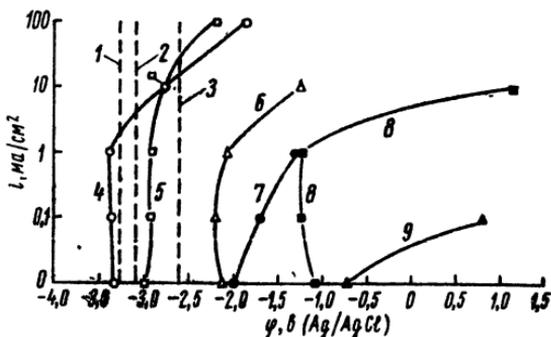


Рис. 14. Сравнение поведения анодов из лития, кальция и магния в растворах LiPF_6 и гексафторфосфата морфолиния (ГФФМ) в нитрозодиметиламине. Потенциалы измерялись после 5 мин выдержки при указанных плотностях тока:

1 — теоретический потенциал Li; 2 — теоретический потенциал Ca; 3 — теоретический потенциал Mg; 4 — Li в LiPF_6 ; 5 — Li в ГФФМ; 6 — Ca в LiPF_6 ; 7 — Ca в ГФФМ; 8 — Mg в LiPF_6 ; 9 — Mg в ГФФМ [215]

со щелочными металлами [17, 35, 47, 57, 68, 219]. Упоминаются только испытания лабораторных образцов элемента $\text{Al/LiCl} + \text{AlCl}_3$ в этиловом эфире / AgCl ([13] с. 275).

6. КАТОДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В разделе 1 было перечислено большое количество веществ, пригодных для использования в качестве активных компонентов положительного электрода в источниках тока с органическими электролитами. Однако, в настоящее время разработаны и исследованы электроды лишь из некоторых окислителей. К их числу относятся, прежде всего, галогениды и сульфиды ряда цветных и тяжелых металлов, а также некоторые другие соли и органические окислители.

6.1. Хлориды металлов

Использование хлоридов металлов в источниках тока с органическими растворителями имеет следующие преимущества. Во-первых, хлориды таких металлов, как серебро, медь, свинец, и других обладают низкой растворимостью. Во-вторых, в электролите можно создать достаточную концентрацию хлорид-ионов, так что такой электрод может работать обратимо и на его основе можно сконструировать вторичный источник тока. Химические свойства хлоридов большинства

металлов хорошо изучены и методика работы с ними, как правило, достаточно проста. Существенным недостатком хлоридов является склонность к комплексообразованию и растворению в электролите, как это было показано в разделе 4 на примере AgCl .

К настоящему времени в большинстве работ для создания положительного электрода, в основном, использовались хлориды серебра и меди. Это, очевидно, связано с тем, что электрохимическое поведение хлорсеребряного электрода достаточно подробно исследовано в водных растворах и система Ag/AgCl относительно проста. Использование хлормедного электрода привлекает относительно высокой удельной энергией в паре с литием (табл. 1) и низкой стоимостью материала электрода.

В процессе разряда источника тока ионы металла, находящиеся в твердой фазе соли, восстанавливаются до металла, а анионы соли высвобождаются и либо переходят в раствор, либо образуют нерастворимую соль с катионом электролита. Реакция катодного восстановления или анодного образования соли металла является весьма сложным процессом; он включает в себя перенос ионов в твердой фазе и кристаллизацию металла при катодном восстановлении или кристаллизацию соли при анодной поляризации металла. Механизм этих реакций применительно к водным растворам рассмотрен в обзоре Фляйшмана и Терска [220] и в некоторых монографиях [221, 222]. В органических растворителях эти реакции изучены в значительно меньшей степени.

Фильштих и сотр. [217] исследовали процесс образования и восстановления пленок AgCl и CuCl в растворе LiAlCl_4 в пропиленкарбонате, а Габано и другие [29, 64] — в метилхлоркарбонате. На рис. 15 приведены зависимости тока от потенциала при треугольной развертке потенциала (потенциодинамические кривые) для электродов из серебра и меди в 1 M LiAlCl_4 в пропиленкарбонате [217]. Электродом сравнения служил Ag/AgCl -электрод в том же растворе. Как видно из рис. 15, при достижении анодного потенциала образования хлоридов ток резко возрастает, а затем быстро падает. При изменении потенциала в катодную сторону (нижние части кривых) хлориды восстанавливаются. Приблизительное равенство площадей верхней и нижней кривых свидетельствует об обратимости процессов образования и восстановления AgCl и CuCl (потенциал образования CuCl_2 более положителен, поэтому кривая на рис. 15 соответствует процессу $\text{Cu} + \text{Cl}^- - e \rightleftharpoons \text{CuCl}$).

Всплеск тока на потенциодинамических кривых рис. 15 указывает на то, что после образования пленок AgCl и CuCl некоторой толщины анодный процесс резко замедляется, т. е. электроды пассивируются. Поэтому несмотря на относительно

высокие значения плотностей тока — в случае образования AgCl до 160 ма/см^2 при 100 мв/сек и 80 ма/см^2 при 40 мв/сек — они наблюдаются лишь короткое время. Как видно из рис. 15, токи образования и восстановления AgCl несколько выше, чем для CuCl , но они значительно меньше, чем для образования и растворения лития. Эти данные показывают, что в источнике тока с положительным электродом из соли металла лимитировать ток будет именно положительный электрод, а не литий.

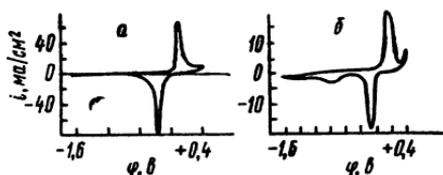
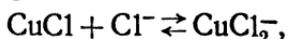
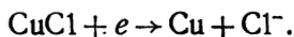


Рис. 15. Потенциодинамические кривые на серебряном (а) и медном (б) электродах в 1 M LiAlCl_4 в пропиленкарбонате при скорости изменения потенциала 40 мв/сек . Потенциалы даны по отношению к Ag/Ag^+ -электроду сравнения в растворе, насыщенном LiCl

Более детально кинетика образования и восстановления CuCl была исследована Рао [90], а CuCl_2 — Айзенбергом и сотр. [223]. В первой работе гладкие и пористые (62%) медные электроды поляризовались анодно в 1 M LiAlCl_4 в пропиленкарбонате токами от $0,5$ до 10 ма/см^2 . При этом на поверхности электрода образовывалась зеленовато-белая соль, которая, по данным рентгеноструктурного анализа, представляла собой CuCl . Электроды заряжались от $2,5$ до 10 ма-ч/см^2 . Однако, при катодном разряде выход по току был меньше 100%, причем он понижался при уменьшении плотности тока разряда. Рао установил, что это явление обусловлено некоторым растворением CuCl вследствие комплексообразования по реакции:



причем концентрация Cl^- создается в приэлектродном слое в процессе восстановления соли:

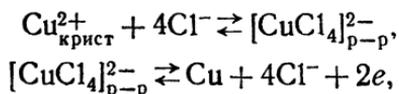


В этом случае выход по току повышается в случае пористого электрода и при наличии в растворе избытка AlCl_3 , который связывает Cl^- -ионы и снижает их концентрацию.

В работе [223] исследовался разряд CuCl_2 -электродов при катодной поляризации в электролите того же состава. Измерения проводились гальваностатическим методом с электродами двух типов: образованными электролитически в том же

растворе ($0,5 \text{ ма/см}^2$, 24—28 ч) и прессованными (67% $\text{CuCl}_2 + 32\% \text{ Cu} + 1\%$ полиэтиленового наполнителя — связующего, давление $0,9 \text{ т/см}^2$, пористость 26%). Оба типа электродов показывали близкие значения поляризации при данном токе, что указывает на приблизительно одинаковую их пористость. При пропускании тока наблюдалась значительная поляризация; при $i=0,5 \text{ ма/см}^2$ $\eta=0,206 \text{ в}$ и при $i=3 \text{ ма/см}^2$ $\eta=0,84 \text{ в}$ (после введения поправки на омическое падение потенциала). При использовании вращающегося дискового электрода поляризация уменьшалась (при $i=3 \text{ ма/см}^2$ $\eta=0,35 \text{ в}$), но токи практически не зависели от скорости вращения электрода. Тафелевские зависимости были линейными лишь при малых плотностях тока, в случае неподвижных электродов до $0,5 \text{ ма/см}^2$ и для вращающихся — до $4—5 \text{ ма/см}^2$. По оценкам, кажущаяся величина тока обмена составляла $(3—6) \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$.

Высокая поляризация CuCl_2 -электрода при разряде объясняется авторами [223] омическими падениями на поверхности электрода, которые могут быть обусловлены пленкой LiCl , которая образуется в процессе разряда. Детально механизм разряда в этой работе не обсуждается, однако, авторы предполагают, что реакция происходит по схеме:



причем замедленной стадией является первая, химическая. Такая же точка зрения, т. е. что процессу разряда предшествует растворение CuCl , AgCl и CuF_2 , высказывалась также Ясинским и Барроусом [42]. Следует, однако, отметить, что имеющиеся экспериментальные данные слишком скудны, чтобы можно было однозначно сформулировать механизм разряда электродов второго рода в органических растворителях. Это, очевидно, станет возможным после накопления комплексных экспериментальных данных.

Рассмотрим методы приготовления и характеристики положительных электродов из хлоридов металлов для источников тока. Хлорсеребряный электрод можно приготовить путем анодной поляризации серебряного электрода в растворе LiAlCl_4 в пропиленкарбонате, причем AgCl образуется с выходом по току 100% вплоть до плотностей тока 72 ма/см^2 [13]. Такой электрод можно также приготовить путем сплавления порошка серебра с AgCl на серебряной подложке. Однако, плавное хлористое серебро имеет тенденцию к образованию непроводящих слоев и такой электрод при высоких плотностях тока восстанавливается неоднородно [13]. Более удачные электроды были получены следующим образом. Из порошка серебра, используя наполнители из окиси

серебра или графита, на листовом серебре готовилась пластина, которая затем заряжалась электролизом. Эффективность использования AgCl возрастает с утоньшением электрода. Для электродов, содержащих 0,04—0,08 г AgCl на см^2 , использование AgCl составляло 70%, однако, обычная эффективность была 40—60%. Для толстых электродов предпочтительно использование графита [13].

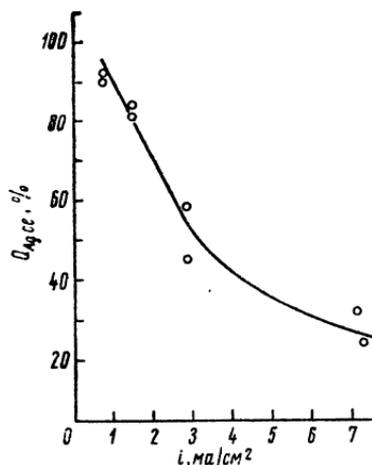


Рис. 16. Зависимость процентного использования AgCl от плотности разрядного тока в элементе Li/LiAlCl_4 —пропиленкарбонат/ AgCl/Ag . Вес смеси 3 г. Площадь электрода 40 см^2 . Электрод приготовлен методом влажного прессования

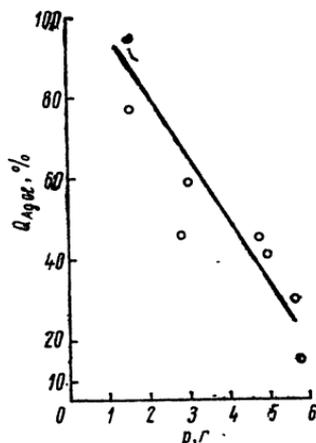


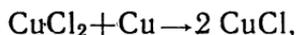
Рис. 17. Зависимость процентного использования AgCl от веса электрода (толщины) в элементе Li/LiAlCl_4 —пропиленкарбонат/ AgCl/Ag . Плотность тока $2,9 \text{ ма/см}^2$. Смесь содержит 75% AgCl

Один из методов приготовления AgCl -электрода заключается в следующем. 50% осажденного AgCl , 10% графита и 40% Ag_2O смачиваются 2%-ным поливиниловым спиртом и водой, после чего паста наносится на развальцованное металлическое серебро и спекается при 400° на воздухе. Толщина электрода около 0,8 мм, а пористость 70%. Видоизменением методики является прессование такой пасты на подложку при 35 кг/см^2 с последующей сушкой при 120° . Вместо Ag_2O можно использовать чешуйчатое серебро. При плотности тока ниже $0,5 \text{ ма/см}^2$ AgCl восстанавливается на 100%; при $2,9 \text{ ма/см}^2$ выход по току уменьшается до 90%. На рис. 16 показана зависимость выхода по току от плотности разрядного тока. Как видно из рисунка, с увеличением i_k выход по току быстро падает. На рис. 17 представлена зависимость выхода по току от веса электродной массы при фиксированных геометрических размерах электрода, т. е. в зависимости

от толщины электрода. Эти данные получены для электрода, содержащего 75% AgCl при $i_k = 2,9 \text{ ма/см}^2$. Как видно из рис. 17, выход по току уменьшается с увеличением толщины электрода [12, 13].

Дей и Рао [91] готовили AgCl-электроды путем напресовывания тонких слоев AgCl с обеих сторон на серебряную подложку. Электроды работали обратимо в 0,1 М растворе LiCl в бутиролактоне и не показывали сколь-нибудь значительной поляризации при плотности тока 5 ма/см². Общая емкость электродов была около 100 ма·ч при геометрической поверхности 5 см².

Габано и другие [29, 64] разработали методику приготовления CuCl-электродов для вторичных источников тока. Изготовление электрода из смеси активного материала с добавками с последующим прессованием на электропроводную подложку не дало хороших результатов. Поэтому электроды готовили методом химической активации. Очень тонкий порошок меди спекался с подложкой из тонкой стальной фольги, которая предварительно покрывалась медью и никелировалась. Спеченная медь при повышенной температуре обрабатывалась насыщенным раствором CuCl₂ в метаноле. При этом происходила реакция:



так что получался положительный электрод с импрегнированным CuCl. Из общего количества меди в CuCl превращалось 40%. Электроды имели толщину 1 мм и емкость 20 ма·ч/см². На рис. 18 приведены вольтамперные кривые полученных таким способом электродов (размером 50×50 мм) при скорости измерения потенциала 200 мв/ч для разной глубины разряда. Малый гистерезис кривых прямого и обратного хода и симметрия анодных и катодных кривых свидетельствуют об обратимости CuCl-электрода в этой системе.

После циклирования медного электрода в 1 М растворе LiAlCl₄ в метилхлоркарбонате в течение примерно 20 циклов устанавливается стационарное состояние, после которого можно провести больше тысячи циклов без заметного изменения вольтамперных кривых [64]. Это доказывает обратимость системы и нерастворимость CuCl, которая образуется электролитически.

Из хлоридов других металлов указывается на разработку NiCl₂-электрода [13, 39]. В обзоре Ясинского [13] приводится методика приготовления этого электрода путем импрегнирования пористого никеля раствором NiCl₂·2H₂O, однако, выход по току для такого электрода быстро падает с увеличением плотности разрядного тока (при 0,8 ма/см² выход по току составлял 80%, а при 3 ма/см² он уменьшался до 20%).

В работе [39] указывается на удовлетворительное поведение NiCl_2 -электрода, но не приводится технология его изготовления и характеристики. Электрод в [39] готовился из соли с электропроводной добавкой (графитом) и связующими.

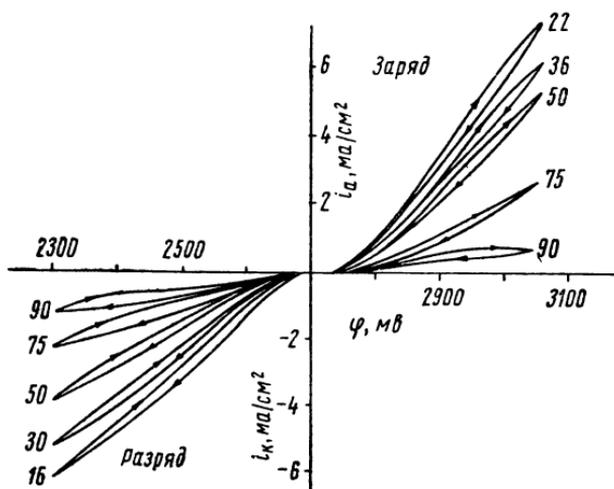


Рис. 18. Потенциометрическое восстановление и окисление CuCl -электрода в 1 М растворе LiAlCl_4 в метилхлоркарбонате. Скорость изменения потенциала 200 мВ/ч. Электрод сравнения — Li/Li^+ . Цифры на кривых — глубина разряда, в %

Таким образом, работы по созданию и исследованию положительных электродов из хлоридов металлов показывают, что такого рода электроды (Ag/AgCl , Cu/CuCl) катодно разряжаются с высоким выходом по току, но плотности разрядного тока невелики и составляют порядка миллиампера на 1 см^2 поверхности электрода. Электроды могут работать обратимо при наличии в растворе хлорид-ионов. Характеристики электродов существенно зависят от технологии изготовления и состава раствора. Хотя в настоящее время отсутствуют систематические исследования по влиянию растворителя и состава раствора на электрохимические характеристики электродов второго рода, этот вывод следует из сравнения данных работ разных авторов. Так, например, в цитированной выше работе Айзенберга и сотр. [223] CuCl_2 -электрод в пропиленкарбонате показывал значительную поляризацию уже при плотности тока 1 ма/см^2 . В смешанных растворителях, например, 60% нитрометана и 40% пропиленкарбоната, батарея с CuCl_2 -катодом допускает разряд током 10 ма/см^2 [33]. Эти обстоятельства указывают на перспективу дальнейшего прогресса в области создания источников тока с органическим электролитом по мере усовершенствования технологии изготовления положительного электрода и подбора электролита.

6.2. Фториды металлов

С самого начала разработки источников тока с органическими растворителями фториды металлов привлекали внимание исследователей высокими значениями удельной энергии, как это видно из табл. 1. Однако, создание положительного электрода из фторидов металлов является сложной проблемой, если учесть очень низкую электронную проводимость фторидов и их сильную гигроскопичность. В настоящее время имеются публикации с описанием разработок электродов из фторидов меди, никеля, серебра и ртути.

Наибольших успехов в этом отношении достигли сотрудники фирмы Gulton Industries, которые сконструировали вторичный источник тока с катодом из Ni/NiF_2 [11, 39]. Фтор-никелевый электрод готовился путем пастирования NiF_2 с электропроводными добавками и связующими. Изучение влияния кристаллической структуры соли на разрядные характеристики электрода показало, что наилучшими свойствами обладает чистый NiF_2 , относительно аморфного характера. Для увеличения электронной проводимости соли в нее вводились ионы магния и сульфида.

Влияние размера пор, общей пористости и поверхности на поляризационные характеристики электродов исследовалось путем изменения количества электропроводных наполнителей. Эти добавки мало влияют на общую пористость, но значительно изменяют площадь поверхности и распределение пор по размерам. В табл. 15 приведены результаты исследования влияния этих факторов на вольтамперные характеристики электродов, которые для некоторых образцов показаны на рис. 19. В третьей колонке табл. 15 приведены отношения размеров пор, определенные методом БЭТ (по адсорбции N_2) и по адсорбции толуола. Первый метод дает объем пор размерами от 0,02 до 300 μm , а второй — от 1 до 300 μm . Поскольку для работы электрода наибольшее значение имеют поры размерами от 1 до 300 μm , то цифры в этом столбце показывают отношение максимальной площади поверхности к активной площади. Вольтамперные кривые, показанные на рис. 19, измерялись путем линейного изменения потенциала (скорость изменения потенциала в [11] не указана), поверхность электродов составляла 20 cm^2 .

Как видно из табл. 15 и рис. 19, электроды с наибольшей площадью поверхности дают более высокие токи при меньшей поляризации. Эти электроды (№ 34, 35, 36, 46 и 97) содержали в качестве электропроводного наполнителя углерод; использование в этом качестве порошков серебра и никеля дает незначительный эффект.

Приготовленные таким способом электроды, содержащие микропористые полимерные материалы для улучшения меха-

Влияние поверхности, размера пор и общей пористости на электрохимические свойства NiF_2 -электродов

№ электрода	Площадь поверхности, см^2	Размер пор: объем N_2 /объем толуола, %	Пористость, %	I , ма	V , в	Добавка
28	124	23,2	49,95	27,5	0,285	Без добавки
29	121	33,6	50,37	35	0,220	K_2TiO_3
30	100	14,0	44,90	29	0,210	C
31	119	25,6	46,22	30	0,34	Без добавки
32	101	17,3	47,62	40	0,20	K_2TiO_3
33	102	23,6	43,24	30	0,27	C
34	139	50,1	48,32	50	0,12	Без добавки
35	172	51,3	49,48	47,5	0,135	K_2TiO_3
36	162	44,4	46,18	49	0,13	C
37	60	7,9	47,36	2,0	0,825	Без добавки
38	55,5	8,3	48,12	1,0	0,60	K_2TiO_3
39	49,6	6,7	44,78	1,25	0,60	C
40	42,5	5,9	46,99	2,45	0,61	Без добавки
41	68,3	6,1	47,39	1,6	0,58	K_2TiO_3
42	47,8	6,6	43,71	2,26	1,70	C
43	75,5	8,9	44,42	8	0,45	Без добавки
44	60,6	6,5	49,23	18	0,33	K_2TiO_3
45	51,6	13,0	42,09	8	0,44	C
46	169	—	48,17	18	0,375	Без добавки
97	696	—	49,16	47,5	0,105	» »

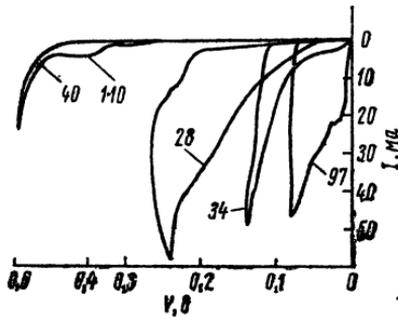
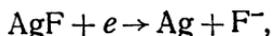
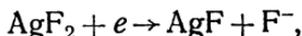


Рис. 19. Вольтамперные кривые различных NiF_2 -электродов площадью 20 см^2 в растворе KPF_6 в пропиленкарбонате. Номера на кривых соответствуют номерам электродов в табл. 15

нических свойств, использовались при конструировании аккумулятора с литиевым электродом. Электролитом служил насыщенный раствор KPF_6 в пропиленкарбонате. Такого типа аккумулятор может разряжаться токами в несколько ма/см^2 .

Заряд проводился по напряжению за несколько часов. В растворе KPF_6 в диметилсульфоксиде получают более высокие плотности тока разряда, чем в пропиленкарбонате, однако при этом повышается и саморазряд аккумулятора [224]. Аккумулятор выдерживает больше 1000 циклов заряд—разряд [59].

Шоу [36] разработал положительный электрод на основе системы Ag/AgF_2 . При катодном восстановлении этот электрод разряжается в две стадии:



причем потенциал AgF_2 -электрода теоретически на 0,64 в положительнее, чем AgF -электрода. На рис. 20 приведена разрядная кривая AgF_2 -электрода в насыщенном растворе KPF_6 в бутиролактоне. Разряд производился плотностью тока $15,5 \text{ ма/см}^2$, потенциалы на рис. 20 даны по отношению

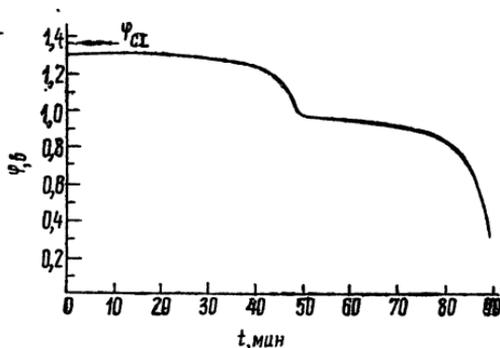


Рис. 20. Разрядная кривая AgF_2 -электрода в насыщенном растворе KPF_6 в бутиролактоне. Плотность тока $15,5 \text{ ма/см}^2$

к цинковому электроду сравнения. На разрядной кривой имеются две четко выраженные ступени, соответствующие двум стадиям восстановления дифторида серебра. Экспериментально определенные значения потенциалов вышеприведенных реакций равны соответственно 1,36 и 0,96 в, тогда как теоретически вычисленные составляют 2,32 и 1,68 в. Такую разницу в теоретических и экспериментальных значениях потенциалов Шоу объясняет тем, что процесс восстановления AgF_2 происходит по более сложной реакции, чем написанные выше, так что могут образовываться промежуточные продукты типа AgF_3^- и AgF_2^- . AgF_2 -электроды готовились из коммерческой соли AgF_2 путем смешивания с ацетиленовой сажой, порошком графита, порошком серебра или со ртутью.

В качестве связующего использовался полиэтилен. Смеси наносились на растянутые серебряные сетки 5/0 и прессовались в пресс-формах при различных давлениях. При высоких содержаниях углерода (от 60 до 40%) выход по току составлял 80%. При более низких содержаниях углерода и при использовании других электропроводных добавок выход по току составлял 10—22%. Электроды, спрессованные сухим способом без наполнителя, показывали более высокие выходы по току, но обладали худшими механическими свойствами. Использование синтезированного в лаборатории AgF_2 заметно улучшает характеристики электрода. Элемент Li—AgF_2 допускает перезарядку до 50 циклов при плотности разрядного и зарядного токов 1—2 ма/см^2 .

Шоу [36] считает, что эффективность положительного электрода из AgF_2 может быть повышена в процессе дальнейшего исследования.

Как видно из табл. 1, наибольшим значением теоретической удельной энергии из фторидов обладает фторид меди. Кроме того, это вещество более дешево по сравнению с рядом других солей. Поэтому были сделаны попытки изготовить положительный электрод из CuF_2 . Боймен [37] для этой цели использовал соли, содержащие примеси, в частности железа и никеля и некоторые другие. Соль, содержащая наряду с основным компонентом CuF_2 также $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuOHF} \cdot \text{CuF}_2$, давала меньшие токи при разряде электрода, чем соль, в которой в качестве дополнительных примесей были CuOHF и $\text{CuOHF} \cdot \text{CuF}_2$.

Поскольку фторид меди является изолятором, то для изготовления электрода из этой соли необходимо применение электропроводных добавок, в качестве которых в [37] были использованы графит, ацетиленовая сажа и серебряные и медные порошки. В работе [42] в качестве электропроводной добавки использовалась платиновая чернь (до 50%). Паста, приготовленная из соли с электропроводными добавками, спекалась с термопластовым связующим. По другой методике без связующего готовились волокнистообразные электроды путем процеживания жидкой смеси. Для этих электродов использовался прямоугольный фильтр, состоящий из коллекторной полости и съемного кольца, которое использовалось для зажима фильтровальной бумаги. Эта методика давала электроды с лучшими разрядными характеристиками, чем вышеописанная.

Обычно состав электродов был следующий: 90% CuF_2 , 5% графита, 3% чешуйчатого графита и 2% ацетиленовой сажи. При разряде в растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате токами порядка 0,5 ма/см^2 (при комнатной температуре) выход по току составлял свыше 25%, причем конечная поляризация была около 1 в.

В обзорах Ясинского [12, 13] приведены некоторые сведения из отчетов о других попытках создания положительного электрода из фторида меди. Были испытаны следующие способы приготовления этих электродов: электрохимическое покрытие меди осадком CuF_2 в органических растворителях, содержащих ионы PF_6^- или BF_4^- ; химическая реакция, пастирование и горячее прессование. Первые два способа не

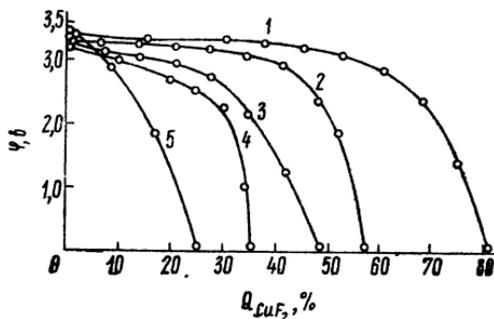


Рис. 21. Разрядные кривые CuF_2 -электродов, полученных горячим прессованием, в растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате при плотностях тока (электрод сравнения — Li/Li^+):
1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5 $\text{ма}/\text{см}^2$

дали хороших результатов. По методу пастирования соль с электропроводной добавкой (графит) смешивается с инертным растворителем, таким как гептан, и с бумагой или другим волокном и фильтруется на матрицу. После удаления основной части растворителя эта масса прессуется между гладкими пластинами при давлении порядка $4 \text{ кг}/\text{см}^2$ обрезается до нужного размера и сушится в вакууме. Наилучшие характеристики и выходы по току были получены с тонкими электродами, содержащими большое количество графита. На рис. 21 приведены разрядные характеристики CuF_2 -электродов, полученных горячим прессованием, в растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате. При плотностях тока 1—2 $\text{ма}/\text{см}^2$ выход по току составляет 50—70% при конечной поляризации до примерно 1 в.

Барроус и Ясинский [225] исследовали электрохимическое поведение медного электрода в жидкой HF с целью разработки методики приготовления CuF_2 -электрода электролитическим методом. При анодной поляризации медного электрода в 1—2 M растворе KF в HF на поверхности электрода образуется пленка кристаллического CuF_2 , которая обладает низкой проводимостью. Процесс образования пленки обратим, однако, в анодном цикле расходуется большее количество электричества, чем в катодном, что указывает на частич-

ную растворимость анодных продуктов. Толщина пленок, полученных в работе [225], составляла 10^{-5} — 10^{-6} м.м, т. е. путем анодной поляризации медного электрода в жидкой HF пока нельзя получить пленки CuF_2 , имеющие достаточную емкость для использования в источниках тока с литиевым электродом.

Таким образом, проведенные исследования фтор-медного электрода показали принципиальную возможность его создания. Плотности разрядного тока в пропиленкарбонатных растворах пока ограничены приблизительно 1 ма/см^2 . Имеется сообщение [38] о создании резервной батареи на основе системы $\text{Li}-\text{CuF}_2$ с электролитом LiAsF_6 в метилформате, допускающей плотности тока до 40 ма/см^2 . В отличие от NiF_2 - и AgF_2 -электродов, в литературе отсутствуют сведения о заряжаемости CuF_2 -электрода.

Из других положительных электродов на основе фторидов имеется сообщение о создании HgF_2 -электрода и элемента $\text{Li}-\text{HgF}_2$ [40]. Преимуществом этого элемента является относительно высокая энергия на единицу объема. Положительный электрод в этом случае также готовится пастированием смеси HgF_2 , ацетиленовой сажи, порошка серебра и микротена (микропористый полиэтилен). Смесь пастуруется на развальцованную никелевую подложку, после чего электроды нагреваются до 110° для расплавления связующего. Состав композиции следующий: 54% HgF_2 , 18% Ag , 18% ацетиленовой сажи и 10% микротена. Сажа используется в качестве электропроводной добавки, поскольку фторид ртути является изолятором. Серебро присутствует для предохранения электрода от амальгамирования в процессе разряда.

В качестве электролита использовался насыщенный раствор гексафторфосфата фенилтриметиламмония в пропиленкарбонате. Разряд источника с HgF_2 -электродом производился токами $0,08$ — 2 ма/см^2 до примерно 40% от его емкости, причем напряжение падало на 2 в. Если считать, что основная поляризация обусловлена положительным электродом, то характеристики HgF_2 -электрода получены примерно такими же, как и описанные выше для CuF_2 -электрода, т. е. HgF_2 -электрод может разряжаться малыми токами, причем поляризация составляет 1—2 в и выход по току достигает 80%.

Таким образом, положительные электроды на основе фторидов металлов по сравнению с хлоридными электродами характеризуются более низкими разрядными токами и меньшими выходами по току. Кроме того, ввиду малой электропроводности фторидов при изготовлении электродов в активную массу приходится добавлять значительные количества электропроводных добавок (до 50%). Положительные электроды на основе фторидов удалось пока изготовить только путем пастирования или прессования солей. Электролитиче-

ский способ фторирования в органических растворителях пока останется не решенной проблемой.

Из фторидных электродов удовлетворительные характеристики по разряду и заряду получены пока лишь с Ni/NiF₂-электродом в лаборатории Галтон Индастриз [11, 39]. Электроды из других фторидов пока не перезаряжаются. Однако, анализ работ по созданию положительных электродов из фторидов показывает, что успех в разработке обратимого Ni/NiF₂-электрода обусловлен не столько удачным выбором системы, сколько удачным выбором технологии. Введение ионных примесей в NiF₂ для повышения электронной проводимости и исследование влияния кристаллической структуры соли на электрохимические свойства электрода, очевидно, позволили сконструировать электрод, пригодный для использования в источниках тока, имеющих практическую ценность. Значительное влияние кристаллической структуры, технологии изготовления и состава электролита на электрохимические характеристики электродов из фторидов металлов является предпосылкой для дальнейшего прогресса в создании эффективных электродов на основе фторидов цветных и тяжелых металлов.

6.3. Сульфиды металлов

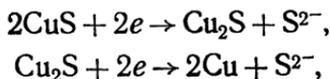
В отличие от хлоридов и особенно фторидов, сульфиды металлов переходной группы обладают значительной электронной проводимостью, что сильно облегчает создание катодов на основе этих систем. Кроме того, сульфиды обычно не содержат кристаллизационную воду, что облегчает технологию изготовления электродов из этих солей. Французские ученые из лаборатории фирмы САФТ [10, 64, 204] исследовали электрохимическое поведение некоторых сульфидов в апротонных растворителях и установили, что наилучшие результаты дает электрод из сульфида меди.

CuS-электрод готовился простым спеканием порошков меди и серы. Согласно патенту [226], порошок электролитической меди с размером частиц меньше 50 мкм смешивается с порошком серы в стехиометрических количествах и насыпается в стальную форму в 2 порции. Между двумя слоями порошка помещается стальная никелированная растяжная сетка или перфорированная пластинка с токоотводом. Внутренняя поверхность формы для защиты от действия серы покрывается пленкой политерефталата этиленгликоля или слоем сернистого молибдена. Заготовка прессуется при давлении 500 кг/см² и затем спекается в печи при температуре 140° в течение 15 ч. После охлаждения формы на воздухе электрод вынимается из формы и снова прогревается при 140° в

течение 10—15 ч для удаления непрореагировавшей серы и получения электрода с однородным материалом. Готовый электрод представляет собой прямоугольную пористую пластинку толщиной 1,0—1,5 мм. Сопротивление электрода меньше 0,01 ом и емкость 16 а-ч/дм².

В качестве электролита в источниках Li—CuS фирмы САФТ использовался раствор LiClO₄ в тетрагидрофуране, изопропиламин, а в последнее время в смеси 1,2-диметоксиэтана с тетрагидрофураном [64]. Добавка диметоксиэтана к тетрагидрофурану значительно повышает электропроводность раствора (до $3,5 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹·см⁻¹ при 20°) и увеличивает растворимость LiClO₄, что особенно существенно при низких температурах. В [64] указывается, что растворимость CuS в этом электролите очень низкая, а это имеет положительное значение для уменьшения саморазряда источника тока.

Сульфид меди восстанавливается в 2 стадии:



так что на разрядной кривой CuS-электрода имеются две площадки с разностью потенциалов между ними в 300 мв. При низких плотностях тока, до 1 ма/см², разряд происходит при малых поляризациях и две ступени разряда хорошо выражены на разрядной кривой. При более высоких плотностях тока поляризация CuS-электрода значительна и быстро возрастает во времени, и обе ступени сливаются в одну.

На основе разработанного в лаборатории САФТ CuS-электрода и литиевого анода созданы макеты источников тока, характеристики которых будут приведены в разделе 8. Поскольку электролит на основе органических растворителей не содержит анионов S²⁻, то CuS-электрод работает необратимо и может быть использован для создания лишь первичного источника тока.

Кроме сульфида меди Ясинский и Барроус [42] использовали для создания положительного электрода сульфиды никеля. Известны шесть стабильных сульфидов никеля: Ni₃S₂, Ni₆S₅, Ni₇S₆, NiS, Ni₃S₄ и NiS₂. В табл. 16 приведены теоретические удельные энергии элементов литий—сульфиды никеля, при значении э. д. с. 1,8 в. Сравнение табл. 16 с табл. 1 показывает, что теоретическая удельная энергия пары Li—NiS₂ получается почти такая же, как и для пары Li—CuF₂. Если при этом принять во внимание такие свойства сульфидов, как наличие электронной проводимости и малую растворимость в электролите, то очевиден практический интерес к этим системам.

В работе [42] были изготовлены электроды из Ni₃S₂, NiS и NiS₂. Методика приготовления электродов заключалась в

Таблица 16

Теоретические удельные энергии элементов литий — сульфиды никеля. Э. д. с. 1,8 в

Сульфид	W, вт-ч/кг	Сульфид	W, вт-ч/кг
Ni_3S_2	855	NiS	1100
Ni_6S_5	990	Ni_3S_4	1360
Ni_7S_6	1060	NiS_2	1510

смешении порошка соли с примерно 10% графита и прессовании смеси на развальцованную никелевую пластину, к которой была приварена никелевая проволока для токосъема. Сульфиды содержали лишь небольшое количество воды, окклюдированное в процессе прессования на воздухе. Не наблюдалось заметного влияния этой воды на выход по току. Толщина электродов была приблизительно 0,8 мм.

Разрядные кривые сульфидных электродов представлены на рис. 22 для плотностей тока 10 и 1 ма/см². На этих же ри-

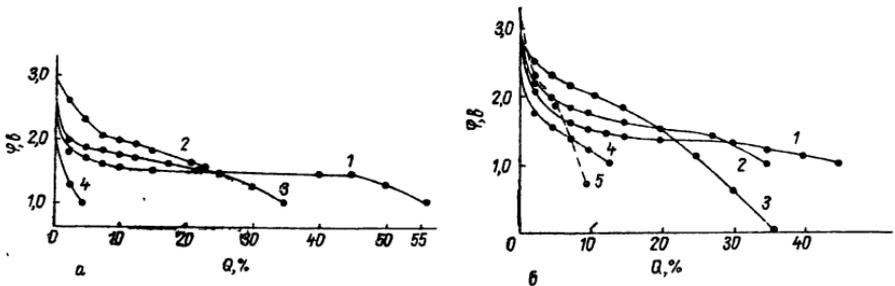


Рис. 22. Разрядные кривые никель-сульфидных электродов в 1 М растворе $LiClO_4$ в пропиленкарбонате: а — при плотности тока 1 ма/см²: — Ni_3S_2 (10% С); 2 — NiS_2 (10% С); 3 — NiS (10% С); 4 — CuF_2 (10% С); б — 10 ма/см²: — Ni_3S_2 (10% С); 2 — NiS (10% С); 3 — CuF_2 (50% Pt-черни); 4 — NiS_2 (10% С); 5 — S (50% С)

сунках показаны для сравнения разрядные кривые CuF_2 -электродов, содержащих 50% платиновой черни (рис. 22а) или 10% углерода (рис. 22 б), а также серного электрода (50% S+50% С). Электролитом служил 1 М раствор $LiClO_4$ в пропиленкарбонате. Высокий начальный потенциал обусловлен, по мнению авторов [42], примесями элементарной серы. После включения поляризации потенциалы сульфидных электродов быстро сдвигаются к более отрицательным значениям. Как видно из рис. 22, при токе 1 ма/см² разряд Ni_3S_2 достигает почти 60%. Выход по току при разряде NiS и NiS_2 изменяется при изменении структуры электрода. Во всех случаях на разрядных кривых наблюдается одна пло-

щадка, что указывает на одностадийный процесс восстановления сульфидов никеля. В целом, как видно из рис. 22, электроды из сульфидов никеля показывают больший выход по току и меньшую поляризацию, чем CuF_2 -электрод и электрод из элементарной серы.

Таким образом, сульфиды металлов переходной группы являются удобным материалом для создания положительного электрода в первичных источниках тока с органическим электролитом. Технология изготовления электродов из сульфидов более простая, чем из галогенидов металлов, поскольку сульфиды обладают электронной проводимостью и не гигроскопичны. Кроме того, они мало растворимы в электролите, что обеспечивает малый саморазряд источника тока с такими катодами. Недостатком электродов из сульфидов является невозможность перезарядки и более низкие значения удельной энергии по сравнению с системами из галогенидов.

6.4. Серный электрод

Положительный электрод из серы привлекает внимание исследователей высоким значением теоретической удельной энергии. Как видно из табл. 1, пара литий—сера имеет теоретическую э. д. с. 4,40 в и удельную энергию свыше 5000 вт-ч/кг. Кроме того, сера является относительно дешевым окислителем и доступна для промышленного производства в очень чистом виде. Поэтому в процессе разработки источника тока с литиевым анодом на основе органических растворителей были сделаны заявки на использование серы в такого рода источниках тока [46, 47]. Однако, применение серы в качестве окислителя в источниках тока с органическими электролитами порождает ряд трудностей, связанных с образованием в процессе разряда растворимых полисульфидов. Вопросы создания серного электрода подробно рассмотрены в работе Коулмена и Бейтса [48], в которой исследованы различные методы приготовления электрода, разные электролиты и растворители и разные режимы разряда серного электрода.

Серный электрод готовился путем прессования порошка серы с углеродом на никелевую фольгу толщиной 0,025 мм, перфорированную отверстиями 1,6 мм плотностью 10 отв/см². Несколько лучшие результаты получались при использовании связующих, в качестве которых были испытаны метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, карбаждная смола, гельватол и коммерческий поливиниловый спирт. Однако, эффект от применения этих связующих был невелик, вероятно, вследствие действия растворителя. Наиболее удовлетворительные результаты были получены при использовании жидкого стекла.

Приготовление электродов из смеси осуществлялось различными способами: смешиванием, спеканием, плавлением смеси с последующим размельчением и просеиванием сплавленной массы. В табл. 17 приведены зависимости выхода по току от состава массы и способа приготовления электрода.

Таблица 17

Зависимость выхода по току от состава массы и способа приготовления серного электрода. Разрядный ток $1,25 \text{ ма/см}^2$. Электролит 1 М КСЮ_4 в диметилсульфоксиде.

Вес смеси, г	Отношение S:C	Способ приготовления	Выход по току, %
1,5	85—15	Смешивание	9,2
1,0	85—15	»	9,6
0,4	85—15	»	10,2
0,5	80—20	»	9,7
0,5	80—20	Плавление	9,7
1,0	80—20	Смешивание	10,1
1,0	80—20	Плавление	10,2
1,0	70—30	Смешивание	11,5
1,0	70—30	Плавление	10,3
0,4	85—15	Спекание 10 мин при 120°	9,5
0,4	85—15	Спекание 2 мин при 160°	10,1

Разряд производился током 25 ма ($1,25 \text{ ма/см}^2$) в ячейке с двумя литиевыми анодами, расположенными по обе стороны серного электрода. Объем электролита составлял 25 мл . Э. д. с. была равна $2,85—2,90 \text{ в}$. Разряд производился до напряжения $2,0 \text{ в}$. Как видно из табл. 17, ни состав смеси, ни способ приготовления электрода практически не влияют на выход по току. Поэтому окончательно технология приготовления электрода в работе [48] была принята следующей. Смесь $85\% \text{ S} + 15\% \text{ C}$ (Микро 850) распределяли по обеим сторонам никелевой фольги диаметром 25 мм и смазывали связующим. Электроды покрывались полиэтиленовой пленкой и прессовались при давлении 770 кг/см^2 после чего сушились в течение ночи на воздухе. Площадь электродов с обеих сторон составляла $11—12 \text{ см}^2$.

Представляет интерес изучение влияния состава электролита на разрядные характеристики серных электродов, тем более, что в большинстве работ по источникам тока систематические исследования такого рода не проводились. В табл. 18 приведены значения выхода по току при разряде серного электрода током $1,25 \text{ ма/см}^2$ в электролитах разного состава. Концентрация соли во всех случаях, кроме оговоренных специально, составляла 1 моль/л растворителя. Как видно из табл. 18, состав растворителя и природа электроли-

та оказывают существенное влияние на э. д. с. и выход по току процесса восстановления серы. В пропиленкарбонате серный электрод не разряжается и выход по току практически равен нулю. Из индивидуальных растворителей наилучшие результаты получаются при разряде в растворах KClO_4 в диметилсульфоксиде. Из смешанных растворителей наиболее высокий выход по току ($\sim 20\%$) наблюдается для 80% бутиролактона + 20% диметилсульфоксида (данные для этих смесей в табл. 18 отсутствуют). Электролитом служили растворы KClO_4 и KSCN .

Таблица 18

Разрядные характеристики серного электрода в электролитах различного состава

Растворитель, соль	Э. д. с.	Выход по току, %	
		до 2,5 в	до 2,0 в
ДМФА—KSCN	2,82	0,4	3,0
ДМФА—KJ	2,82	1,6	6,1
ДМФА— KClO_4	3,40	1,1	5,7
ДМФА—LiBr	2,77	0,95	9,6
ПК—LiBr	2,54	0	0
ПК— LiClO_4	3,11	0	(0,2)
ПК—KJ	2,52	0	1,9
ПК—KSCN	2,63	0	3,8
БЛ—KSCN	2,84	0	6,2
БЛ—KJ	2,52	0	7,3
БЛ—LiBr	2,59	0	8,7
ДМСО—LiBr	2,88	2,7	9,9
ДМСО—KSCN	2,86	3,0	11,0
ДМСО— KClO_4	3,24	3,7	10,1
(4 : 1) ПК—ДМСО, KClO_4 *	—	—	8,6
(3 : 2) ПК—ДМСО, KClO_4 **	—	—	11,0
(2 : 3) ПК—ДМСО, KClO_4 ***	—	—	14,9
(1 : 4) ПК—ДМСО, KClO_4	—	—	11,0
(4 : 1) ПК—ДМСО, LiBr	—	—	3,0
(3 : 2) ПК—ДМСО, LiBr	—	—	10,7
(2 : 3) ПК—ДМСО, LiBr	—	—	11,3
(3 : 1) ДМФА—ДМСО, KClO_4	—	—	12,2
(1 : 1) ДМФА—ДМСО, KClO_4	—	—	10,9
(1 : 3) ДМФА—ДМСО, KClO_4	—	—	11,9

* 0,12 М KClO_4

** 0,3 М KClO_4

*** 0,7 М KClO_4

Обозначения: ДМФА—диметилформамид, ПК—пропиленкарбонат, БЛ—бутиролактон, ДМСО—диметилсульфоксид.

Типичные разрядные кривые серного электрода в диметилсульфоксиде и в его смеси с бутиролактоном приведены на рис. 23. В первом растворителе на разрядной кривой наблюдаются три ступени, а в смешанном — две. Идентификация

этих ступеней в работе [48] проведена не была, однако, анализ полученных данных указывает на образование полисульфидов в процессе разряда серного электрода. Было установлено, что после разряда значительное количество серы с электрода перешло в раствор, который имел интенсивную оранжевую или темно-красную окраску, обусловленную образованием полисульфидов от S_2^{2-} до S_5^{2-} . В работе [228]

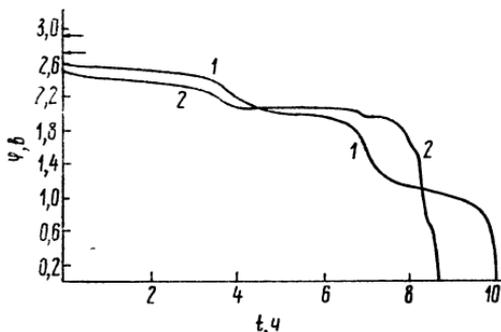


Рис. 23. Разрядные кривые серно-графитового (85%—15%) катода в 1 M $KClO_4$ в диметилсульфоксиде (1) и в 0,42 M $KClO_4$ в смеси бутиролактон—диметилсульфоксид (4 : 1) (2). Плотность разрядного тока 2,2 $ма/см^2$. Выход по току: 1—15,4%; 2—20,0%. Потенциалы даны по отношению к литиевому электроду

было показано, что при электровосстановлении серы в диметилсульфоксиде образуется устойчивый анион S_8^{2-} . K_2S_5 растворим в диметилсульфоксиде и в некоторых других растворителях. В пропиленкарбонате он практически нерастворим, что может являться причиной электрохимической неактивности серного электрода в этом растворителе. Следует, однако, отметить, что в работе [42] приводится разрядная кривая серного электрода (50% S+50% C) в 1 M $LiClO_4$ в пропиленкарбонате при токе 10 $ма/см^2$ с выходом по току в несколько процентов. Детали эксперимента в работе [42] для серного электрода отсутствуют.

По мере насыщения раствора полисульфидами происходит блокировка электрода и он заполяризовывается. Наличие в растворе полисульфидов должно приводить к их взаимодействию с литиевым анодом и к саморазряду источника тока. Таким образом, сера является электроактивной в ряде органических растворителей и может быть использована для создания положительного электрода. Однако, образование растворимых полисульфидов в процессе разряда является серьезным препятствием для использования серного электрода в реальных конструкциях. В дискуссии [227] Габано со-

общил, что лаборатория фирмы SAFT разработала систему литий—сера в качестве первичного источника тока с 30 %-ной реализацией серы при токе 1 ма/см^2 . Электролитом в этом макете служил раствор LiBF_4 в тетрагидрофуране. Однако, фирма отказалась от дальнейшей разработки этой системы ввиду большого саморазряда элемента вследствие образования полисульфидов. Дальнейшая разработка серного электрода должна быть связана, таким образом, с поисками приемлемого электролита, не дающего полисульфидов, или с использованием ионообменных мембран в качестве сепараторов.

6.5. Катоды из других веществ

Кроме рассмотренных выше веществ, для использования в источниках тока с органическими растворителями были предложены и другие соединения, перечисленные в разделе 1. Однако, большинство из них либо служит предметом патентования и пока не исследовано, либо исследования прекращены в силу невысокой их эффективности. Поэтому мы рассмотрим только такие вещества, которые реально использовались для создания положительного электрода и имеются более или менее подробные сообщения о поведении таких электродов.

Наряду с солями, для создания положительного электрода в рассматриваемых источниках тока было предложено использовать окислы металлов. Электрод из Ag_2O готовился [13] из смеси равных частей (по весу) серебряной стружки, порошка Ag_2O , углерода и порошка серы, которая использовалась, по-видимому, для облегчения восстановления Ag_2O . Такой электрод в растворе $0,46 \text{ M LiBr}$ в ацетонитриле при токе 10 ма/см^2 поляризовался на $0,2 \text{ в}$, а в таком же растворе в пропиленкарбонате — на $0,9 \text{ в}$. Влага в растворе в пропиленкарбонате мало влияет на потенциал электрода при разомкнутой цепи, но несколько уменьшает поляризацию при разряде. Аналогичное поведение наблюдалось и в растворе $0,46 \text{ M LiBr}$ в диметилсульфоксиде. При содержании воды 1,7% и при разрядном токе 10 ма/см^2 поляризация уменьшалась по сравнению с безводным электролитом, но составляла тем не менее значительную величину — 1 в . Механизм разряда такого Ag_2O -электрода неизвестен, однако, приведенные данные указывают на существенное влияние растворителя на разрядные характеристики электрода.

Имеются также сведения о разработке окисно-медного электрода [24]. Он может быть приготовлен либо анодным окислением спеченной меди, нанесенной предварительно на медную сетку, либо термическим окислением меди при 900° в атмосфере кислорода. Кроме того, Cu_2O -электрод можно приготовить термической обработкой смеси из равных час-

тей бикарбоната меди и восстановленной меди в атмосфере кислорода при 900° . Э. д. с. элемента $\text{Li}-\text{CuO}$ с электролитом $1,3 \text{ M LiClO}_4$ в тетрагидрофуране составляла $2,5 \text{ в}$ и коэффициент использования катода равнялся 100% .

Несомненный интерес представляет использование органических веществ в качестве активных компонентов положительного электрода. Вильямс и другие [49] с этой целью использовали дихлоризоциануровую кислоту (см. стр. 52). Растворимость этого вещества в 2 M LiClO_4 в метилформиате, который использовался в качестве электролита, составляет $0,65 \text{ моль/л}$ ($13 \text{ вес.}\%$), так что электрод из такого вещества можно использовать лишь в резервных источниках тока, или, как это сделали авторы [49], в системе с непрерывной подачей электроактивных веществ.

Катод из этого соединения готовился путем смешивания порошков дихлоризоциануровой кислоты (83%), ацетиленовой сажи (16%) и графитированных нитей (1%) с последующим прессованием при 21 кг/см^2 . Это дает электроды с пористостью $60-70\%$. Количество вещества составляло приблизительно 100 мг/см^2 , что соответствует $2,5 \text{ а-мин/см}^2$.

Дихлоризоциануровая кислота восстанавливается с присоединением 4 электронов и в качестве продуктов реакции дает циануровую кислоту и LiCl , который в процессе разряда выпадает в осадок. Механизм восстановления авторы [49] не приводят. Процесс восстановления происходит необратимо, причем на кривой восстановления не наблюдается ступеней, соответствующих последовательному присоединению 4 электронов, т. е. восстановление проходит в одну стадию. Потенциал этого электрода по отношению к литиевому составляет $4,0 \text{ в}$. При разряде током $5,8 \text{ ма/см}^2$ напряжение пары литий—дихлоризоциануровая кислота равно $3,2 \text{ в}$, а выход по току на катоде составляет 57% . При понижении плотности разрядного тока он увеличивается до $60-70\%$. При закорачивании такого элемента ток достигает 200 ма/см^2 .

Таким образом, положительный электрод на основе дихлоризоциануровой кислоты, разработанный в [49], представляет очевидный интерес и использован для практической реализации источника тока с непрерывной подачей деполяризаторов. Эта работа показывает перспективность использования органических окислителей в качестве положительного электрода в источниках тока с литиевым анодом.

6.6. Растворимость катодных активных масс (солей) в органических электролитах

В разделе 4 в связи с применением электродов второго рода в качестве электродов сравнения было показано, что повышенная растворимость соли влияет на потенциал элект-

рода. При использовании солевых электродов в качестве катодов в источниках тока растворимость соли приводит к саморазряду, поскольку катионы цветных и тяжелых металлов будут восстанавливаться на аноде, окисляя литий. Поэтому вопрос о растворимости катодной соли приобретает большое значение при конструировании источника тока.

Растворимость соли в растворителе определяется энергией кристаллической решетки соли и энергией сольватации ионов (или молекул в случае неполной диссоциации). При наличии в растворителе загрязнений растворимость может заметно увеличиться из-за комплексообразования или избирательной сольватации ионов. В растворе электролита растворимость изменяется вследствие изменения коэффициента активности ионов или из-за комплексообразования. Применительно к малорастворимым солям наибольшее значение имеет последний процесс, поскольку вследствие комплексообразования растворимость соли может увеличиться на несколько порядков.

Рао и Холмс [229] исследовали растворимость ряда галогенидов в апротонных растворителях как в чистых, так и с добавками солей и других веществ. Результаты их измерений приведены в табл. 19, сокращенные названия растворителей такие же, как в табл. 18. Как видно из табл. 19, растворимость солей, кроме AgCl и CuF_2 , существенно меняется при переходе от одного растворителя к другому, причем наиболь-

Таблица 19

Растворимость (моль/л) катодных активных масс (солей)
в органических растворителях при 25°

Растворитель	CuCl	CuCl_2	CuF_2	AgCl	HgCl	HgCl_2	PbCl_2
ПК	0,004	0,008	0,0002	0,0001	0,0001	> 0,1	0,0001
БЛ	0,0003	0,003	0,0002	0,0001	0,0001	> 0,1	0,0005
ДМФА	> 0,1	> 0,1	0,0003	0,0001	0,0032	> 0,1	> 0,1
0,5 об. % H_2O							
ПК	0,0071	0,023	0,0006	0,0001	0,0001	> 0,1	0,0002
БЛ	0,01	0,038	0,0005	0,0001	0,0001	> 0,1	0,0005
ДМФА	> 0,1	> 0,1	> 0,1	0,0001	0,0035	> 0,1	> 0,1
В присутствии солей							
0,02 М LiCl —БЛ				0,024	0,02		0,01
0,27 М LiCl —БЛ				0,1	0,1		0,1
0,02 М LiCl —ДМФА				> 0,1	0,02		> 0,1
0,27 М LiCl —ДМФА				> 0,1	0,1		> 0,1
0,01 М MgCl_2 —ПК				0,018	0,0003		0,0004
0,135 М MgCl_2 —ПК				0,01	0,0003		0,005

шая растворимость наблюдается в диметилформамиде. При добавлении воды к растворителю растворимость солей меди сильно возрастает. Это, очевидно, объясняется гидратацией ионов меди, поскольку ее соли являются гигроскопичными и образуют кристаллогидраты. Растворимость хлоридов серебра, ртути и свинца мало зависит от добавок воды. Растворимость кристаллогидрата $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пропиленкарбонате равна 0,012 моль/л, т. е. значительно выше, чем растворимость безводной соли.

В табл. 19 приведены также растворимости катодных солей в присутствии в растворе хлоридов. При наличии в растворе ионов Cl^- растворимость хлоридов значительно возрастает. В 0,27 М LiCl в бутиролактоне хлориды серебра, меди и свинца полностью растворимы. Вызывает удивление низкая растворимость AgCl и PbCl_2 в 0,135 М MgCl_2 в пропиленкарбонате. Согласно приведенным в разделе 4 данным Батлера и сотр. [150, 197] (табл. 11), константа образования AgCl_2^- в этом растворителе очень высока и практически концентрация этого комплекса должна равняться концентрации хлорид-ионов. Такое большое расхождение в данных двух работ может быть вызвано либо разными катионами (в [150] использовалась соль $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$, а в [229] MgCl_2), что маловероятно, либо экспериментальными ошибками. Рао и Холмс [229] определяли растворимость полярографическим методом, и если комплекс AgCl_2^- в пропиленкарбонате не восстанавливается на ртутном электроде, то приведенные в табл. 19 данные по растворимости AgCl в растворе MgCl_2 в пропиленкарбонате являются неправильными. В работе Батлера [150] растворимость AgCl в этом растворителе определялась прямым методом, так что большая ошибка маловероятна.

Полярные органические соединения также могут повышать растворимость труднорастворимых солей. В этой же работе [229] была исследована растворимость CuCl_2 в 1 М LiAlCl_4 в пропиленкарбонате с добавками (5% по объему) аллилового спирта, пропионового альдегида и окиси пропилена. В растворе без добавок растворимость CuCl_2 составляет 0,006 моль/л, а в присутствии этих веществ увеличивается примерно в 5 раз. Поскольку небольшие добавки органических веществ не могут заметно изменить объемных свойств растворителя, то такое повышение растворимости может быть связано лишь с избирательной сольватацией или комплексообразованием, что в данном случае является идентичным. Эти результаты показывают, что загрязнения в растворителе могут значительно повышать растворимость катодных солей и, следовательно скорость саморазряда источника тока. Поэтому для уменьшения саморазряда необходимо проводить тщательную очистку растворителя.

Кроме рассмотренных причин растворимость может увеличиваться в результате ионного обмена. Так, например, растворимость CuF_2 в растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате, содержащем небольшие примеси воды, увеличивается за счет обмена ионов Li^+ и Cu^{2+} , поскольку $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ обладает значительной растворимостью [229].

Таким образом, приведенные данные показывают, что в «чистых» условиях растворимость солей, которые использовались для изготовления катодов, составляет от (1—2) 10^{-4} М для AgCl и CuF_2 до нескольких тысячных моля в случае хлоридов меди. Из других солей растворимость NiS в растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате составляет меньше 10^{-4} М [42]; сульфид меди в растворе LiClO_4 в смеси 1,2-диметоксиэтана с тетрагидрофураном обладает очень низкой растворимостью [64]. Низкая растворимость соли катода обеспечивает малый саморазряд источника тока. Однако, с увеличением растворимости соли улучшаются разрядные характеристики катода. В обзоре Ясинского [12] указывается на влияние растворимости CuF_2 на разряд электрода. При наличии воды в электролите растворимость CuF_2 увеличивается, что приводит к увеличению выхода по току. На основании общих представлений можно полагать, что с увеличением растворимости катодной соли возрастает ток обмена и, следовательно, улучшаются разрядные характеристики электрода. Поэтому при выборе катодной соли и электролита необходимо подбирать оптимальные условия, которые должны обеспечить необходимые разрядные характеристики при требуемой скорости саморазряда.

7. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

7.1. Типы разрабатываемых элементов и конструкция химических источников тока с высокой удельной энергией

Интенсивная научно-исследовательская работа последних 10 лет дала возможность перейти к конструированию и испытанию лабораторных макетов элементов и аккумуляторов высокой удельной энергии с жидкими электролитами на основе органических растворителей. Некоторые зарубежные фирмы вплотную приблизились к налаживанию промышленного производства изделий. В связи с этим широко обсуждаются возможные области применения этих химических источников тока нового типа. Справедливо отмечается, что источники тока с органическими электролитами не смогут заменить все другие ныне существующие источники тока. Тем не менее,

большинство специалистов считает, что они получают довольно широкое распространение и найдут самое разнообразное применение. Существенным недостатком этого типа химических источников тока на сегодня являются малые удельные мощности. Это обусловлено меньшей электропроводностью электролитов на основе органических растворителей по сравнению с водными электролитами и недостаточно высокими скоростями процессов, протекающих на положительном электроде источника тока. Необходимо, однако, иметь в виду, что научно-исследовательская работа в этой области интенсивно продолжается и характеристики источников тока этого типа, несомненно, будут улучшаться, а это приведет к расширению сферы их применения. Кроме того, нужно учитывать также возможность преодоления отдельных слабых сторон созданием гибридных систем из нескольких источников тока разного типа, сочетающих в себе сильные стороны конкретных систем.

Области применения новых источников тока с органическим электролитом определяются их положительными качествами: 1) высокой удельной энергией; по этому параметру они значительно превосходят существующие источники тока других типов, 2) герметичностью, которая присуща этим источникам тока, поскольку они крайне чувствительны к составным частям воздуха; 3) работоспособностью в широком диапазоне температур. Особенно ценно то, что источники тока с органическим электролитом сохраняют удовлетворительную работоспособность при очень низких температурах (до -50°).

Типы разрабатываемых в настоящее время элементов зависят от особенностей конкретной системы. Исследования показали, что некоторые системы удовлетворительно циклируются. Поэтому на основе систем с органическим электролитом возможно создание как первичных источников тока, так и аккумуляторов.

Поскольку создание первичных элементов представляет собой более простую задачу, то работы в этом направлении продвинуты в большей степени, нежели в области создания аккумуляторов. Но и в создании аккумуляторов отмечаются значительные успехи. Элементы, имеющие непродолжительные сроки хранения, предназначаются для использования в качестве резервных.

Большинство лабораторных образцов элементов и аккумуляторов выполнены в форме прямоугольных параллелепипедов. Тонкие плоские электроды набираются в пакеты, причем анодов почти всегда на один больше, чем катодов. Объясняется это тем, что процессы на катодах уступают по скорости процессам на анодах. Поэтому одной из основных характеристик элементов является коэффициент использования активной массы катодов, а не анодов.

Между электродами помещаются сепараторы, которые увеличивают срок хранения элементов (замедляют саморазряд) и препятствуют короткому замыканию дендритами металлов. Учитывая, что электропроводность электролитов невысокая, расстояние между электродами делают минимальным. Этим же объясняется и малая толщина электродов: омические потери в порах электрода также должны быть сведены к минимуму. По этой же причине общая пористость сепараторов должна быть возможно большей.

Собранные пакеты погружаются в электролит. Баки элементов изготавливают из разных материалов: металлов и полимеров. Сборку элементов производят в боксах в атмосфере сухого чистого аргона. Атмосферу в боксах контролируют на содержание влаги и кислорода. Ее удается очистить настолько, что содержание кислорода и воды в ней не превышает тысячных долей процента.

Герметичность батарей достигается применением борнов специальной конструкции и герметизацией корпуса путем приваривания, припаивания или приклейки крышки к баку специальными клеями. В ходе заряда и разряда в батареях газовыделения не происходит, если для сборки были использованы достаточно качественные материалы и сборка производилась в чистой атмосфере. Однако в процессе заряда и разряда могут меняться объемы активных масс электродов. Поэтому конструкция в целом не может быть очень жесткой.

Разрабатываются также элементы пуговичной конструкции. В них используется только одна пара электродов.

Фирма Monsanto Research Corp. (США) разработала ленточный элемент резервного типа. В нем активные массы — анодная и катодная — нанесены ровным слоем на обе стороны тонкой ленты, служащей сепаратором. Лента протягивается непрерывно или периодически между двумя токосъемными валиками и в этом месте увлажняется электролитом.

Более подробно конструктивные особенности элементов и батарей будут отмечаться при рассмотрении конкретных систем.

7.2. Разрядные характеристики

7.2.1. Система $Li - NiF_2$

Работа по созданию аккумуляторов на основе этой системы проводилась фирмой Gulton Industries в США. Опубликованы некоторые конструктивные подробности [11, 39]. Литиевый электрод изготавливают из пасты, состоящей из порошка лития (90%), диспергированного в минеральном масле, порошка никеля (10%) или угля.

Катод описан в разделе 6.

В качестве электролита был выбран насыщенный раствор KPF_6 (90 г/л) в пропиленкарбонате. Этот электролит имеет электропроводность $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и совместим с материалами электродов. Размеры электродов: площадь 48 см², толщина литиевых электродов около 0,3 мм, катодов — около 0,8 мм. Из этих электродов собираются пакеты из 14 литиевых анодов и 13 никель-фторидных катодов. В качестве сепаратора используют нетканую полипропиленовую пленку пористостью около 60% и толщиной в сжатом состоянии 0,2 мм. Сепаратор в виде непрерывной ленты заплетается между электродными пластинами.

Готовый пакет помещают в полипропиленовый бак, заливают электролит и бак запаивают. Внутреннее сопротивление такого элемента, найденное экспериментально, равно 0,35 ом. Запас энергии приблизительно такой же, как у двух никель-кадмиевых элементов на 20 а-ч при почти в 8 раз меньшем весе.

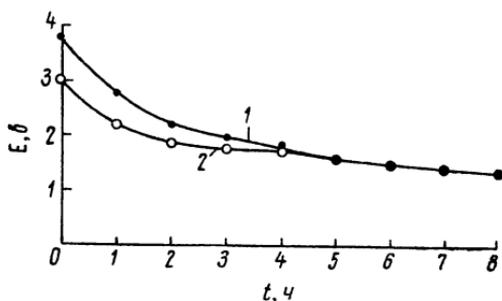


Рис. 24. Разрядные кривые аккумулятора $Li-NiF_2$ с 12-часовой скоростью разряда.

1 — 2-й цикл; 2 — 75-й цикл

На рис. 24 показаны две разрядные кривые лабораторного образца элемента. Разряд осуществлялся в течение 12 ч (разрядный ток в амперах численно был равен емкости, выраженной в амперчасах, деленной на 12). У элементов, разряженных на 67% исходной емкости, напряжение после нескольких циклов повышается. Перезарядку этих элементов осуществляют при постоянном напряжении 3,6 в. При этом напряжении потенциал разложения пропиленкарбонатного электролита еще не достигается. На рис. 25 показана кривая накопления емкости во время зарядки. Видно, что уже через 1 ч восстанавливается более 50% емкости. Элементы испытывались в интервале температур от 0 до 50°. Элементы хранили в активированном состоянии при комнатной температуре полтора года. За это время они потеряли только 10% емкости и не имели видимых признаков разрушения.

Реальная удельная энергия элементов Li-NiF_2 с учетом веса всех деталей конструкции равна 220 вт-ч/кг , что составляет 16% от теоретической. Плотность тока при разряде 3 а/см^2 . Элементы работают около 1000 циклов [59].

Разрабатываемые элементы предназначены для питания двигателя электромобиля [39]. Их энергетические возможности достаточны для длительного движения электромобиля с высокой крейсерской скоростью. Однако для движения с ускорением и преодоления подъемов ее мощность недостаточна.

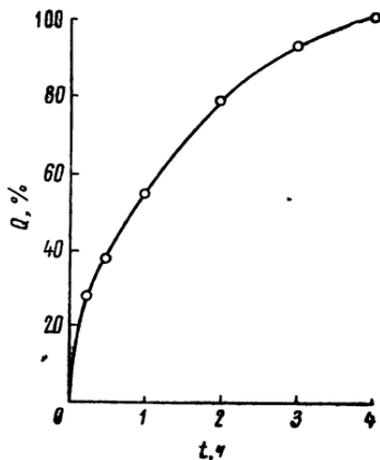


Рис. 25. Зависимость емкости Q , воспринимаемой аккумулятором Li-NiF_2 при заряде при постоянном напряжении, равном $3,6 \text{ в}$, от времени заряда

Фирма Gulton Industries предполагает обойти это затруднение сочетанием литий-никельфторидного аккумулятора высокой удельной энергии с никель-кадмиевым аккумулятором высокой удельной мощности, который будет подзаряжаться при движении без ускорения и на стоянках от литий-никельфторидного аккумулятора. Фирма разработала никель-кадмиевые аккумуляторы с биполярными электродами, которые кратковременно выдерживают плотность тока $1,5 \text{ а/см}^2$. Это соответствует удельной мощности 2500 вт/кг . При длительности в несколько минут возможен отбор мощности 750 вт/кг . Расчет показал, что необходимые для электромобиля 100 в и 50 а дадут две последовательно соединенные батареи по 50 литий-никельфторидных элементов в каждой, работающих параллельно. Литиевая батарея на 25 ктв-ч будет весить около 100 кг и занимать объем приблизительно 30 дм^3 [39].

Литий-никельфторидные аккумуляторы предназначены также для обеспечения энергией легкого портативного автономного инструмента. Для этой цели были изготовлены и ис-

пытаны аккумуляторы емкостью от 1 до 20 а-ч для питания электродрелей. Разрабатываются и пуговичные аккумуляторы для легких радиоустройств [231]. Надо полагать, что в ближайшие годы появятся и другие изделия на этой перспективной электрохимической системе.

В 1969 году работники фирмы утверждали [59], что основной задачей является переход к массовому производству, причем этот переход может быть осуществлен в течение одного года. Стоимость литий-никельфторидных аккумуляторов при массовом производстве не превысит стоимость свинцовых аккумуляторов в расчете на киловатт-час энергии.

7.2.2. Система Li — CuS

Теоретическая удельная энергия для системы $2\text{Li} + \text{CuS} = \text{Li}_2\text{S} + \text{Cu}$ равна 1100 вт-ч/кг, а э. д. с. 2,15 в.

Первичные элементы на основе этой системы разработаны французской фирмой САФТ [10, 16, 18, 64, 204, 232]. Было создано два типа элементов: Li-20 на 20 а-ч и Li-70 на 70 а-ч. В этом варианте батарей в качестве электролита использовали раствор LiClO_4 (15 вес.%) в изопропиламин. Электропроводность выбранного электролита равна $7 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

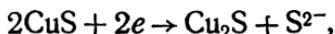
Так как электролит относительно слабо проводит ток, то это наложило отпечаток на конструкцию элементов: в них работают тонкие плоские электроды с небольшими зазорами между ними. Катод имеет толщину 1,4 мм, анод 1,5 мм. Расстояние между электродами 0,3 мм.

Литиевые электроды представляют собой тонкие пластины металлического лития (чистота 99%), к верхней части которых приварены стальные решетчатые токосъемы. Место сварки в электролите не корродирует.

В качестве сепараторов использовали нейлон. Из этого же материала изготавливали и корпус элемента. Пакет собирали из 6 катодов и 5 анодов. Банку герметизировали приклеиванием крышки к корпусу специальным клеем. Габариты элементов: Li-20— $82 \times 57 \times 30$ мм и Li-70— $200 \times 79 \times 26$. Элемент Li-20 весит 170 г, а Li-70 510 г. Объединением 7 элементов Li-70 собирали батареи на 12 в. Веса отдельных компонентов элемента Li-70: CuS 154 г (36%); Li 77 г (9%); электролит 118 г (23%); основа катода и внутренние соединения 36 г (7%); корпус и выходные клеммы 125 г (25%). Таким образом, вес активных составляющих достигал почти 70% от общего веса батареи.

Элементы в процессе испытаний разряжали на постоянные сопротивления 5, 10 и 22 ом. На рис. 26 показаны разрядные кривые элементов Li-20 (внутреннее сопротивление элемента 1 ом). Видно, что разрядные кривые элемента Li—CuS имеют

две характерные ступени. Первая горизонтальная ступень при напряжении около 1,8 в соответствует первой стадии восстановления CuS :



а вторая площадка, при напряжении около 1,5 в — второй стадии восстановления CuS :



В конце разряда элемент подсыхает, а катоды сильно вздуваются. Это приводит к увеличению омических потерь. Если механически препятствовать вздуванию катодов (применение сжимающего хомутика), то характеристики элемента улучшаются.

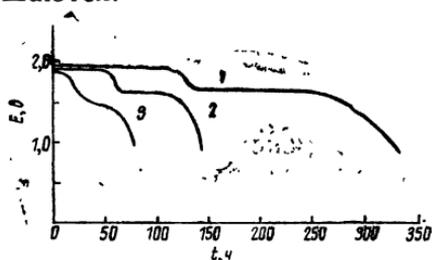


Рис. 26. Разрядные кривые элемента $\text{Li-20}(\text{Li-CuS})$ при 20° . Нагрузка:

1 — 22 Ом; 2 — 10 Ом; 3 — 5 Ом

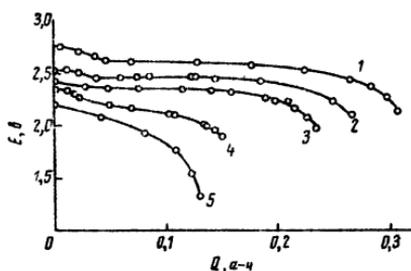


Рис. 27. Разрядные кривые элемента Li-AgCl . Электролит — 1 М LiAlCl_4 в пропиленкарбонате. Площадь поверхности электродов 41 см^2 . Состав катода: 75% AgCl , 10% Ag , 15% углеродной добавки. Плотность разрядного тока, ма/см^2 :

1 — 0,98; 2 — 1,7; 3 — 2,9; 4 — 4,4; 5 — 6,0

Элементы Li-20 при плотности тока $0,3 \text{ ма/см}^2$ разряжались более 250 ч, причем активная масса катода (CuS) была использована на 67,3%. Элемент развил реальную удельную энергию 189 вт-ч/кг . При увеличении плотности тока до $1,1 \text{ ма/см}^2$ удельная энергия снизилась до 143 вт-ч/кг . Элементы Li-70 при плотности тока $0,35 \text{ ма/см}^2$ разряжались 210 ч и отдали 210 вт-ч/кг . При использовании сжимающего хомутика продолжительность разряда увеличилась до 250 ч и удельная энергия составила 250 вт-ч/кг . Таким образом, реальная удельная энергия элементов системы Li-CuS составляет 13—22% от теоретической.

Влияние температуры на характеристики элемента Li-20 видно из данных, приведенных в табл. 20. Из этих данных следует, что даже при таких низких температурах, как -40° , работоспособность элемента Li-20 не падает катастрофически низко.

Влияние температуры на характеристики элемента Li-20

Температура, °С	+20	0	-20	-40
Емкость, а-ч	20	16	14	5
Удельная энергия, вт-ч/кг	190	160	120	35

Сохранность элементов Li—CuS оказалась не очень высокой. За два месяца хранения в активном состоянии они снизили удельную энергию приблизительно на 10%. Поскольку растворимость CuS в изопропилаmine очень мала, нужно полагать, что причиной снижения характеристик элемента при хранении является коррозия лития в изопропилаmine. Не удивительно, что дальнейшее совершенствование элементов Li—CuS пошло по пути замены электролита на основе изопропиламина на электролит, представляющий собой раствор LiClO₄ в смеси диметоксиэтана с тетрагидрофураном [18]. Эти растворители являются апротонными и потому совместимы с металлическим литием.

Первая серия элементов с новым электролитом потеряла за 3 месяца хранения в активированном состоянии только 5% энергии. Однако при более длительном хранении наблюдали дефекты в виде искажения формы электродов и значительного увеличения внутреннего сопротивления [64, 232]. Было установлено, что эти дефекты обусловлены распадом диметоксиэтана, который катализируется примесями в металлическом литии и следами воды в электролите. Проблема была решена путем использования высококачественного лития (99,9%) и полностью обезвоженного электролита. В настоящее время разработаны элементы, которые за год хранения теряют только 5—10% емкости. Э. д. с. при хранении не изменяется, а внутреннее сопротивление увеличивается от 1,5 до 2,5 ом. В этих элементах в качестве сепараторов используют полипропиленовую ткань. Корпус изготавливают из луженой жести. Разработаны разные элементы емкостью от 9 до 30 а-ч и объемом от 30 до 100 см³. Созданы батареи для военных целей на 9 а-ч и 17,2 в. Удельная энергия элемента на 30 а-ч при плотности тока 0,25 ма/см² составляет 300 вт-ч/кг, а при плотности тока 5,2 ма/см² — 100 вт-ч/кг.

7.2.3. Система Li—AgCl

Теоретическая удельная энергия системы Li+AgCl=LiCl+Ag равна 500 вт-ч/кг, а э. д. с. 2,84 в. Вторичный элемент на этой электрохимической системе разрабатывает фирма Локхид Миссилс и Спайс К° в США [15, 233, 234]. Рабо-

ты эти ведутся с начала 60-х годов, но дали пока довольно скромные результаты. Тем не менее разработан уже прототип аккумулятора емкостью 10 а-ч. О конструкции этого аккумулятора известно немного.

Литиевые аноды изготавливают прокатыванием двух пластин металлического лития толщиной 0,51 мм одновременно с сеткой из серебряного никеля, помещенной между пластинами лития. Катод готовится нанесением на серебряную тянутую сетку пасты из AgCl (75—90 вес. %), чешуйчатого серебряного порошка и графита или ацетиленовой сажи с последующим высушиванием при 120°. В качестве электролита первоначально использовали раствор LiAlCl_4 в нитрометане, но впоследствии он был заменен 0,7 М раствором LiAlCl_4 в пропиленкарбонате. Удельная электропроводность этого раствора равна $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Отмечается, что электропроводность можно увеличить добавкой эфира или толуола [234]. Сепарационный материал — стеклоткань, так как она обладает наименьшим сопротивлением в указанном электролите.

Пакеты, набранные из анодов и катодов, разделенных сепаратором, помещают в алюминиевый корпус, к которому дуговой сваркой приваривают крышку. Вся сборка осуществляется в атмосфере аргона. Размеры аккумулятора $10,2 \times 5,1 \times 2,5 \text{ см}$. Веса отдельных компонентов таковы: электролит 156 г (32,7%), положительные электроды — 122,2 г (25,6%), положительный активный материал (AgCl) 64 г (13,4%); отрицательные электроды 57,6 г (12,2%); отрицательный активный материал (Li) 17,0 г (3,6%), соединения, корпус, клеммы 140,7 г (29,5%) [12].

Лабораторные образцы испытывали при разных температурах, разряжали с разной скоростью и циклировали. На рис. 27 показаны разрядные кривые элемента Li—AgCl , в котором площадь поверхности электрода равна 41 см^2 [12]. Видно, что разрядные кривые имеют горизонтальную ступеньку. С ростом плотности тока протяженность площадки сокращается и снижается напряжение на элементе. Было показано, что снижение напряжения обусловлено главным образом омическими потерями.

Для реальной удельной энергии сообщаются разные величины: 50—70 вт-ч/кг при разрядной плотности тока 1 ма/см^2 и 60—200 вт-ч/кг при плотности тока $0,23 \text{ ма/см}^2$. Эти величины сообщались в разное время и разными авторами. Не исключено, что они отражают постепенное улучшение характеристик аккумулятора при конструктивных доработках.

Аккумулятор испытывали в интервале температур от -30° до $+65^\circ$. При температуре -30° и плотности тока 10 ма/см^2 напряжение на элементе на 0,9 в ниже, чем при комнатной температуре.

О саморазряде и сохранности аккумуляторов Li—AgCl ничего не сообщалось. Аккумулятор циклировали до 200 раз. При циклировании слабым местом аккумулятора является литиевый анод, за счет которого в основном увеличивается внутреннее сопротивление. Возможно, это подтверждает выводы сотрудников фирмы Gulton Industries о трудности циклирования аккумуляторов с гладкими литиевыми анодами (см. выше). Высказывалось мнение [235], что аккумулятор Li—AgCl имеет неудовлетворительные рабочие характеристики потому, что в нем литиевый анод работает как электрод первого рода. Эти же авторы показали [44], что при замене хлорида на ацетат литиевый анод начинает работать как электрод второго рода, а это может быть использовано при создании аккумуляторов на основе системы Li—AgCl.

Другая американская фирма Sprague Electric Company разрабатывает первичный пуговичный элемент на основе системы Li—AgCl [27]. Внутренние размеры элемента: диаметр 15 мм, высота 13 мм. Элементы собирали в сухом боксе в атмосфере аргона, содержащего не больше 10⁻⁴% воды и кислорода. Катодное пространство заполняли приблизительно 1 г смеси AgCl с ацетиленовой сажей, анодное 1/3 г Li. В элементе было около 4 мл электролита: раствор LiAlCl₄ в пропиленкарбонате, насыщенный по LiCl. Общий вес элемента — около 10 г.

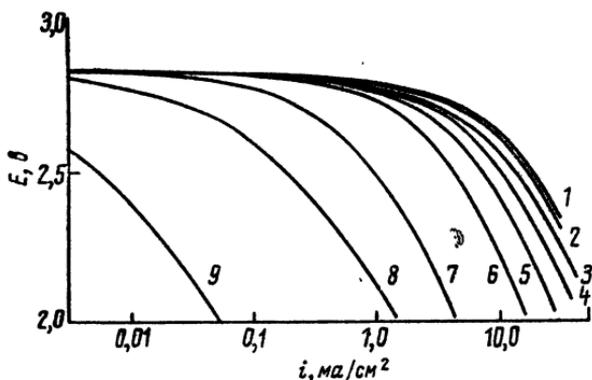


Рис. 28. Зависимость напряжения на пуговичном элементе Li—AgCl от плотности тока при температурах:

1 — 125°; 2 — 100°; 3 — 80°; 4 — 62°; 5 — 44°; 6 — комнатная; 7 — 0; 8 — -25°; 9 — -55°

Испытания элемента показали, что с ростом плотности тока и при снижении температуры увеличивается его поляризация (рис. 28). Указывается несколько причин поляризации: омическая, концентрационная и химическая поляризации. Полученные данные показывают, что при повышенных темпера-

турах поляризация элемента обусловлена, в основном, омическими потерями, тогда как при пониженных температурах возрастает роль других видов поляризации, прежде всего, концентрационной поляризации.

Поляризация элемента Li—AgCl , как и всякого другого, увеличивается с ростом степени или глубины разряда. Пуговичный элемент Li—AgCl довольно хорошо сохраняет постоянство напряжения в ходе разряда при не слишком низких температурах.

Пуговичные элементы Li—AgCl подвергали ускоренным испытаниям на сохранность. Эта методика основана на линейной зависимости логарифма срока хранения от обратной абсолютной температуры. Наличие такой определенной зависимости дает возможность, проведя испытания при нескольких повышенных температурах, определить сохранность элемента в нормальных условиях или при пониженных температурах при условии, конечно, что механизм процессов саморазряда в этом интервале температур не изменяется. Опыт показал, что сохранность для пуговичных элементов Li—AgCl при комнатной температуре равна 1,3—4,0 года (максимальное значение 7,8 лет). За это время емкость элементов падает до 10% от исходной. Следовательно, сохранность этих элементов очень хорошая.

Резюмируя, можно сказать, что система Li—AgCl обладает хорошей работоспособностью как первичный элемент и неудовлетворительной как аккумулятор. Необходимо, однако, учитывать, что разработанность аккумуляторов на основе этой системы еще недостаточна, чтобы делать окончательные суждения о ее перспективности.

7.2.4. Система Li—CuF_2

Теоретическая удельная энергия системы $2\text{Li} + \text{CuF}_2 = 2\text{LiF} + \text{Cu}$ равна 1165 *вт-ч/кг*; э. д. с. 3,55 *в*.

Ряд американских фирм работает над созданием первичных элементов на основе указанной системы. Однако и эти работы продвинуты еще относительно мало. Наиболее результативно работы велись фирмой Lockheed Missiles and Space Agency [37]. Фирма ставит себе целью создание элементов на низкие скорости разряда (100-часовой режим), но зато высокой удельной энергии (выше 650 *вт-ч/кг*). В 1966 году сообщались следующие результаты. Испытывали небольшие экспериментальные элементы емкостью 2 *а-ч*, а также элементы на 25 *а-ч*. Последние герметизировали в алюминиевом корпусе привариванием дна. В качестве электролита был выбран раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате (удельная электропроводность $5,7 \cdot 10^{-3}$ *ом⁻¹·см⁻¹* при 23°), хотя перво-

начально использовали насыщенный раствор NaPF_6 в пропиленкарбонате. Литиевые электроды готовили из порошкообразного лития прессованием сетки с пастой и из ленты металлического лития. Поляризация анодов обоих типов была одинаковой, поэтому в дальнейшем использовали гладкие литиевые аноды, поскольку технология их изготовления проще. Катоды готовили из разнообразных смесей, содержащих CuF_2 , графит, ацетиленовую сажу, порошки серебра и меди. В качестве сепараторов применяли стеклянную бумагу, полипропиленовую бумагу и нетканую вискозную пленку.

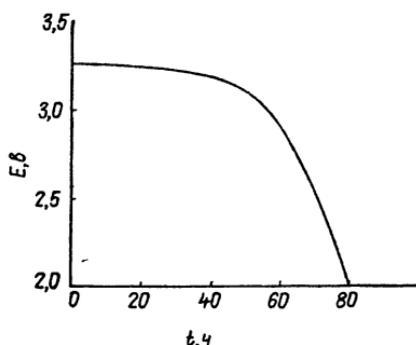


Рис. 29. Разряд элемента $\text{Li}-\text{CuF}_2$ емкостью 25 а-ч [37]. Температура $\sim 38^\circ$. Анод — прокаланный литий. Катод — 90% CuF_2 , 5% графитированных волокон, 3% чешуйчатого графита, 2% — ацетиленовой сажи. Электролит — раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате. Сепаратор — стеклянная бумага и нетканая вискозная пленка. Разрядный ток 250 ма.

На рис. 29 показана разрядная кривая элемента емкостью 25 а-ч током 250 ма. Элемент разряжали до конечного напряжения 2 в и разряд длился 80 ч. В течение приблизительно 60 ч напряжение на элементе изменяется относительно мало. Разрядная кривая одноступенчатая, что свидетельствует об отсутствии стадийности восстановления CuF_2 (в отличие от CuS). Удельная энергия составила около 140 вт-ч/кг при среднем напряжении 3 в.

Экспериментальные элементы разряжали при комнатной температуре и плотностях тока 0,22; 0,5 и 1,0 ма/см². Коэффициент использования CuF_2 был несколько выше 25%. Эти элементы можно было разряжать при более высоких плотностях тока (до 2 ма/см²) при повышенной температуре (72°). О дальнейшем развитии этих работ ничего не сообщалось.

В NASA, Lewis Research Center (США) испытывали элемент Li /11%-ный раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате/ CuF_2 . Элемент состоит из одного катода (82,5% CuF_2 ; 11,4% графита и 6,1% бумажной пульпы) и двух анодов. Сепаратор — микропористая резина. Емкость элемента около 5 а-ч. Его разряжали плотностью тока 0,5 ма/см^2 при 35° от 3,2 в начального напряжения до 2,0 в конечного напряжения и получили удельную энергию около 500 вт-ч/кг [15].

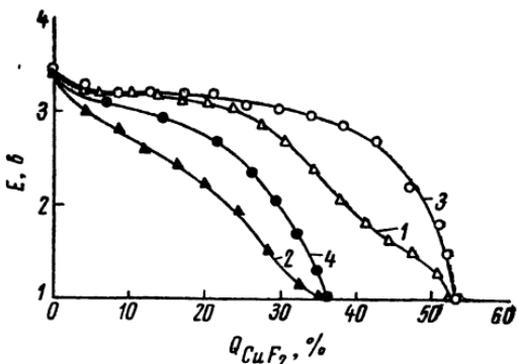


Рис. 30. Сравнение разрядных характеристик элемента Li— CuF_2 с электролитом — 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате (1,2) и в этиленкарбонате (3,4). Плотность тока разряда: 1 ма/см^2 (1, 3) и 2,4 ма/см^2 (2, 4). Температура 30°

Livingston Electronics Corp. исследовало элемент Li/раствор LiClO_4 в бутиролактоне/ CuF_2 ; разряд при плотности тока 2 ма/см^2 длился 100 ч [204]. Коэффициент использования активного материала катода превысил 80%, а удельная энергия была больше 440 вт-ч/кг общего веса элемента. В этом элементе электролитом был раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате [236].

Из статьи Эйрса [224] явствует, что над системой Li— CuF_2 продолжается работа фирмами Lockheed Missiles and Space Agency, Electric Storage Battery и Electrochimica Corporation. На 1968 год сообщаются следующие параметры: удельная энергия 120—180 вт-ч/кг , э. д. с. 3,6 в, напряжение при разряде 2,3—2,8 в. Для элемента разработки фирмы Electric Storage Battery Ясинский сообщает [12] следующие данные. Веса деталей конструкции для элемента емкостью 25 а-ч: литиевые аноды 6,5 г (1,4%), катоды 127 г (28,0%), электролит 170 г (37,1%), сепаратор и сетки 40,5 г (8,9%), соединения, корпус, клеммы 106,0 г (23,5%). Удельная энергия получена около 250 вт-ч/кг , но она сильно зависит от плотности тока. Характеристика ухудшается не только при более высоких

плотностях тока, но и при более низких. Последнее предположительно обусловлено высоким саморазрядом элемента.

Сообщалось [38], что лабораторией Livingston Electronics Corp. разработан элемент на основе системы $\text{Li}-\text{CuF}_2$ с высокими характеристиками. В качестве электролита в этом элементе используют раствор LiAsF_6 в метилформиате (метиловый эфир муравьиной кислоты). Элемент разряжается плотностями тока до 40 ма/см^2 и удельная энергия составляет 589 вт-ч/кг . Подтверждений этому сообщению не было.

Предпринимаются [62] попытки улучшить характеристики элемента $\text{Li}-\text{CuF}_2$ заменой растворителя пропиленкарбоната на этиленкарбонат, растворы LiClO_4 в котором лучше проводят ток. При 30° C 1 M раствор LiClO_4 в этиленкарбонате имеет удельную электропроводность $8,68 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а такой же раствор, но в пропиленкарбонате $5,81 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Сравнение разрядных кривых элемента $\text{Li}-\text{CuF}_2$ с пропиленкарбонатным и этиленкарбонатным электролитами (рис. 30) явно в пользу элемента с этиленкарбонатным электролитом. Необходимо, однако, иметь в виду, что растворы солей в этиленкарбонате при комнатной температуре твердые, а это существенно снижает рабочий интервал температур. Правда, хранение таких элементов с затвердевшим электролитом имеет и положительную сторону: низкий саморазряд. Элементы можно приводить в активное состояние слабым нагреванием.

7.2.5. Система $\text{Li}-\text{CuCl}_2$

Теоретическая удельная энергия для системы $2\text{Li} + \text{CuCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{Cu}$ равна 1110 вт-ч/кг ; э. д. с. $3,06 \text{ в}$. Элементы на основе этой системы разрабатываются американской фирмой Electrochimica Corporation, но интерес к ней проявляли также фирмы Monsanto и P. R. Mallogy [12, 224]. CuCl_2 как катодный материал имеет преимущество перед CuF_2 , так как катоды из CuCl_2 значительно меньше поляризуются при высоких плотностях тока [34]. Уже к 1966 году был испытан первичный элемент $\text{Li}/12\%$ -ный раствор LiClO_4 в бутиролактоне/ CuCl_2 емкостью $1,1 \text{ а-ч}$. Элемент состоял из двух анодов и одного катода. Катод представлял собой смесь 3 ч. CuCl_2 и 1 ч. сажи и имел площадь поверхности 20 см^2 . В качестве сепаратора использовали анионообменную ватмановскую мембрану АЕ-30. При комнатной температуре элемент разряжали плотностью тока 1 ма/см^2 от исходного напряжения $3,2 \text{ в}$ до $2,6 \text{ в}$ в течение 28 ч и получили удельную энергию 270 вт-ч/кг [13, 15].

Основные усилия были направлены на создание резервных батарей, допускающих разряд с высокой скоростью. В ряде сообщений [237—240] рассматривался элемент разработки Электрохимика Корпорейшн. Номинальное напряжение

элемента 2,5 в, емкость 14 а-ч, интервал рабочих температур от -40° до $+70^{\circ}$ [237]. При комнатной температуре элемент допускает разряд со средней скоростью, например, в течение 1 ч. Активируется заливкой электролита вручную в вакууме. Было предложено специальное устройство для одновременного заполнения электролитом девяти последовательно соединенных элементов в батарее на 24 в. Такое устройство не требует вакуума и после использования выбрасывается. Устройство вместе с электролитом весит около 1,1 кг. После активации батарею можно разряжать в течение 1—2 недель. За неделю элемент теряет 10—15% емкости [238].

Элемент (на 2,5 в) имеет размеры $145 \times 55 \times 27$ мм и весит 290 г. Он состоит из 8 литиевых анодов, 7 катодов, 15 сепараторов и 95 г электролита. Веса компонентов, выраженные в процентах от общего веса батареи, таковы: литий 2,7, CuCl_2 15,8, электропроводные добавки 2,8, сепараторы 3,4, каркасы электродов 6,2, корпус и клеммы 27,8, электролит 43,3. Состав электролита (растворы LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната с нитрометаном [12, 33]) и технология изготовления электродов неизвестны. Характеристики элемента на 14 а-ч определяли в режиме, лимитирующем приемно-передающую работу армейской радиостанции: элемент периодически разряжали 7 а в течение 2 мин («передача»), а затем 0,175 а в течение 8 мин («прием»). Разряд продолжали до тех пор, пока напряжение на элементе не снижалось до 1 в.

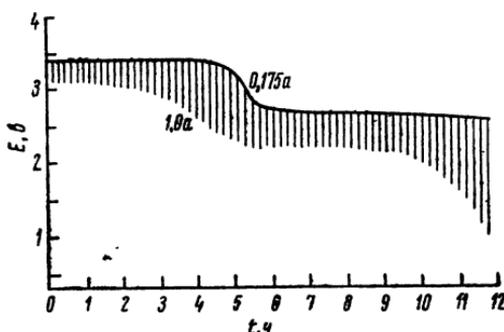


Рис. 31. Разряд элемента $\text{Li}-\text{CuCl}_2$ емкостью 14 а-ч при 24° немедленно после активации [237]

На рис. 31 показана разрядная кривая, полученная при $+24^{\circ}$. На ней имеются две площадки напряжения как в режиме «передачи» (3,0 и 2,1 в), так и в режиме «приема» (3,4 и 2,6 в). Элемент проработал в течение 11 ч. При пониженной температуре разрядная кривая получается одноступенчатой. Удельная энергия для этого элемента равна 140 вт-ч/кг

при $+24^{\circ}$ и 115 вт-ч/кг при -29° . Это приблизительно в 1,5 раза выше, чем у резервной цинк-серебряной батареи, разряжавшейся в том же режиме (88 вт-ч/кг).

Характеристики элемента $\text{Li}-\text{CuCl}_2$ зависят не только от температуры, но и от номинальной емкости, а также от скорости разряда [239]. Зависимость среднего напряжения на элементе при разряде и удельной энергии от температуры и емкости иллюстрирует табл. 21. Элемент емкостью 10 а-ч при разряде в 5-часовом режиме имеет удельную энергию, которая на 70% превышает удельную энергию цинк-серебряной

Таблица 21

Влияние емкости и температуры на среднее напряжение и удельную энергию элемента $\text{Li}|\text{CuCl}_2$ [239]

Емкость, а-ч	1		2		3		
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	-51	+74	-51	+74	-51	+74
Отдача по току, %	32	79	66	82,5	62	75	
Среднее напряжение, в	1,5	2,6	1,9	2,6	1,8	2,6	
Удельная энергия	<i>вт-ч/кг</i>	11	60	38	71	60	110
	<i>вт-ч/дм³</i>	14	91	64	115	77	138

системы. При разряде в 20-часовом режиме разница возрастает до 113%. Элемент емкостью 6 а-ч при разряде такой высокой плотностью тока как $60-100 \text{ ма/см}^2$ все еще имеет удельную энергию около 88 вт-ч/кг . При $+24^{\circ}$ он развивает удельную мощность 130 вт/кг [34, 240], что для систем с электролитом, относительно слабо проводящим ток, можно считать вполне удовлетворительной характеристикой.

Фирма SAFT во Франции [64] также разработала резервный первичный элемент на системе $\text{Li}-\text{CuCl}_2$ емкостью 17 а-ч , который в неактивированном состоянии имеет очень высокую сохранность. Элемент предназначен для работы в широком интервале температур. В авиации уже используется аварийный резервный элемент $\text{Li}-\text{CuCl}_2$ на $16,4 \text{ в}$ (э. д. с.) емкостью 30 а-ч . Удельная энергия превышает 130 вт-ч/кг . Батарея работает в интервале температур от $+55$ до -35° без заметного изменения своих эксплуатационных данных (см. табл. 22).

Характеристики элемента Li|CuCl₂ фирмы SAFT [64]

Температура разряда, °С	Нагрузка, ом	Среднее напряжение, в	Емкость, а·ч	Удельная энергия, вт·ч/кг
+20	20	2,5	15	240
-22	20	2,01	11	145
-35	20	1,75	10	115
-50	20	1,57	7	70

Таким образом, система Li—CuCl₂ представляется весьма перспективной для создания резервных элементов на средние и быстрые режимы разряда.

7.2.6. Система Li — CuCl

Теоретическая удельная энергия системы Li+CuCl=LiCl+Cu равна 800 вт·ч/кг, э. д. с. 3,1 в.

Разработкой источников тока на этой системе занимается фирма SAFT во Франции. Поскольку этой фирмой уже созданы первичные элементы на системе Li—CuS, то интерес для нее представляет создание вторичных источников тока. Поэтому одним из основных моментов в этой исследовательской работе является испытание электродов на обратимость и элементов на циклируемость. В качестве растворителей найдены удовлетворительными галогениды органических кислот типа RCOX [28] или галоидоэфир типа RXCOOR' [32]. Многообещающим растворителем показал себя метилхлоркарбонат (CH₃CO₂Cl). 1 M раствор LiAlCl₄ в нем при +25° имеет относительно невысокую удельную электропроводность (1,8·10⁻³ ом⁻¹·см⁻¹), но она остается такой же и при -70° [29]. Кроме того, растворимость катодного материала (CuCl) в нем очень низка (меньше 10⁻⁵ M), что существенно для сохранности элемента.

Испытывали аккумуляторы, емкостью 1 а·ч (20 ма·ч/см²), состоящие из одного катода и двух анодов (50×50 мм), разделенных керамическими сепараторами. Объем электролита 30 мл. Циклирование осуществляли в гальваностатических условиях при плотности тока 1 ма/см² (C/20). Конечное напряжение при разряде было выбрано равным 2 в (во избежание восстановления растворителя), а зарядное напряжение не превышало 3,5 в, чтобы не было перезаряда. Циклирование продолжалось до тех пор, пока разрядная емкость не становилась равной половине номинальной. В ходе первых 10 циклов емкость сохраняется постоянной и достигает 90% от номинала. При дальнейшем циклировании емкость уменьшается и уже к 20 циклу снижается до 50% от номинальной. Осмотр демонтированного аккумулятора показал, что через керами-

ческий сепаратор дендриты лития не проникали, но катод частично разрушился.

С аккумулятором емкостью 7 а-ч удалось осуществить 10 циклов при токе $C/20$ до глубины разряда 100%. Удельная энергия аккумулятора составила 100—120 вт-ч/кг. Чтобы улучшить характеристики, необходимы дальнейшие исследования. Предполагается [64], что циклируемость ограничивают свойства анода, но для повышения удельной энергии до 200 вт-ч/кг требуется усовершенствование катода.

На системе Li—CuCl фирма SAFT реализовала первичный элемент резервного типа с очень высокой сохранностью в неактивированном состоянии. Эти элементы работают в широком интервале температур (от -60 до $+60^\circ$) при почти постоянном напряжении. Удельная энергия 100 вт-ч/кг.

7.2.7. Система Li—органический деполяризатор

В качестве материалов для катода химического источника тока с органическим электролитом было предложено большое число органических деполяризаторов: галоидопроизводных, нитросоединений, хинонов и других, которые были перечислены в разделе 1. На основе органических полимеров возможно создание аккумуляторов, допускающих разряд плотностими тока до 10 ма/см^2 [241].

При разработке сухой ленточной батареи (см. ниже) исследовались 2,4,6-трихлортриазинтрион [15], дихлоризоциануровая и трихлоризоциануровая кислоты [49, 59, 224, 237]. Предлагалось применять раствор смеси дифенилметиллития с тетраметилэтилендиамином в толуоле. Электрохимическая пара с невысоким э. д. с. (0,46—0,48 в) возникает после электролиза такого раствора с двумя платиновыми электродами [242]. Запатентован первичный элемент с высокой удельной энергией с катодом из поливинилнитрита, поливинилнитрата, нитрита, нитрата, динитрата или тринитрата целлюлозы [243]. Запатентован аккумулятор большой мощности с катодом из фторированных углеводородов, у которых атомное соотношение С и F колеблется от 3,5 до 7,5 [244].

Для пары Li/тетрахлор-*n*-бензохинон в 1М растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате напряжение элемента равно 3,3 в. При разряде на глубину 85% напряжение падает до 2,6 в [245].

Оригинальное конструктивное решение для первичного элемента на системе с органическим деполяризатором было предложено фирмой Monsanto Research Corp. (США). Речь идет о батарее с сухой лентой [15, 49, 59, 224, 237]. Конструкцию элемента поясняет рис. 32. Между двумя коллекторными головками с помощью приводного механизма протягивается лента, состоящая из пленки сепаратора с нанесенными на нее слоями лития (анод) и органического деполяризатора

(катод). Небольшой участок ленты активируется электролитом. Отбираемую мощность можно регулировать не только величиной нагрузки, но и скоростью движения ленты. Кроме того, ленту можно протягивать периодически. Благодаря непрерывной подаче свежих реагентов и удалению продуктов реакции элемент с сухой лентой может быть приспособлен для разрядов с высокой скоростью и при постоянном напря-

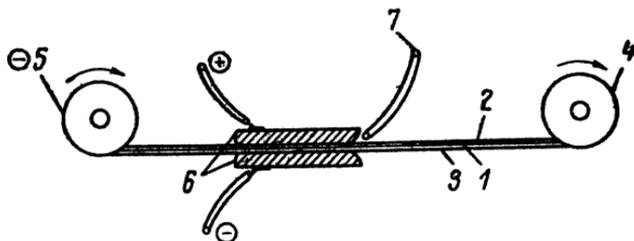


Рис. 32. Схематическое изображение сухой ленточной батареи фирмы Монсаенто Ресёрч КОРП. [237].

1 — сепаратор; 2 — катод; 3 — анод; 4 — подача ленты; 5 — прием ленты; 6 — коллекторные головки; 7 — электролит

жении. Так, в случае пары $\text{Li}/2,4,6\text{-трихлортриазинтрион}$ (электролит 1 M LiClO_4 в бутиролактоне) лента разряжается при $3,1\text{ в}$ и плотности тока 11 ма/см^2 [15]. Так как активируется только небольшой участок ленты, то с саморазрядом можно не считаться.

В результате научно-исследовательской работы [49] в качестве катодного материала была отобрана дихлоризоциануровая кислота. Наилучшим растворителем оказался метилформиат, а солью — LiClO_4 . Оптимальные характеристики получались в 2 M растворе LiClO_4 . Растворимость дихлоризоциануровой кислоты в этом электролите равна $0,65\text{ M}$ или $13\text{ вес.}\%$. Растворение дихлоризоциануровой кислоты снижает электропроводность электролита с $2,4 \cdot 10^{-2}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}\text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Э. д. с. пары $\text{Li}/\text{дихлоризоциануровая кислота}$ равна $4,0\text{ в}$. В экспериментальных элементах обычной конструкции анод был сделан из листового лития толщиной $0,38\text{ мм}$. Катод готовили смешением порошков дихлоризоциануровой кислоты (83%) сажи (16%) и обугленных нитей (1%) с последующим прессованием под давлением $0,21\text{ кг/мм}^2$. Пористость электрода $60\text{—}70\%$. Хронопотенциометрическим методом установили, что восстановление дихлоризоциануровой кислоты протекает необратимо с участием 4 электронов на молекулу.

Разрядная кривая при постоянной нагрузке показана на рис. 33. Исходное напряжение на $0,4\text{ в}$ ниже э. д. с. Была получена зависимость удельной энергии от скорости разряда. Удельную энергию рассчитывали с учетом весов электродов, сепаратора и электролита. Удельная энергия растет прибли-

зительно от 150 *вт-ч/кг* при одночасовом разряде до 400 *вт-ч/кг* при 3-часовом разряде и затем перестает зависеть от скорости разряда. При коротком замыкании элемент дал бросок тока 200 *ма/см²*. Коэффициент использования катодного материала, как и в потенциостатическом режиме, составляет около 60%, причем большая часть неиспользованной емкости остается на катоде, но небольшое количество дихлоризоциануровой кислоты (~8%) разлагается.

7.2.8. Другие системы

Имеются сообщения об исследовании ряда других систем, но сведения о них довольно скудные и они по необходимости будут упомянуты лишь весьма кратко.

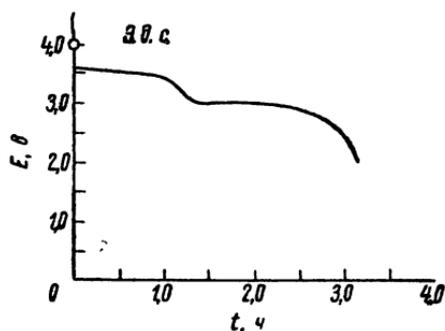


Рис. 33. Разряд элемента Li-дихлоризоциануровой кислоты при 3-часовой скорости (20 ом) [49]

Система Li—CdF₂. Теоретическая удельная энергия равна 880 *вт-ч/кг* и э. д. с. 2,7 в. Согласно патенту [230], CdF₂ можно синтезировать путем взаимодействия HF или NH₄F с CdO, а также фторированием порошка кадмия. В экспериментальном элементе в качестве электролита применяли раствор KPF₆ в пропиленкарбонате. Катод готовили нанесением смеси CdF₂ и сажи на никелевую основу (добавка 5—10% сажи и 5% Ag или Cd значительно улучшает разрядные характеристики) или пропиткой пористого никеля аммиачным раствором CdF₂. Элемент, собранный из одного катода и двух анодов, разделенных нейлоновым сепаратором, выдержал 21 цикл при плотности тока 0,8 *ма/см²*. Напряжение элемента было почти постоянным (2,0 в), а коэффициент использования активной массы CdF₂ составлял 17—42%.

Позднее элемент был исследован более обстоятельно [246]. В качестве электролитов использовали растворы KPF₆ или LiClO₄ в пропиленкарбонате, бутиролактоне или смеси растворителей. Коэффициент использования CdF₂ сильно зависит от метода его синтеза. Наилучшие результаты были получены

с CdF_2 , который получали по реакции CdO с NH_4F . Этот элемент имеет относительно высокую сохранность. Через 7 месяцев хранения коэффициент использования CdF_2 составил 66%, а у свежего элемента — 73%. Напряжение на элементе под нагрузкой (1,0 в) сильно отличается от э. д. с. (2,6 в).

Сообщается [59], что фирма Wright—Patterson Air Force Base (США) разрабатывает первичные элементы, предназначенные для питания устройств поддержания жизни, на основе неводных систем Li—CdF_2 и $\text{Li—Ag}_2\text{S}$ [41] (теоретическая удельная энергия системы $\text{Li—Ag}_2\text{S}$ равна 500 *вт-ч/кг* и э. д. с. 2,3 в). Программа рассчитана на 5—10 лет. Достигнута сохранность в активированном состоянии 5 месяцев.

Система Li—AgF_2 . Теоретическая удельная энергия равна 1500 *вт-ч/кг*, э. д. с. 4,46 в [35]. Попытка создать вторичный элемент на основе этой системы была предпринята фирмой Whittaker Corporation (США) [36]. Литиевый анод изготавливали напрессовыванием литиевой ленты толщиной 0,38 мм на серебряную сетку. Катод получали прессованием пасты, состоящей из AgF_2 , сажи, графита, порошка серебра или ртути и полиэтилена в качестве связующего. Электролит — насыщенный раствор KPF_6 в бутиролактоне. Сепаратор — нейлон. На разрядной кривой имеются две площадки (см. раздел 6), которые соответствуют последовательному восстановлению AgF_2 . Коэффициент использования достигает 80%, если в электродной массе имеется много углерода (40—60%). При меньшем содержании углерода коэффициент использования AgF_2 значительно ниже (10—22%). Работа по улучшению качества AgF_2 (синтез AgF_2 в лабораторных условиях) позволила создать элементы, которые выдержали 50 циклов при плотности зарядного и разрядного тока 1 и 2 *ма/см²*, причем глубина разряда достигала 100% (до напряжения 1 в). Эти же параметры сообщались и в 1968 году [224], поэтому остается пока неизвестным, имеется ли по этой системе дальнейший прогресс.

Система Li—HgF_2 . Теоретическая удельная энергия равна 750 *вт-ч/кг*, э. д. с. 3,4 в. Батарея на этой системе разрабатывается фирмой Gulton Industrie (США) [40], которая рассчитывает, что эти батареи будут более компактными, чем аккумуляторы Li—NiF_2 [59].

Катод готовили нанесением пасты из HgF_2 (54%), ацетиленовой сажи (18%), серебряного порошка (18%) и микропористого полиэтилена как связующего (10%) на сетку из монеля. В качестве электролита использовали насыщенный раствор гексафторфосфата фенилтриметиламмония в пропиленкарбонате. На рис. 34 показана типичная разрядная кривая для элемента Li—HgF_2 емкостью 60 *ма-ч* при плотности тока 2 *ма/см²* (разряд со скоростью

С/6). Элемент отдал 41% теоретической емкости, а с учетом содержания HgF_2 в катодном материале — 80% при среднем напряжении 1,66 в. Видно, что разрядная кривая наклонная, следовательно, напряжение на элементе в ходе разряда не постоянно. При 150-часовом разряде такого же элемента показатели получаются такими же. В течение двух недель хранения наблюдался значительный саморазряд элемента.

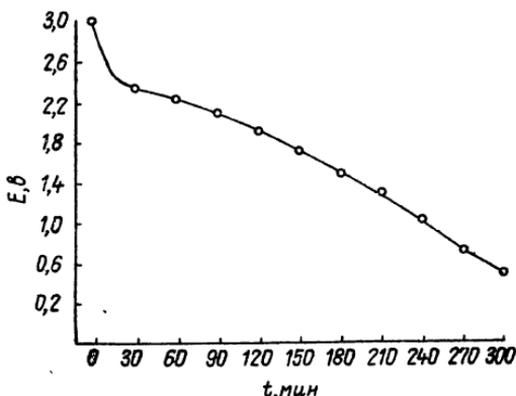


Рис. 34. Разрядная кривая элемента Li— HgF_2 током 10 ма (2 ма/см², шестичасовая скорость) [48]

Система Li—SO₂. По этой системе имеется несколько патентов [54, 55]. Растворителем может быть сама двуокись серы в жидком состоянии или органический растворитель, насыщенный SO₂. На основе системы Li—SO₂ был предложен элемент без разделения анодного и катодного пространств специальным сепаратором, несмотря на то, что деполяризатор в этой системе растворим в электролите. Литиевый анод при контакте с раствором SO₂ покрывается пассивирующей пленкой нерастворимого соединения Li₂S₂O₄, которая играет роль полупроницаемой мембраны. Элемент с литиевым анодом, катодом из керамического пористого никеля и 1 М раствором (C₂H₅)₄NBr в диметилсульфите в качестве электролита, насыщенном SO₂, имеет э. д. с. 2,6 в, разрядное напряжение при плотности тока 10 ма/см² 2,2 в и при 22 ма/см² — 1,7 в [54].

В меньшем объеме рассматривались также системы: Li—NiCl₂ (теоретическая удельная энергия 965 вт-ч/кг, э. д. с. 2,57 в) [224]; Li—NiS (соответственно 1100 вт-ч/кг); Li—CuO [24]; Li—CuCNS и Li—AgCNS (480 вт-ч/кг, э. д. с. 3,11 в) [43]. Однако практических разработок по этим системам не имеется.

Работы над созданием химических источников тока с высокой удельной энергией с электролитами на основе органических растворителей, несмотря на большие научные и технические трудности, развиваются успешно. Ряд трудностей уже преодолен. Найдены электролиты, совместимые с металлическим литием и с катодными материалами. Продолжается исследование новых электролитов с повышенной электропроводностью с новыми растворителями или со смесями растворителей. Подбором электролитов и сепараторов удается существенно снизить саморазряд и увеличить сохранность элементов.

Изучается кинетика и механизм работы литиевого анода и катодов из разных материалов в электролитах различного состава. Результаты этих исследований помогают конструировать электроды с повышенными электрохимическими характеристиками.

Испытываются новые электрохимические пары. При этом определяются такие характеристики, как реальные удельные энергии, коэффициенты использования активных масс электродов, работоспособность в широком интервале температур, циклируемость и сохранность. Этими испытаниями выявлены новые интересные возможности таких систем, которые позволяют разрабатывать изделия различного назначения: элементы и аккумуляторы, резервные батареи и элементы для работы при низких температурах и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Науек J. Франц. пат., № 1000044 (1952)
2. Colemann J., Louzos D. Пат. США, № 2597451 (1952)
3. Colemann J., Louzos D. Пат. США, № 2597452 (1952)
4. Colemann J., Louzos D. Пат. США, № 2597453 (1952)
5. Colemann J., Louzos D. Пат. США, № 2597454 (1952)
6. Colemann J., Louzos D. Пат. США, № 2597455 (1952)
7. Colemann J., Louzos D. Пат. США, № 2597456 (1952)
8. Blake I. C. Пат. США, № 2612534 (1952)
9. Jasinski R. «J. Electroanalyt. Chem.», 1970, 26, 189
10. Gerbier G. Les Generateurs Electrochimiques pour applications spatiales. Colloque International. Paris, 1967, p. 261
11. Seiger H. N., Lyall A. E., Shair R. C. Power Sources 2, 1968. Oxford, Pergamon Press, 1970, p. 267
12. Jasinski R. «Electrochem. Technol.», 1968, 6, 28
13. Jasinski R. High-Energy Batteries. N.-Y., Plenum Press, 1967
14. Knapp H. R. Proceedings 19th Annual. Power Sources conference. New York, 1965, p. 94
15. Brauer K. H. M. Proceedings 20th Annual. Power Sources conference. Red Bank, 1966, p. 57
16. Dechenaux V., Gerbier G., Laurent J.-F. «Rev. gén. electr.», 1967, 76, 1406
17. Winnick L. J. Пат. США, № 3279952 (1966)
18. Франц. пат., № 1490726 (1967)
19. Shaw M., McClelland D. H. Пат. США, № 3393092 (1968)

20. Methlie G. J. Пат. США, № 3415687 (1968)
21. Horowitz C., Breitner T. Пат. США, № 3098770 (1963)
22. Mahy T. X., Abens S. G. Пат. США, № 3380855 (1968)
23. Франц. пат., № 1527783 (1968)
24. Le Sergeant Ch., Lasne C. Франц. пат., № 1534811 (1968)
25. Meyers W. F., Simmons J. W. Пат. США, № 3423242 (1969)
26. Франц. пат., № 1516899 (1968)
27. Cook G. M. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 559
28. Франц. пат., № 1528099 (1968)
29. Gabano J. P., Lehmann G., Gerbier G., Laurent J. F. Paper presented at the 7th International Power Source Symposium. Brighton, 1970, preprint, paper 15
30. Herbert D., Ulam J. Пат. ФРГ, № 1126464 (1962)
31. Herbert D., Ulam J. Пат. США, № 3043896 (1962)
32. Франц. пат., № 1556247 (1968)
33. Eisenberg M. Пат. США, № 3468716 (1969)
34. Eisenberg M., Wong K. «AIAA Paper», 1970, № 530, 8
35. Shaw M., McClelland D. Пат. США, № 3393093 (1968)
36. Shaw M. Proceedings 20th Annual. Power Sources Conference. Red Bank, 1966, p. 70
37. Bauman H. F. Proceedings 20th Annual Power Sources Conference. Red Bank, 1966, p. 73
38. «Mech. Eng.», 1970, 92, 57
39. Seiger H. N., Charlup S., Lyaill A. E., Shair R. C. Proceedings 21st Annual. Power Sources Conference. New York, 1967, p. 46
40. Lerner S., Seiger H. N. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 574
41. Herbert D. Пат. США, № 3248265 (1966)
42. Jasinski R., Burrows B. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 422
43. Elliott W. E., Huff J. R. Пат. США, № 3445290 (1966)
44. Caiola A., Guy H., Sohm J. C. «Electrochim. acta», 1970, 15, 1733
45. Caiola A., Faudou J. Y., Guy H., Sohm J. C. Secondary batteries in organic electrolytes. Study of the couple CuSO_4/Li . The report, presented at the 21st Meeting C.I.T.C.E. Praha, 1970
46. Франц. пат., № 1456556 (1966)
47. Rao M. L. B. Пат. США, № 3413154 (1968)
48. Coleman J., Bates M. W. Power Sources 2, 1968. Oxford, Pergamon Press, 1970, p. 289
49. Williams D. L., Byrne J. J., Driscoll J. S. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 2
50. Hill K. P., Selim R. G. NASA Accession NO № 66-22942, Rept. NO. NASA-CR-54880 (1965)
51. Mayer S., McKenzie D. Пат. США, № 3185590 (1965)
52. Buzzelli E. Пат. США, № 3484296 (1969)
53. Hoffman A. Бельг. пат., № 670775 (1966)
54. Франц. пат., № 1541885 (1968)
55. Fraioli A. Пат. США, № 3475226 (1969)
56. Weininger J., Rouse J. Франц. пат., № 1542043 (1968)
57. Wisdom N. E., Forster E. O. Пат. США, кл. 3421947 (1969)
58. Pinkerton R. Пат. США, № 3073844 (1963)
59. Lavoie F. J. «Mach. Design», 1969, 41, № 13, 163
60. Elliott W. E., Hsu S. L., Towle W. L. Proceedings 18th Annual. Power Sources Conference. New York, 1964, p. 82
61. Jasinski R. «J. Electroanalyt. Chem.», 1967, 15, 89
62. Pistoia G., De Rossi M., Scrosati B. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 500
63. Laurent J.-F. «Rev. gén. electr.», 1967, 76, 1397
64. Gabano J. P., Gerbier G., Laurent J.-F. «Chim. Ing-Techn.», 1970, 42, 210
65. Tragert W. E. Пат. США, № 3432349 (1969)

- 66 Yao N. P., D'Orsay E., Bennion D. N. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 999
- 67 Kouba A., Royon J. «C. r. Acad. sci.», 1968, 266C, 753
- 68 Ness P., Schmitt H. Пат. ФРГ, № 1280365 (1969)
- 69 Франц пат. № 1579466 (1969)
- 70 Simeral L., Amey R. L. «J. Phys. Chem.», 1970, 74, 1443
- 71 Kempa R. F., Lee W. H. «J. Chem. Soc.», 1958, 1936
- 72 Kempa R. F., Lee W. H. «J. Chem. Soc.», 1961, 100
- 73 Bonner O. D., Si Joong Kim, Torres A. L. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 1968
- 74 McKinley C., Copes J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, 72, 5331
- 75 Hovermale R. A., Sears P. G. «J. Phys. Chem.», 1956, 60, 1579
- 76 Cowie J. M. G., Toporowski P. M. «Can. J. Chem.», 1961, 39, 2240
- 77 Clever H. L., Snead C. C. «J. Phys. Chem.», 1963, 67, 918
- 78 Dunnett J. S., Gasser R. P. H. «Trans. Faraday Soc.», 1965, 61, 922
- 79 Sears P., Lester G., Dawson L. «J. Phys. Chem.», 1956, 60, 1439
- 80 Bass S. J., Natham W. I., Meighan R. M., Cole R. H. «J. Phys. Chem.», 1964, 68, 509
- 81 Prue J. E., Sherrington P. J. «Trans. Faraday Soc.», 1961, 57, 1795
- 82 Ruhoff J. R., Reid E. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1937, 59, 401
- 83 Kolthoff I. M., Coetzee J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, 79, 870
- 84 O'Donnell J., Ayres J., Mann C. «Anal. Chem.», 1965, 37, 1161
- 85 Myers R. Th. «J. Phys. Chem.», 1965, 69, 700
- 86 Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., ИЛ, 1958
- 87 Handbook of Chemistry and Physics. Chem. Rubber Publ. Co. Cleveland, Ohio, 1955
- 88 Carvajal C., Tölle K. J., Smid J., Szwac M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1965, 87, 5548
- 89 Словарь органических соединений. Т. 3. М., ИЛ, 1949
- 90 Рао М. Л. В. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 13
- 91 Dey A. N., Rao M. L. B. Power Sources 2, 1968. Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 231
- 92 Butler J. N. «J. Electroanal. Chem.», 1967, 14, 89
- 93 Reid D. S., Vincent C. A. «J. Electroanal. Chem.», 1968, 18, 427
- 94 Lagowski J. J. The chemistry of non-aqueous solvents. V. I, II, III. N.-Y.—L., Academic Press, 1967
- 95 Waddington T. C. Non-aqueous solvent systems. N.-Y.—L., Academic Press, 1965
- 96 Mann Ch. K. Non-aqueous solvents for electrochemical use. Electroanal. Chem., V. 3. N.-Y., Marcel Dekker, Inc., 1969, p. 57
- 97 Cauquis G. L'electrochimie en solvants non aqueux. Monogr. Centre actual. scient. et techn., INSA, 1967, № 1, 125
- 98 Gopal R., Chandra D. «J. Indian Chem. Soc.», 1970, 47, 154
- 99 Kempa R. F., Lee W. H. «Z. anorg. und allgem. Chem.», 1961, 311, 140
- 100 Dunnett J. S., Gasser R. P. H. «Trans. Faraday Soc.», 1965, 61, 922
- 101 Kentimämaa J. «Suomen kem.», 1960, 33B, 179
- 102 Gianfranco P., Gianfranco P., Bruno S. «Ricerca sci.», 1967, 37, 1167
- 103 Pavlopoulos Th., Strehlow H. «Z. phys. Chem.», 1953, 202
- 104 Jain D. V. S., Lark B. C., Nayyar P. K. «Indian J. Chem.», 1970, 8, 73
- 105 Андрищенко Ф. К., Парфенова К. Г., Слотин О. А. «Электрохимия», 1966, 2, 741
- 106 Paul R., Sreenathan B. «Indian J. Chem.», 1966, 4, 382
- 107 Harvey J. A. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, C193

108. Fuoss R. M., Accascina F. *Electrolytic Conductance*. N. - Y. — L., Int. Publ., 1959
109. Fuoss R. M. «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 1958, 44, 27
110. Wu Y. Ch., Friedman H. L. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 501
111. Boden D. P. *Proceedings 20th Annual. Power Sources Conference*. Red Bank, 1966, p. 63
112. Mukherjee L. M., Boden D. P. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 3965
113. Mukherjee L. M., Boden D. P., Lindauer R. «J. Phys. Chem.», 1970, 74, 1942
114. Sears P. G., Lester G. R., Dawson L. R. «J. Phys. Chem.», 1956, 60, 1433
115. Prue J. E., Sherrington P. J. «Trans. Faraday Soc.», 1961, 57, 1795
116. Ames D. P., Sears P. G. «J. Phys. Chem.», 1955, 59, 16
117. Minc S., Werblan L. «Electrochim. acta», 1962, 7, 257
118. Janz G. J., Marcinkowsky A. E., Ahmad I. «Electrochim. acta», 1964, 9, 1687
119. Janz G. J., Tait M. J. «Can. J. Chem.», 1967, 45, 1101
120. Forcier G. A., Olver J. W. «Electrochim. acta», 1969, 14, 135
121. Tomkins R. P. T., Andalaft E., Janz G. J. «Trans. Faraday Soc.», 1969, 65, 1906
122. Bhattacharya D. N., Lee C. L., Smid J., Szwarc M. «J. Phys. Chem.», 1965, 69, 608
123. Nicholls D., Sutphe C., Szwarc M. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, 1021
124. Comyn J., Dairton F. S., Ivin K. J. «Electrochim. acta», 1968, 13, 1851
125. Gopal R., Rastogi P. P. «Z. phys. Chem.», 1970, 69, 1
126. Sullivan J. M., Hanson D. C., Keller R. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 779
127. Gabano J. P., Jumel Y., Laurent J.-F., *Power Sources 2*, 1968, Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 255
128. Харнед Г., Оуэн Б. *Физическая химия растворов электролитов*. М., ИЛ, 1952
129. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. М., ИЛ, 1963
130. Salomon M. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 3299
131. Parker A. J. «Chem. Rev.», 1969, 69, 1
132. Parker A. J., Alexander R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, 3313
133. Alexander R., Parker A. J. *Second Australian Conference*. Melbourne, 1968, p. 21
134. Латимер В. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. М., ИЛ, 1954
135. Плесков В. А. «Успехи химии», 1947, 16, 254
136. Плесков В. А. «Ж. физ. химии», 1948, 22, 351
137. Strehlow H. «Z. Elektrochem.», 1952, 56, 827
138. Gutmann V., Hychal-Heiling G., Michlmayr M. «Inorg. Nucl. Chem. Letters», 1967, 3, 501
139. McMasters D. L., Dunlap R. B., Kuempel J. R., Kreider L. W., Shearer Th. R. «Anal. Chem.», 1967, 39, 103
140. Коерр Н. М., Вендт Н., Стрелов Н. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, 483
141. Kolthoff I. M., Thomas F. G. «J. Phys. Chem.», 1965, 69, 3049
142. Жданов С. И., Есимжанова А. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1971, 36, 990
143. Жданов С. И. Сб. «Успехи электрохимии органических соединений», М., «Наука», 1966, с. 155
144. Dohéret G. «Bull. Soc. chim. France», 1968, 3122

- 145 Хомутов Н. Е. Сб. «Электрохимия». Итоги науки. М., ВИНТИ, 1969, с. 95
- 146 Ives D. J. G., Janz G. J. Reference Electrodes, Theory and Practice. N.-Y., Academic Press, 1961
- 147 Глестон С. Введение в электрохимию. М., ИЛ, 1951
- 148 Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1965
- 149 Скорчелетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л., Госхимиздат, 1959
- 150 Butler J. N. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. V 7. N.-Y., Interscience Publ., 1970, p. 77
- 151 Desbarres J. «Bull. Soc. chim. France», 1962, 727
- 152 Papou C., Jacq J. «Bull. Soc. chim. France», 1965, 13
- 153 Teze M., Schaal R. «Bull. Soc. chim. France», 1962, 1372
- 154 Juillard J., Loubinoux B. «C. r. Acad. sci.», 1967, 264C, 1680
- 155 Juillard J. «J. chim. phys.», 1966, 63, 1190
- 156 Kolthoff I. M., Reddy T. B. «Inorg. Chem.», 1962, 1, 189
- 157 Courtot-Coupez J., Le Démézet M. «C. r. Acad. sci.», 1968, 266C, 1438
- 158 Courtot-Coupez J., Le Démézet M. «Bull. Soc. chim. France», 1969, 1033
- 159 Perichon J., Buvet R. «Bull. Soc. chim. France», 1967, 3697
- 160 Conway B. E., Marincic N., Gilroy D., Rudd E. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 1144
- 161 Coetzee J. F., Padmanabhan G. R. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, 1708
- 162 Rao G. P., Murthy A. R. V. «J. Phys. Chem.», 1964, 1573
- 163 Chateau H., Moncet M. C. «C. r. Acad. sci.», 1963, 256, 1504
- 164 Geske D. H., Rogle J. L., Bambenek M. A., Balch A. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, 86, 987
- 165 Ritchie C. D., Uschold R. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, 1447
- 166 Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, 23
- 167 Courtot-Coupez I., L'Her M. «Bull. Soc. chim. France», 1970, 1631
- 168 Kirowa-Eisner E., Gileadi E. «J. Electroanalyt. Chem.», 1970, 25, 481
- 169 Sinicki C. «Bull. Soc. chim. France», 1966, 194
- 170 Зотов Н. А., Хлыстова К. Б. «Электрохимия», 1966, 2, 1444
- 171 Cogley D. R., Butler J. N. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 1074
- 172 Cogley D. R., Butler J. N. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, 1017
- 173 Burrows B., Jasinski R. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 365
- 174 Smyrl W. H., Tobias C. W. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 33
- 175 Dey A. N. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 160
- 176 Luehrs D. C., Iwamoto R. T., Kleinberg J. «Inorg. Chem.», 1966, 5, 201
- 177 Giordano M. C., Bazan J. C., Arvia A. J. «Electrochim. acta», 1966, 11, 741
- 178 Hanselman R. B., Streuli C. A. «Anal. Chem.», 1956, 28, 916
- 179 Bruss D. B., De Vries T. «J. Amer. Chem. Soc.», 1956, 78, 733
- 180 Alexander R., Ko E. C. F., Mac Y. C., Parker A. J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, 3703
- 181 Петров С. М., Уманский Ю. И. «Ж. физ. химии», 1967, 41, 864
- 182 Teze M., Schaal R. «Bull. Soc. chim. France», 1962, 1378
- 183 Badoz-Lambling J., Sato M. «C. r. Acad. sci.», 1962, 254, 3354
- 184 Berglund U., Sillen L. G. «Acta chem. scand.», 1948, 2, 116
- 185 Cauquis G., Serve D. «Bull. Soc. chim. France», 1966, 302

186. Поваров Ю. М., Горбанёв А. И., Кесслер Ю. М., Сафонова И. В. «Докл. АН СССР», 1962, 142, 1128
187. Bravo O., Iwamoto R. T. «J. Electroanalyt. Chem.», 1969, 23, 419
188. Piljac I., Iwamoto R. T. «J. Electroanalyt. Chem.», 1969, 23, 484
189. Fried I., Barak H. «J. Electroanalyt. Chem.», 1970, 27, 167
190. Pavlopoulos T., Strehlow H. «Z. phys. Chem. (N. F.)», 1954, 2, 89
191. Marple L. W. «Anal. Chem.», 1967, 39, 844
192. Rallo F., Ceccaroni G. «Ricerca sci.», 1968, 38, 1067
193. Baucke F. G. K., Tobias Ch. W. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 34
194. Caiola A., Guy H., Sohm J. C. «Electrochim. acta», 1970, 15, 555
195. Smyrl W. H., Tobias C. W. «Electrochim. acta», 1968, 13, 1581
196. Поваров Ю. М., Кесслер Ю. М., Горбанёв А. И., Сафонова И. В. «Докл. АН СССР», 1964, 155, 1411
197. Butler J. N. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, 3288
198. Butler J. N., Cogley R. R., Zuroskey W. «J. Electrochem. Soc.», 1968, 115, 445
199. Synnott J. C., Butler J. N. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 1470
200. Macagno V. A., Giordano M. C., Arvia A. J. «Electrochim. acta», 1969, 14, 335
201. Барбашова И. Е., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д. «Электрохимия», 1967, 3, 1149
202. Hladky Z., Vrestal J. «Coll. Czech. Chem. Commun.», 1969, 34, 984
203. Giordano M. C., Bazan J. C., Arvia A. J. «Electrochim. acta», 1966, 11, 741
204. Dechenaux V. K., Gerbier G., Laurent J. F. «Entropie», 1966, 10, 15
205. Jackson G. W., Blomgren G. E. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 1483
206. Meibuhr S. G. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 56
207. Caiola A., Guy H., Sohm J. C. «Electrochim. acta», 1970, 15, 559
208. Scarr R. F. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 295
209. Kordesch K., Marco A. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, 480
210. Allen P. L., Hickling A. «Trans. Faraday Soc.», 1957, 53, 1626
211. Parsons R. Handbook of Electrochemical Constants. London, Butterworths Sci. Publs., 1959, p. 98
212. Butler J. N., Cogley D. R., Synnott J. C. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, 4026
213. Pavlovic J. D. Пат. США, № 3395048 (1968)
214. Lyall A. E., Seiger H. N. Пат. США, № 3508967 (1970)
215. Elliott W. E., Huff J. R., Adler R. W., Towle W. L., Proc. 20th Annual Power Sources Conf. Red Bank, 1966, p. 67
216. Chilton J. E., Jr., Holsinger R. W. Extended Abstracts of Symposium. The Electrochem. Soc., 11—15 October 1964, N.-Y., p. 131
217. Clinckspeer G., Schmidt H., Vielstich W. «Chem.-Ing.-Techn.», 1970, 42, 206
218. Rumpel M. L., Davidson A. W., Kleinberg J. «Inorg. Chem.», 1963, 2, 810
219. Ulam J. Франц. пат., № 1320144 (1963)
220. Fleishmann M., Thirsk H. R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. V. 3. Intersci. Publ., N.-Y., 1963, p. 123
221. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966, с. 99
222. Феттер К. Электрохимическая кинетика. «Химия», М., 1967, с. 728

- 223 Eisenberg M., Kuppinger R E, Wong K. M. «J. Electrochem. Soc.», **1970**, **117**, 577
- 224 Ayres R V «SAE Journal», **1969**, **76**, 61
- 225 Burrows B, Jasinski R. «J Electrochem. Soc.», **1968**, **115**, 348
- 226 Франц пат. № 1490725 (1967)
227. Gabano J P. Power Sources 2, 1968. Oxford, Pergamon Press, **1970**, p. 302
- 228 Merritt M. V., Sawyer D. T. «Inorg. Chem.», **1970**, **9**, 211
229. Rao M. L. B., Holmes R. W. «Electrochem. Technol.», **1968**, **6**, 105
230. Alwitt R. S. «Electrochem. Technol.», **1968**, **6**, 172
231. Lerner S, Ryder W. E. «Intersoc. Energy Convers. Engng Conf., Boulder, Colo, 1968. V. I. N.-Y., IEEE, **1968**, p. 728
- 232 Gabano J. P., Gerbier G., Laurent J.-F., Proc. 23th Annual Power Sources Conf., N.-Y., **1969**, p 80
- 233 Chilton J. E., Holsinger R. W. The Electrochem. Soc. Inc. Extended Abstracts of Symposium, 11—15 Oktober, 1964. N.-Y. **1964**, p 131
234. Chilton J. E., Jr., Connor W. J., Cook G. M., Holsinger R. W. NASA Accession, N 65—21557, Rept. И AD612189 (**1965**)
- 235 Caiola A., Guy H., Sohm J. C. «Entropie», **1969**, № 26, 57
236. Abens S. G. «J. Electrochem. Soc.», **1967**, **114**, C194
237. Braeuer K. H. M., Proc. 4th Intersoc. Energ. Convers. Eng Conf., Washington, D. C., 1969. N.-Y., **1969**, p. 525
- 238 Eisenberg M. Proc. 23th Annual Power Sources Conf. **1969**, p. 74
239. Eisenberg M. Proc. 4th Intersoc. Energ. Convers. Eng. Conf, Washington, D. C., 1969, N.-Y., **1969**, p. 523
240. Wilburn N. T., Almerini A. L. Proc. 4th Intersoc. Energ. Convers. Eng. Conf., Washington, D. C., 1969, N.-Y., **1969**, p. 522
241. Mayer S, McKenzie D. Пат. США, № 3185590 (**1965**)
- 242 Forster E. O., Langer A. W., Jr. Пат. США, № 3404042 (1968)
- 243 Braeuer K. Пат. США, № 3489611 (**1970**)
- 244 Braeuer K., Mayes K. R. Пат. США, № 3514337 (**1970**)
- 245 Alt H., Binder H., Köhling A., Sandstede G. Extended Abstracts 21st Meeting CITCE. Praha, **1970**, p. 319
- 246 Shaw M., Chand R. Proc. 23th Annual Power Sources Conf., **1969**, p. 76
247. Франц. пат., № 1448220 (**1966**)
-

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

А. Д. Давыдов, В. Д. Кащеев

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) — современный метод обработки деталей из металлов и сплавов с целью придания им заданной формы и размеров, основанный на способности металлов растворяться в электролитах при наложении определенного электрического потенциала. Существенными особенностями ЭХРО являются локализованное действие электрического поля и высокие плотности тока i , что связано с необходимостью обеспечения высокой точности и высокой производительности процесса.

В последние годы происходит очень быстрый рост количества информации по ЭХРО [1]. В связи с этим особую важность приобретают публикации обзорного характера. Настоящий обзор посвящен одной из преобладающих в общем потоке информации по ЭХРО тем — закономерностям анодного растворения металлов применительно к ЭХРО.

Вначале, чтобы понять условия, в которых происходит анодное растворение металлов при ЭХРО, и значение закономерностей этого процесса, коротко рассмотрим основы метода.

При осуществлении ЭХРО обрабатываемая деталь подключается к положительному полюсу источника питания, а инструмент — к отрицательному. Процесс обработки происходит в узком межэлектродном зазоре (МЗ), заполненном раствором электролита, как правило, протекающим с высокой скоростью. Катод (инструмент) движется по направлению к аноду по мере растворения последнего, чтобы поддерживать МЗ неизменным. Форма катода определенным образом соответствует конечной (заданной) форме обрабатываемой детали. На катоде в основном происходит выделение водорода, а на аноде — ионизация металла. Кроме этого на электродах могут происходить некоторые другие реакции (восстановление NO_3^- , выделение кислорода, хлора и др.)

Для случая обработки плоской детали плоским электро-дом-инструментом линейную скорость растворения анода V_p можно упрощенно выразить уравнением

$$V_p = \frac{\varepsilon A_T \kappa [U - (\varphi_a - \varphi_k)]}{y d}, \quad (1)$$

где ε — электрохимический эквивалент растворяемого металла; A_T — выход по току для реакции ионизации металла; κ — удельная электропроводность электролита в МЗ, U — напряжение, приложенное между катодом и анодом; φ_a и φ_k — соответственно потенциалы анода и катода; d — удельный вес растворяемого металла; y — величина МЗ.

Определение V_p по формуле (1)* часто связано с существенными затруднениями. Дело в том, что электропроводность раствора не имеет одинаковой величины на различных участках МЗ. Основные причины этого заключаются в неравномерном распределении температуры электролита (нагревание за счет прохождения электрического тока) и газонаполнения (количество газа увеличивается от входа электролита в МЗ к выходу).¹ Неравномерное распределение κ в МЗ приводит к неравномерному распределению i . При этом в расчетах нельзя принимать постоянными на разных участках МЗ величины A_T и φ_a , входящие в выражение для V_p , так как они, как будет видно из описанных ниже экспериментов, могут существенно зависеть от i .

Если A_T является возрастающей функцией i , то при стационарном режиме обработки (когда МЗ в каждой точке имеет установившееся значение) МЗ будет более равномерным по всему обрабатываемому профилю и точность ЭХРО будет выше. В нестационарном режиме ЭХРО при этом сокращается необходимый минимальный припуск на обработку. Количественные зависимости этих процессов рассмотрены в работе [2]. Существенную роль здесь играет и электродная поляризация. Чем меньше наклон анодной поляризационной кривой, тем менее равномерно распределение i по поверхности обрабатываемой детали, различные участки которой отделены различными расстояниями от поверхности катода. Это увеличивает локализацию процесса.

Если при малом увеличении расстояния между рабочей плоскостью электрода-инструмента и обрабатываемой поверхностью детали по сравнению с кратчайшим поддерживаемым МЗ происходит резкое снижение i и A_T (из-за незначительного уменьшения φ_a за счет соответствующего увеличения доли омического падения напряжения в растворе при неизменном U), то процесс обработки характеризуется высо-

* Значение V_p необходимо для определения величины локального МЗ. Распределение же величины МЗ по обрабатываемому профилю является критерием точности ЭХРО.

кой локализацией съема металла и повышенной точностью. В противном случае имеет место значительное рассеивание тока в электролите, приводящее к съему металла на тех участках обрабатываемой детали, которые не предназначены для обработки, и к снижению точности обработки. Относящиеся сюда экспериментальные данные будут рассмотрены в следующей части обзора.

Какова же будет реальная форма рассмотренных выше зависимостей, определяется имеющейся системой металл — электролит. В качестве критерия при подборе электролита, который обеспечивал бы получение необходимой точности, можно использовать «рассеивающую способность». При экспериментальных измерениях, связанных с определением рассеивающей способности, учитывается и непостоянство A_T , и поляризуемость электрода.

Для обработки большинства металлов и сплавов, в принципе, можно применять растворы различного состава и задача заключается в выборе такого электролита, который при высокой скорости ЭХРО обеспечивал бы наиболее высокую точность, наиболее высокое качество обработанной поверхности, оказывал бы наименьшее коррозионное воздействие на оборудование. При обработке других материалов на первый план выступает проблема обрабатываемости, т. е. основное затруднение состоит в выборе состава электролита, в котором можно получить достаточно высокие скорости растворения анода.

Все эти проблемы связаны с экспериментальным исследованием анодного поведения различных металлов в растворах различного состава при высоких i . Этому и будет посвящено дальнейшее изложение, для удобства которого все рассмотренные металлы и сплавы разбиты на несколько групп. Мы, однако, не имеем возможности в одном обзоре одинаково подробно рассмотреть очень большое число вопросов, относящихся к этой теме, поэтому при обсуждении многих из них придется отсылать читателя к соответствующим первоисточникам, не давая детального описания.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

1. Железо, никель, сплавы на их основе и кобальт

Анодное поведение железа применительно к проблеме ЭХРО изучалось в большом количестве работ. Производилось измерение потенциалов металла в условиях его электрохимического растворения при высоких i . Такие измерения

представляют большую трудность из-за весьма значительной в этих условиях омической ошибки $\Delta\varphi_{ом}$, вызванной падением потенциала в растворе между исследуемым электродом и электродом сравнения. Для значительного уменьшения этой ошибки в работах, посвященных исследованию электродных процессов при ЭХРО, применялось много методов: определе-

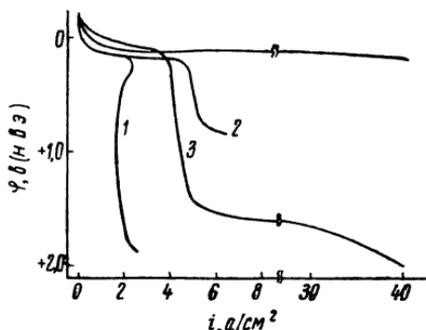


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для железа в растворе NaCl. Потенциодинамические кривые при вращении дискового электрода со скоростью 1—320 об/мин и 2—1800 об/мин. Гальваностатические кривые при скорости протока раствора в МЗ со скоростью 3—1 м/сек и 4—6 м/сек

ние потенциала анода после быстрого (в [3] $5 \cdot 10^{-7}$ сек) разрыва электрической цепи [3—6], измерение потенциала с помощью очень тонкого (0,01 мм) капилляра электрода сравнения, подводимого на близкое расстояние к исследуемому электроду [7], определение потенциала при установлении более толстого (0,1 мм) капилляра на различных расстояниях от поверхности анода и последующей экстраполяции полученных значений на нулевое расстояние [8] и другие.

Так как при высоких скоростях растворения металла быстро изменяется расстояние между исследуемым электродом и электродом сравнения, что искажает результаты измерений, то во всех случаях опыты были соответственно кратковременными (импульсные, потенциодинамические и т. п.).

Анодные поляризационные кривые для железа в растворах NaCl до сравнительно высоких i с учетом $\Delta\varphi_{ом}$ были получены в работах [9, 10]. Некоторые из них приведены на рис. 1. При анодной поляризации железа при достижении определенного значения потенциала $\varphi_{ант}$ происходит анодная активация металла ионами хлора, начинается быстрое увеличение i с потенциалом. Для этого явления характерно также

увеличение i во времени при $\varphi_{\text{акт}}$. Анодную активацию железа в концентрированных растворах NaCl удобно наблюдать на поляризационной кривой, полученной в [11] импульсно-гальваностатическим методом [3]. На рис. 2 приведено три таких кривых. Анодная активация железа ионами хлора проявляется в смещении потенциала в отрицательную сторону после достижения определенного i . Нарушение пассивирующей пленки, имеющейся на воздушно-окисленной

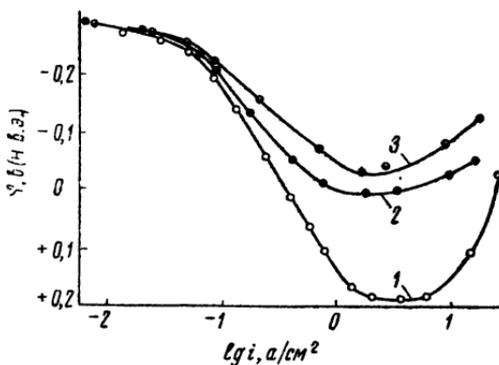


Рис. 2. Импульсно-гальваностатические (длительность импульсов 10^{-4} сек) поляризационные кривые для железного анода в 4,5 н. буферированном растворе (рН 7) NaCl:

1 — при 20° ; 2 — при 20° с предварительной катодной обработкой; 3 — при 72°

поверхности железа, облегчается, если проводить предварительную катодную поляризацию электрода, способствующую восстановлению пассивирующей пленки. Увеличение температуры раствора также снижает величину $\varphi_{\text{акт}}$. Возможность анодно-анионной активации зависит от состава раствора. Взаимная конкуренция активирующих и пассивирующих ионов на поверхности железа может быть проиллюстрирована кривыми на рис. 3. Здесь показан начальный период процесса растворения железа в растворах NaCl с различным рН (кривые 1—4). Увеличение концентрации гидроксильных ионов затрудняет активацию железа хлорид-ионами и даже подавляет ее. Подавление активации при этих условиях происходит в довольно узком интервале рН: в области 8, и именно в этой области рН наибольшее влияние на процесс оказывает изменение концентрации хлорид-ионов (кривые 5—7).

Мы в этом обзоре будем уделять большое внимание явлению анодно-анионной активации (этот термин был введен в работах [12, 13]), так как оно имеет очень важное значение для ЭХРО.

Анодно-анионная активация позволяет получать высокие скорости анодного растворения металла при сравнительно небольших смещениях потенциала электрода от стационарного значения $\varphi_{ст}$ в сторону положительных значений [9]. Активирующие ионы, по-видимому, принимают непосредственное участие в процессе анодного растворения металла. Они

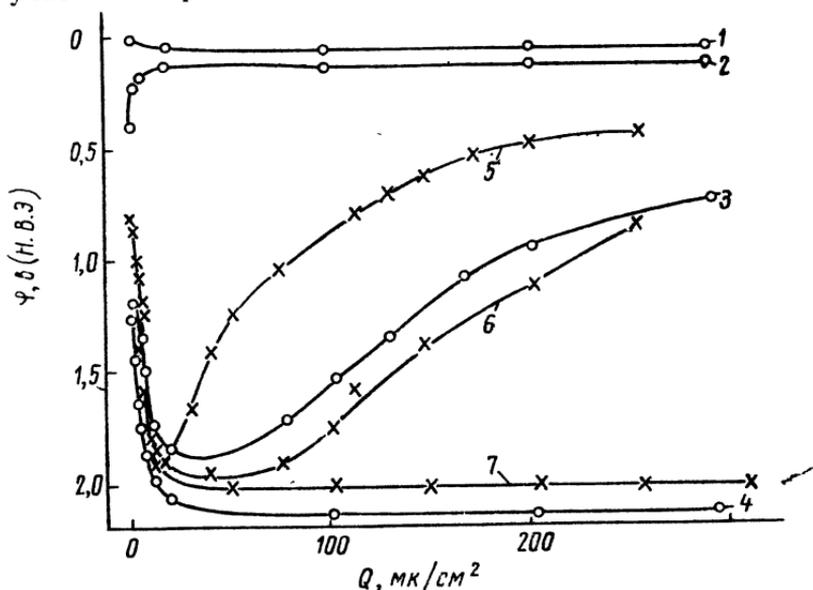


Рис. 3. Зависимость потенциала железного анода от количества пропущенного электричества ($i=6,7 \text{ а/см}^2$) в 4,5 н. буферированных растворах NaCl с различными pH: 1 — pH 7; 2 — pH 7,4; 3 — pH 8,3; 4 — pH 9,6, и в растворах с pH 8,2 различной концентрации NaCl; 5 — 4,5 н.; 6 — 2,0 н.; 7 — 0,5 н.

при благоприятных условиях контролируют состояние поверхности электрода и препятствуют адсорбции на аноде пассивирующих частиц (например кислорода), которые в других условиях могли бы занять поверхность электрода, вызвать пассивацию электрода и препятствовать получению высоких скоростей электрохимического растворения металла. Однако анодно-анионная активация не устраняет пассивационных явлений вовсе. При достижении определенной критической плотности тока $i_{кр}$ наступают некоторые ограничения для дальнейшего увеличения i (это видно на рис. 1). Однако $i_{кр}$ имеет диффузионную природу и может быть многократно увеличено интенсивным перемешиванием раствора. Некоторые теоретические вопросы диффузионной кинетики анодного растворения металлов при комплексообразовании с анионами электролита были рассмотрены в работах [14, 15]. Экспериментальные данные показали, что в интервале концентраций растворов NaCl, применяемых при ЭХРО, $i_{кр}$ снижается при

увеличении концентрации соли, т. е. в этих условиях причина торможения не связана прямым образом с обеднением прианодного слоя раствора хлорид-ионами, участвующими в реакции. На рис. 4 показано влияние концентрации хлорид-ионов на величину $i_{кр}$ в широком диапазоне концентраций [9]. (Опыты проводились в 2 н. фоновом растворе NaClO_4 для увеличения электропроводности). При сравнительно малых концентрациях раствора преобладает активирующее действие хлорид-ионов и $i_{кр}$ увеличивается с увеличением их концентрации. При больших концентрациях соли решающее значение приобретает отвод продуктов реакции от поверхности анода. Если скорость отвода этих продуктов недостаточна, то на поверхности электрода образуется солевая пленка и наступают ограничения скорости ионизации металла. Повышение объемной концентрации NaCl снижает растворимость образующегося хлорида растворяемого металла, и появление солевого слоя происходит при меньших $i_{кр}$. Аналогию между зависимостями $i_{кр}$ и растворимости продукта анодной реакции от концентрации NaCl удобно показать (рис. 5) в случае

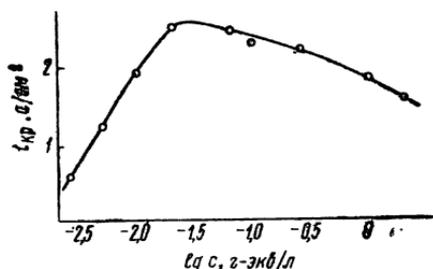


Рис. 4. Зависимость $i_{кр}$ для железного анода от концентрации добавки NaCl к 2 н. раствору NaClO_4

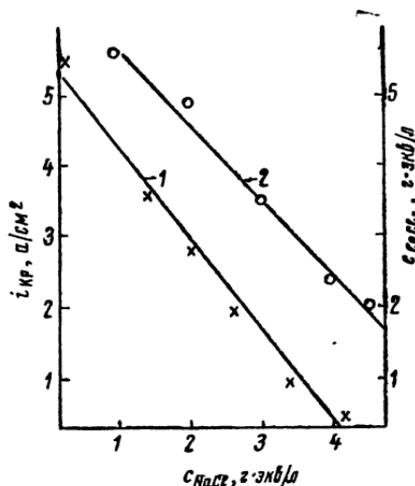


Рис. 5. Зависимость растворимости CoCl_2 (кривая 1) и величины $i_{кр}$ (2) от концентрации NaCl . Зависимость 2 получена на вращающемся со скоростью 1000 об/мин кобальтовом дисковом электроде

электрохимического растворения кобальта в растворах NaCl , поскольку имеются справочные данные для растворимости тройной системы $\text{CoCl}_2\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ [17]. Ускорение отвода продуктов анодной реакции, например с помощью принудительного перемешивания раствора, позволяет получать более высокие i растворения анодно-активированного металла

(«конвективная депассивация», — этот термин введен в работе [16]). Для случая электрохимического растворения вращающегося с различной скоростью железного диска в растворах NaCl это было показано в работе [9]. Эффект конвективной депассивации железа можно видеть на рис. 1. Для никеля этот вопрос был подробно рассмотрен в [18]. При увеличении скорости протока 15% раствора NaCl от 1 до 6 м/сек $i_{кр}$ увеличивается примерно от 6 до 31 а/см² (рис. 6). С помощью вра-

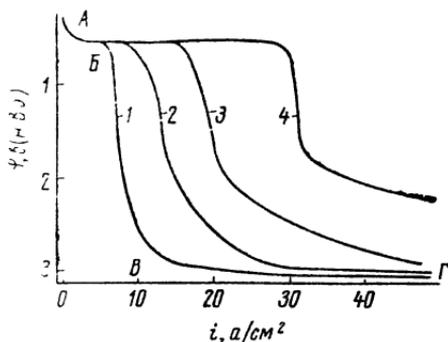


Рис. 6. Гальваностатические анодные поляризационные кривые, полученные на никелевом электроде при различных скоростях протока 15%-ного раствора NaCl в МЗ:
1 — 1 м/сек; 2 — 2 м/сек; 3 — 4 м/сек;
4 — 6 м/сек

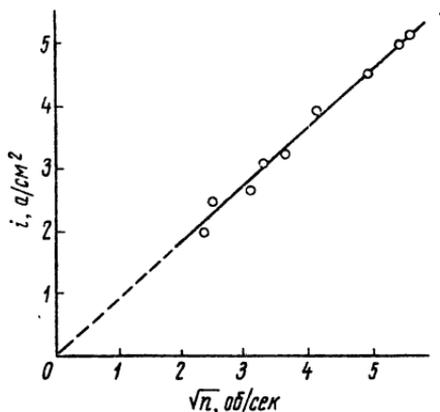


Рис. 7. Зависимость анодной плотности тока от корня квадратного из скорости (об/сек) вращения никелевого дискового электрода при потенциале 1,5 в

щающегося дискового электрода было показано [18], что величина $i_{кр}$ обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя (рис. 7), т. е. наблюдаемые в некотором интервале потенциалов ограничения скорости растворения никеля носят диффузионный характер. В то же время подкисление раствора NaCl или замена его на раствор HCl очень мало изменяет величину $i_{кр}$. Более того, при замене водного растворителя на спиртовой (например, при анодном растворении никеля в спиртовом и водном растворах NiCl₂) наблюдаются качественно те же зависимости $i_{кр}$ от скорости перемешивания и от концентрации электролита. Это свидетельствует скорее о солевой природе пассивности, наступающей при $i_{кр}$.

На рис. 8 приведены поляризационные кривые, полученные при различной температуре. Повышение температуры приводит к снижению $\phi_{акт}$ и к увеличению $i_{кр}$. Изменение $i_{кр}$, по-видимому, связано с изменением растворимости продуктов реакции, вязкости раствора (и, соответственно, коэффициентов диффузии).

При превышении $i_{кр}$ для данной скорости протока раствора происходит сдвиг потенциала электрода в так называемую область «транспассивации» (область ВГ на кривой 1 рис. 6)*. При этом на аноде начинается выделение газообразного кислорода, видимая через микроскоп солевая пленка, образовавшаяся при $i_{кр}$, удаляется с поверхности электрода, происходит изменение состояния поверхности электрода. Если после растворения образца при $i < i_{кр}$ поверхность покрыта многочисленными питтингами, то при $i > i_{кр}$ она приобретает блеск.

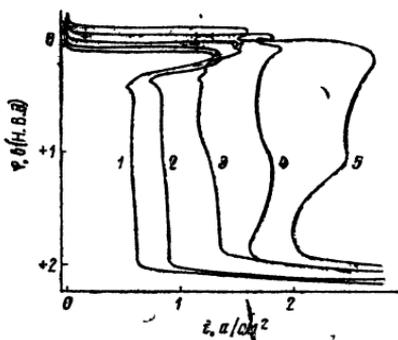


Рис. 8. Потенциодинамические (2 в/мин) поляризационные кривые для железного анода в 4 н. буферированном (рН 6,5) растворе NaCl при различной температуре:

1 — при 5°; 2 — 21°; 3 — 38°; 4 — 54°;
5 — 73°

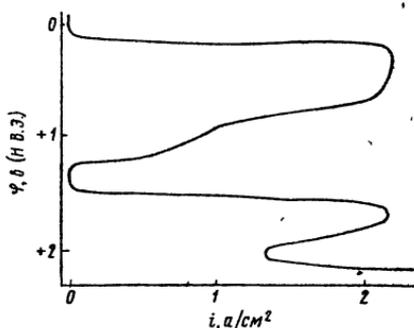


Рис. 9. Потенциодинамическая кривая (2 в/мин) для железного анода в растворе смеси 2 н. NaClO₄ и 0,2 н. NaCl

При определенных режимах ЭХРО (главное здесь — соотношение скорости протока и i) обработанный образец имеет одну часть поверхности травленую, покрытую большим количеством мелких питтингов, а другую — почти полированную [18]. При этих режимах из-за изменения толщины диффузионного слоя по длине МЗ создается такое положение, что одна часть образца растворяется в области анодной активации, а другая — в области транспассивации. Такая неэквивалентность поверхности обрабатываемой детали может сказаться на точности ЭХРО.

Известно [19, 20], что анионы ClO_4^- при определенных потенциалах $\varphi_{\text{факт}}$ могут активировать железный электрод. В работе [16] было показано, что закономерности растворения железа при потенциалах, лежащих положительнее $\varphi_{\text{факт}} \approx 1,4$ в (н. в. э.), в нейтральных растворах NaClO_4 аналогичны тем, которые были найдены для растворения анодно-активированного железа в растворах NaCl (возрастание $i_{кр}$ при увеличе-

* Термин «транспассивация» здесь, видимо, можно использовать лишь условно, так как это понятие во многих рассматриваемых в данном обзоре системах не вполне совпадает с принятым в теории коррозии.

нии скорости перемешивания и снижении в определенных пределах концентрации раствора).

Активирующее действие анионов проявляется при совершенно определенных потенциалах, зависящих от природы растворяемого металла, природы и концентрации активирующих ионов, температуры электролита и т. д. При других потенциалах эти же анионы могут оказывать пассивирующее действие. Примером этому могут служить опыты с растворами смеси электролитов NaCl и NaClO_4 при определенном соотношении компонентов [16]. Потенциалы активации железа анионами этих солей различаются больше, чем на 1 в. В зависимости от соотношения концентраций $[\text{Cl}^-]/[\text{ClO}_4^-]$ в растворе анионы ClO_4^- более или менее проявляют пассивирующее действие на железо в области потенциалов, лежащих между потенциалами активации ионами Cl^- и ClO_4^- . При достаточно высокой концентрации NaClO_4 анодный ток в этой области может падать в тысячи раз по сравнению с током в чистых растворах хлорида (рис. 9). Пассивирующее действие ионов ClO_4^- может быть объяснено тем, что их адсорбция увеличивается при сдвиге потенциала в сторону положительных значений сильнее, чем адсорбция ионов хлора, и что анионы ClO_4^- при определенных условиях могут вытеснить хлорид-ионы с поверхности. (Аналогично этому адсорбция ионов хлора на хrome подавляется введением в раствор сульфатных или гидроксильных ионов [21]). Однако, при этих потенциалах сами адсорбированные ионы ClO_4^- еще не вызывают анодную активацию металла, и поэтому, вытесняя активирующие анионы, оказывают пассивирующее действие. Анодно-анионная активация в этом случае (ClO_4^-) происходит лишь при потенциале +1,4 в.

Кроме цитированной работы [16], анодное растворение железа в растворе NaClO_4 с целями ЭХРО изучалось в ра-

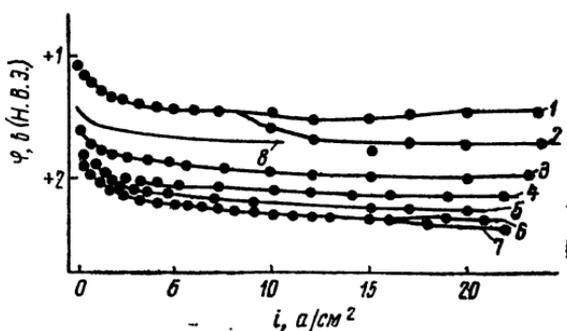


Рис. 10. Гальваностатические анодные поляризационные кривые для ряда металлов в растворах Na_2SO_4 (кривые 1—7) и NaClO_3 (8) при скоростях протока растворов в МЗ 1—4 м/сек, 2—8—1 м/сек:

1 и 2—ЭИ—437Б; 3—Х18Н10Т; 4—2Х13; 5—Ст. 45; 6 и 8—никель; 7—железо

ботах [22—24] и было найдено, что A_T в условиях обработки близок к 100% в расчете на Fe^{2+} , а результаты ЭХРО сильно зависят от скорости перемешивания электролита (при высокой скорости результаты были примерно такие же как в NaCl [24]).

В ряде работ было изучено анодное поведение железа, никеля и некоторых сплавов на их основе в растворах $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaClO_3$. Электрохимическое растворение при высоких i при этом происходит в области «транспассивации». (Кобальт в этом отношении отличается от перечисленных выше металлов). На рис. 10 приведено несколько поляризационных кривых, полученных в растворах Na_2SO_4 [25] и $NaClO_3$ [5] (кривые в $NaNO_3$ близки к приведенным на рис. 10 [25]), а в табл. 1 и 2 — значения A_T для реакции ионизации металлов, взятые из [25] (в расчете на низшую стабильную валентность металлов в соединениях в растворе).

Нитратный электролит обладает важным преимуществом для ЭХРО: A_T для большинства исследованных материалов в этом электролите при повышении i возрастает. Это обстоя-

Таблица 1

Выход по току (%) при анодном растворении различных металлов в 15%-ном растворе Na_2SO_4 при скорости протока электролита 1 м/сек

Плотность тока, a/cm^2	Железо	Никель	Ст. 45	2Х13	X18H10T	ЭИ-437Б
5	6—7	6—7	6—7	12	11	75—77
16	15—20	9—10	6—7	13	14	75—77

Таблица 2

Выход по току (%) при анодном растворении различных материалов в растворах азотнокислого натрия

Скорость протока раствора, м/сек	Обрабатываемый материал	Железо		Никель	X18H10T	ЭИ-437Б
	Концентрация электролита, %	20	40	20	20	20
1	Плотность тока, a/cm^2					
	5	0,8	5,0	9,0	38,0	79,0
	10	2,5	45—70	20,0	50,0	—
	20	3,5	82,0	30,0	61,0	78,0
4	10	20,0	—	11,0	38,0	—
	20	45—50	—	40—50	60,0	78,0
	40	45—50	—	75—85	64,0	—

тельство позволяет получать более высокую степень локализации процесса растворения. Кроме того, как видно из табл. 2, A_T зависит от концентрации NaNO_3 и скорости потока. Это дает возможность в определенной степени регулировать процесс. На увеличение A_T с ростом i и концентрации раствора NaNO_3 указывал также Као-Вен Мао [23]. Авторы работ [26, 27] нашли такую же зависимость A_T от i и, кроме того, предложили для увеличения абсолютного значения A_T вводить в раствор NaNO_3 некоторые добавки. Результаты экспериментальной работы по определению влияния i на A_T при анодном растворении штамповых сталей в растворе NaNO_3 были использованы Каримовым для повышения точности изготовления электродов-инструментов для ЭХРО серийных ковочных штампов [28].

Из группы исследованных материалов заметно выделяется сплав ЭИ437Б, растворяющийся с высоким A_T в растворе Na_2SO_4 , причем интенсивное растворение этого сплава в сульфатном растворе происходит приблизительно при тех же потенциалах, что и в растворах NaCl . После обработки образца из ЭИ437Б в растворе Na_2SO_4 на поверхности не образуются макродефекты типа «струйности», как это происходит в растворе NaCl . Все эти обстоятельства создают благоприятные предпосылки для практического использования сульфатных растворов при ЭХРО некоторых жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Мак-Миллан и Лабода [29] предложили использовать для ЭХРО металлов растворы хлоратов натрия. Применение таких растворов позволяет получать более высокую точность ЭХРО при высокой скорости процесса и хорошем качестве обработанной поверхности. Хор и Лабода и сотр. считают, что основная причина этого состоит в свойствах пассивирующей пленки, образующейся на железе в растворах NaClO_3 [30—32]. Пассивирующая пленка на железе в растворе NaClO_3 образуется в результате анодного окисления поверхности электрода и обладает такими свойствами, что достаточно надежно защищает металл от растворения в определенной области потенциалов. Кроме того, переход из области пассивности в область транспассивации, где и происходит ЭХРО [30, 31], лежит в узкой области потенциалов. При этом высокая локализирующая способность хлоратных растворов объясняется следующим образом. В зоне интенсивной ЭХРО потенциал анода достаточно положителен для растворения металла в транспассивном состоянии, так как МЗ мал и омическое падение напряжения в растворе достаточно низко. Такое положение имеет место, например, на дне отверстия в случае электрохимической прошивки. Стенки же отверстия находятся под менее положительным потенциалом из-за большего расстояния между рабочей плоскостью электрода-

инструмента и точками обрабатываемой детали, расположенными на боковой поверхности изготавливаемого отверстия, и, следовательно, большей омической составляющей напряжения. Так как переход между областью пассивации и транспассивации происходит в узкой области потенциалов, то уже небольшое снижение потенциала анода приводит к пассивации. Учитывая, что пассивная пленка в этом случае обладает достаточными защитными свойствами, понятно, что участки обрабатываемой детали, находящиеся при потенциалах, соответствующих пассивной области поляризационной кривой (стенка отверстия), практически не будут растворяться. Это и нужно для повышения точности ЭХРО.

В растворе NaCl поверхностная солевая пленка не обладает такими защитными свойствами, какие обеспечивает пассивация железа кислородом в растворе NaClO_3 [16, 31, 33] (в пассивной области в растворе NaCl протекает ток высокой плотности). Это снижает локализацию процесса растворения металла в зоне, предназначенной для обработки, и этим снижается точность ЭХРО.

При анодной поляризации железа в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на поверхности электрода образуется очень устойчивая защитная пленка, которая и в области транспассивации не позволяет получить высокой скорости растворения металла [30].

Таким образом, по мнению Хора и сотр. [30, 31], электролит для ЭХРО должен способствовать образованию на обрабатываемом металле в определенной области потенциалов пленки достаточно защитной (в отличие от NaCl), но не слишком (как в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Кроме этого, переход из области пассивности к транспассивному растворению должен происходить в узкой области потенциалов. Именно такая пленка по мнению этих авторов, образуется в растворах NaClO_3 .

Заметим, что, по нашему мнению, по поляризационным кривым в [31], все же нельзя с уверенностью сказать, что переход к транспассивации в растворе NaClO_3 происходит существенно резче, чем в NaNO_3 . Следует обратить внимание также на еще одно, как нам кажется, самое существенное обстоятельство (обоснование см. в [2]). При анодном растворении железа и ряда других металлов в растворах NaClO_3 в области транспассивации A_T резко снижается при уменьшении i . Этот факт отмечался в работах [5, 25, 26, 34—36]. Ландольт [5] также считает, что главным свойством системы обрабатываемый металл—электролит для ЭХРО, обеспечивающим высокую точность обработки, является именно возрастание A_T при увеличении i (этого придерживаются и авторы [27]) и, поэтому нельзя при обсуждении пригодности того или иного раствора руководствоваться одними только поляризационными характеристиками. Однако причина такой зависимости между i и A_T заключается в особенностях про-

цессов пассивации и активации металлов. Чикамори и Ито [27] высказали предположение, что причиной резкого увеличения A_T , начинающегося при определенной плотности тока (обозначим ее i^*) в области транспассивации, является подкисление прианодного слоя электролита, вызванное достаточно интенсивным выделением на аноде газообразного кислорода. Автор [35] считает, что при увеличении анодного потенциала в области транспассивации окисная пленка на железе постепенно становится тоньше и в результате этого A_T повышается. Думаем, однако, что существенные изменения степени пассивности металла должны быть связаны с существенным изменением механизма электродного процесса. По нашему мнению, обоснованному в [37], причина наблюдаемой зависимости между A_T и i заключается в анодной активации железа (и некоторых других металлов) ионами ClO_3^- (хотя это явление в данном случае имеет некоторые особенности по сравнению с активацией анионами Cl^- и ClO_4^- , связанные с тем, что $\varphi_{\text{акт}}$ имеет более положительное значение, чем потенциал начала выделения кислорода). В той области потенциалов, где электрод находится в пассивном состоянии, железо переходит в раствор NaClO_3 в виде Fe^{3+} (опыты на вращающемся дисковом электроде с кольцом [37]). При достижении i^* , соответствующей несколько более положительному потенциалу ($\varphi_{\text{акт}}$), чем потенциал начала выделения кислорода, в раствор с электрода начинают переходить в основном ионы Fe^{2+} , а на поверхности электрода появляются питтинги. При потенциалах менее положительных, чем $\varphi_{\text{акт}}$, A_T очень мал (может быть близок к нулю) и на электроде в основном идет процесс выделения кислорода, а при более положительных — A_T велик (может быть близок к 100% в расчете на Fe^{2+}).

При экспериментальном определении зависимости A_T-i в растворе NaClO_3 возрастание A_T обычно происходит в более или менее широком диапазоне i . Это связано с тем, что переход от того состояния, когда вся поверхность электрода пассивна, к тому, когда вся поверхность активирована, требует определенного времени, в течение которого отдельные питтинги сливаются и занимают всю поверхность электрода (рис. 11). Это переходное время тем меньше, чем выше плотность тока, пропускаемого через ячейку.

Эксперименты, проведенные в буферированных растворах NaClO_3 [37], показали, что снижение pH раствора (снижение концентрации пассивирующих частиц OH^- , конкурирующих с активизирующими ионами ClO_3^- в адсорбции на поверхности электрода) облегчают анодно-анионную активацию железа. В небуферированных растворах прианодный слой раствора подкисляется за счет выделения кислорода и гидролиза железа. Это способствует активации металла, но не

является первопричиной возрастающей зависимости A_T от i . Возможно, наблюдавшееся в [5] увеличение i^* при увеличении скорости протока электролита NaClO_3 в определенной степени связано именно с буферирующим влиянием протока раствора (другие примеры этого уже были даны в [12, 38]).

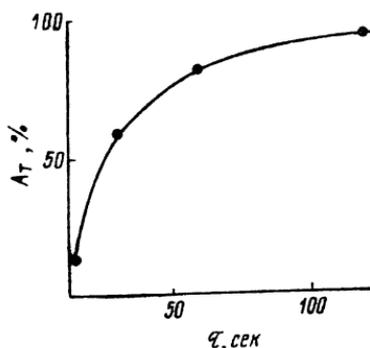


Рис. 11. Изменение во времени экспериментально определенного усредненного (на всю поверхность образца) значения выхода по току для реакции анодного растворения железа, связанное с распространением питтингов на большую часть поверхности электрода, в перемешиваемом 2 н. растворе NaClO_3 при 5 а/см

То обстоятельство, что перед началом анодной активации металла в растворе NaClO_3 через систему протекает сравнительно высокая плотность тока i^* (1—5 а/см²) за счет реакции выделения кислорода (в отличие от активации железа ионами Cl^- и ClO_4^-), является очень благоприятным фактором для ЭХРО. Протекание некоторого тока на тех участках обрабатываемой детали, которые не предназначены для обработки, за счет рассеивания тока в электролите в рассматриваемом случае не вызывает растворения металла на этих участках. Это обеспечивает высокую локализацию процесса растворения металла в зоне обработки и высокую точность ЭХРО. Кроме того, качество поверхности деталей из ряда металлов и сплавов, обработанных в растворах NaClO_3 , часто бывает более высоким, чем в растворах других электролитов.

Описанные выше особенности анодного поведения железа в растворах NaClO_3 проявляются при измерении рассеивающей способности. Сравнительные измерения рассеивающей способности нескольких электролитов для ЭХРО были выполнены в работах [5, 39].

К недостаткам электролитов для ЭХРО на основе NaClO_3 следует отнести дефицитность этой соли в настоящее время, значительно более высокую цену, чем электролитов на основе NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 и т. п. Попадание брызг хлоратного электролита на одежду оператора (или другие горючие материалы) делает ее после высыхания легковоспламеняемой. Для борьбы с этим явлением был предложен ряд добавок, уменьшающих опасность воспламенения [40, 41]. Электролиты на основе хлоратов частично вырабатываются

в процессе эксплуатации (часть NaClO_3 превращается в NaCl [22, 30, 42]). По указанным причинам хлоратные электролиты для ЭХРО, дающие в ряде случаев исключительно хорошие результаты, в настоящее время не нашли достаточно широкого распространения. Делались и делаются попытки подбора других электролитов для ЭХРО сталей и сплавов, обладающих низкой рассеивающей способностью и позволяющих при необходимой производительности получать высокое качество поверхности. Сравнительно низкой рассеивающей способностью обладают растворы NaNO_3 , так как в этих растворах A_T для анодного растворения ряда металлов и сплавов является возрастающей функцией i , но абсолютное значение A_T в этих растворах зачастую невелико. Широкое применение нашли смеси NaCl и NaNO_3 , которые в ряде случаев позволяют получать хорошие результаты ЭХРО по нескольким показателям.

Одним из недостатков применения растворов NaCl является образование питтингов на участках анода, не предназначенных для обработки (активирующее действие хлорид-ионов, как было показано, проявляется при низких потенциалах). Введение в состав электролита небольших количеств пассиваторов (Na_2CO_3 , Na_3PO_4), препятствующих действию агрессивных ионов, устраняет этот эффект при ЭХРО никеля и некоторых его сплавов [43, 44].

На практике при изготовлении деталей сложной формы недостаточно высокая локализирующая способность электролитов компенсируется корректированием формы и размеров электрода-инструмента. По сути при этом производится определение различий формы и размеров инструмента и детали. Корректирование производится на основании решения задач теории электрохимического формообразования, сводящихся к нахождению формы электрода-инструмента для изготовления детали заданной формы или формы детали, которая может быть получена имеющимся катодом. Так как в настоящее время хорошо разработана только так называемая идеальная теория формообразования, а реальные процессы часто не подчиняются идеальной теории, то окончательную форму катода удается определить при дополнительной корректировке, основанной на экспериментах. Влияние закономерностей электродных процессов, происходящих при ЭХРО, на степень отклонения реального процесса ЭХРО от идеального рассмотрено в [2]. Вопросам теории электрохимического формообразования будет посвящен специальный обзор.

Остановимся теперь кратко на влиянии предварительной обработки и структуры сталей на их анодное поведение и ЭХРО. В [45, 46] исследовали анодное растворение сталей с различным содержанием углерода, имеющих ферритно-пер-

литную структуру, и стали Ю со структурой зернистого и крупнопластинчатого перлита. Было найдено, что структура углеродистых сталей влияет на φ_a при высоких i и на скорость ЭХРО, а также на качество обработанной поверхности. Так, например, φ_a при ЭХРО стали со структурой зернистого перлита примерно на 1,5 в ниже, чем в случае крупнопластинчатого перлита [46]. Изменение температуры отжига стали с одним и тем же химическим составом на 200° в этом случае дало такой же эффект, как значительное изменение содержания углерода в стали. Другие примеры влияния предварительной термической и механической обработки сталей на их анодное поведение при ЭХРО рассмотрены в работах [10, 47—52].

Кратко рассмотрим роль величины рН электролита в процессе ЭХРО. (Обзор по этому вопросу и библиография были даны недавно в работе [12]). Одним из наиболее важных пунктов здесь является изменение рН в процессе эксплуатации электролита. Причиной изменения состава раствора являются электрохимические и химические реакции, имеющие место в МЗ. На катоде — это выделение водорода, восстановление нитрат-ионов и некоторые другие, вызывающие подщелачивание. На аноде — участие гидроксильных ионов раствора в анодной реакции с образованием кислородсодержащих продуктов, выделение кислорода, вызывающие подкисление. Снижение рН раствора в прианодном слое может быть вызвано гидролизом соли металла, переходящего с анода в раствор. В результате этого при ЭХРО многих металлов раствор вблизи анода обычно подкислен, а вблизи катода — подщелочен, так что имеется распределение рН как по длине, так и по толщине МЗ. Там, где анолит и католит смешиваются, образуются гидроксильные соединения растворяющегося металла. Отметим, что для предотвращения образования, приводящего к загрязнению электролита, раствор могут быть введены комплексообразующие добавки [42, 53].

Несколько подробнее остановимся на влиянии рН раствора NaCl на анодное поведение и пассивацию железа, изученном в работе [54]. Опыты показали, что в буферированных растворах изменение рН приблизительно от 1 до 6 практически не влияет на ход поляризационных кривых, а от 6,5 до 8 приводит к пассивации электрода. При рН раствора 8,5 влияние пассивирующих частиц становится преобладающим, а ЭХРО становится невозможной. Непосредственно на поверхности анода и вблизи нее выпадает осадок гидрата закиси железа. В небуферированных растворах NaCl переход от активированного растворения железа к пассивации происходит при значительно более высоких величинах рН (около 12). Причина наблюдающегося различия заклю-

частся в том, что в небуферированных растворах происходит подкисление прианодного слоя раствора до значений рН, меньших, чем те, которые соответствуют переходу к пассивации в буферированных растворах. И, несмотря на то, что в глубине раствора рН довольно высокий, например 10, у поверхности анода имеется слой подкисленного раствора (в случае железа и никеля рН 2÷3), обеспечивающий нормальное протекание ЭХРО. В дополнение к этому сошлемся на результаты работы [55], где было найдено, что при ЭХРО стали 3 в небуферированном растворе NaCl защелачивание электролита в баке до рН 11 в результате длительной работы не приводит к снижению скорости обработки металлов.

Аналогичная картина наблюдается при анодном растворении никеля в растворах NaCl [18].

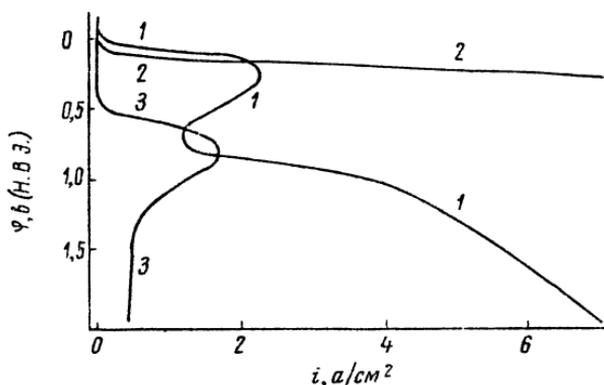


Рис. 12. Потенциодинамические (2 в/мин) кривые полученные на аноде из стали 3Х2В8Ф в 3 н. растворах NaCl с различным значением рН: 1 — 4,3 и 7,5; 2 — 9,9; 3 — с добавкой NaOH 1 г-экв/л

Влияние рН раствора на анодное поведение сталей зависит от природы и содержания легирующих добавок. Это можно проиллюстрировать примером из работы [12] для анодного растворения легированной стали 3Х2В8В. В нейтральном и подкисленном растворах NaCl на анодной поляризационной кривой имеется область пассивности, которая отсутствует в растворе с рН 9,9 (рис. 12). Наблюдаемая пассивация, видимо, связана с наличием вольфрама в этой стали (8%): вольфрам, как известно, хорошо растворяется в щелочных растворах. Поэтому определенное подщелачивание раствора устраняет пассивацию. Однако при значительном подщелачивании (кривая 3) анодное растворение стали сильно затрудняется. Здесь уже проявляется пассивирующее действие гидроксильных ионов, имеющих в растворе в большом количестве, на железо — основу этой стали. Таким образом, имеется оптимальное значение рН раствора NaCl, когда некоторый избыток гидроксильных ионов препятствует

наступлению пассивации сплава, содержащего вольфрам, но еще не оказывает существенного пассивирующего действия на железо.

Другие примеры влияния рН будут даны ниже.

2. Алюминий, магний, бериллий

Анодное поведение алюминия, магния, бериллия и сплавов, содержащих эти металлы, при высоких плотностях тока было исследовано в работах [56—61]. Характерными особенностями этих металлов является высокое отрицательное значение стационарного потенциала $\varphi_{ст}$ (без наложения поляризации) и выделение газообразного водорода во многих водных растворах (например, NaCl, но не KNO₃) при стационарном потенциале и при анодной поляризации.

Анодные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на вращающемся алюминиевом дисковом электроде в хлоридных растворах, приведены на рис. 13 [57, 60].

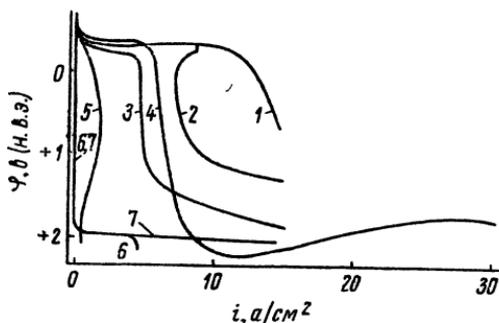


Рис. 13. Анодные поляризационные кривые для алюминия в растворах различного состава:

1—NaCl 2н.; 2 и 3—NaCl 4 н.; 4—NaCl 3 н.; 5—(AlCl₃) насыщ.; 6—(Al(NO₃)₃) насыщ.; 7—KNO₃ 4 н. Кривые 1, 2, 5 получены при скорости вращения дискового электрода 2500 об/мин, кривые 2, 6, 7—5000 об/мин, кривая 4—при скорости потока раствора в МЗ 1 м/сек.

Здесь имеют место почти все те же закономерности, которые были обнаружены для никеля и железа (влияние концентрации раствора, скорости перемешивания, состояние поверхности электрода после растворения в различных областях потенциалов). Они описаны в работах [56, 57, 60].

Кроме ионов хлора, активирующее действие на алюминий оказывают некоторые другие анионы, причем факт смещается в сторону положительных значений в ряду Cl⁻, Br⁻, J⁻, ClO₄⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻ [56—58, 69]. Анионы F⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, OH⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻ не вызывают анодной активации. В [57, 60] показано, что алюминиевый анод ведет себя в растворах NaClO₄,

NaClO_4 при высоких i так же, как в растворах NaCl . В насыщенном растворе AlCl_3 достаточно высокие (по масштабам ЭХРО) i вообще не могут быть достигнуты. При насыщении раствора солью $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ также значительно уменьшается возможность получения высоких i по сравнению с раствором KNO_3 (рис. 13).

Состав, концентрация и скорость протока раствора влияют не только на скорость растворения алюминия, но и на качество обработанной поверхности. В настоящее время ЭХРО алюминия и его сплавов производится, как правило, в растворах на основе нитрата натрия или калия. Эти растворы обладают сравнительно малым коррозионным действием на оборудование и обеспечивают высокое качество обработанной поверхности. Введение небольших добавок NaCl к раствору NaNO_3 позволяет снизить $\varphi_{\text{акт}}$ алюминия без ухудшения качества обработанной поверхности. Поэтому такие смеси находят применение в практике ЭХРО [62, 63].

Анодное поведение и ЭХРО сплава AlMg6 на основе алюминия подробно изучено авторами работ [59, 64, 65].

Анодно-анионная активация магния происходит при еще более отрицательных потенциалах, чем активация алюминия. Поляризационные кривые, полученные на вращающемся дисковом магниевом электроде в растворах различного состава, приведены в работах [57, 60]. Кроме тех анионов, которые проявляют активирующее действие по отношению к алюминию, на магний активирующее влияние оказывают и SO_4^{2-} .

Исследования, проведенные Седыкиным и сотр., показали, что анодное растворение магниевых сплавов MAl8M в различных электролитах в условиях ЭХРО характеризуется относительно невысокой локальностью, и соответственно его ЭХРО — невысокой точностью. Кроме того, на обработанной поверхности сплава часто образовывались различного рода макродефекты. Лучшие результаты при ЭХРО этого магниевых сплавов были получены в растворах нитрата натрия при высоких скоростях протока электролита (более 30 м/сек) [66].

Влияние изменения рН электролита на анодное поведение и ЭХРО алюминия, магния, некоторых сплавов подробно описано в [12, 57, 67]. Отметим здесь лишь, что для осуществления ЭХРО некоторых из них требуется корректирование электролита (непрерывное или периодическое) добавлением кислоты, чтобы избежать пассивации анода, вызываемой сильным подщелачиванием электролита в процессе ЭХРО.

Анодное поведение бериллия во многом аналогично поведению алюминия и магния. Величина $\varphi_{\text{акт}}$ сильно зависит от природы аниона электролита. $\varphi_{\text{акт}}$ смещается в сторону по-

ложительных значений в ряду анионов: Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , ClO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- [61].

Для электрохимического резания бериллиевых образцов с помощью струи электролита, направляемой в место обработки из сопла с катодным устройством внутри, были предложены нитратные растворы, например NH_4NO_3 500 г/л [68]. В [69] сообщалось, что для ЭХРО бериллиевых сплавов применяются растворы NaNO_3 .

Выход по току для реакции ионизации алюминия, магния и бериллия в расчете на устойчивые в растворах валентности ионов этих металлов (Al^{3+} , Mg^{2+} , Be^{2+}) значительно превышает 100%, причем это превышение зависит от природы электролита. Видимо, переход этих металлов из металлической решетки в раствор происходит частично в виде катионов низшей валентности.

Из изложенного видно, что для ЭХРО этой группы металлов и сплавов наиболее успешно применяются нитратные растворы.

3. Хром, молибден, вольфрам

Анодное растворение хрома во многих растворах при высоких i происходит в состоянии транспассивации. На рис. 14 приведена потенциодинамическая поляризационная кривая (4), полученная на вращающемся дисковом электроде из хрома в растворе NaNO_3 [25]. Поляризационные кривые, полученные в растворах Na_2SO_4 и NaCl в аналогичных условиях, имеют такой же вид. Хром в этих условиях переходит в раствор, накапливается там, в основном, в виде соединений шестивалентного металла $2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e$ и происходит подкисление не только прианодного слоя электролита, но и общего объема проработанного электролита. При ЭХРО сталей, например на никелевом основании, содержащих некоторое количество хрома, общий объем проработанного электролита немного подщелачивается так, что железо, никель и некоторые другие металлы образуют осадок гидроксильных соединений. Хром, однако, в этом случае накапливается в растворе, но в виде хромат-ионов [70]. В результате этого электролит становится токсичным и требует специальных мер предосторожности.

Закономерности анодного растворения молибдена при высоких i были описаны в [71]. Поляризационные кривые для молибденового анода, полученные в 4 н. растворе NaCl , приведены на рис. 14. При интенсивном перемешивании раствора пассивационные ограничения (участок БВ), связанные недостаточностью конвективной диффузии у поверхности анода, могут быть устранены вплоть до i в десятки а/см^2 . Зависимости аналогичные показанным на рис. 14, получены в опытах с растворами NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_3 , KBr , NaF .

Для ЭХРО важным является получение высококачественной поверхности детали после обработки, а также коррозионное действие электролита на оборудование. С этих позиций предпочтительнее применять растворы NaNO_3 . Заметим, что в отличие от таких металлов, как железо, никель, алюминий и другие, но аналогично хрому, молибден начинает интенсивно растворяться в ряде электролитов (NaCl , Na_2SO_4 ,

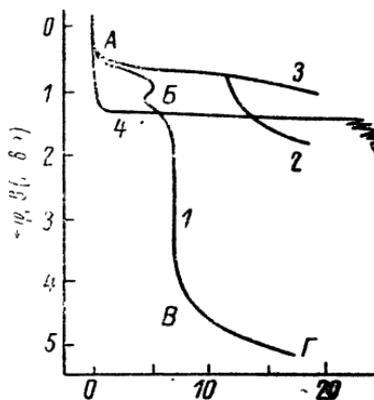


Рис. 14. Потенциодинамические (2 в/мин) кривые, полученные на молибденовом дисковом электроде в 4 н. растворе NaCl при различных скоростях вращения:

1 — 500 об/мин; 2 — 750 об/мин;
3 — 1500 об/мин и 4 — на хромовом дисковом электроде в 3 н. растворе NaNO_3 при 4500 об/мин

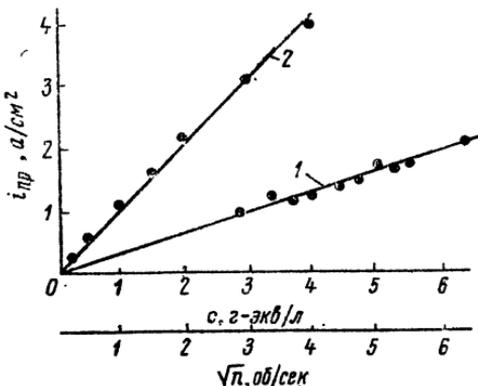


Рис. 15. Влияние 1 — скорости вращения вольфрамового дискового электрода в 1 н. растворе KOH и 2 — концентрации раствора KOH при 750 об/мин на величину $i_{кр}$

NaNO_3) при потенциале, который практически не зависит от анионного состава раствора. К тому же, опять аналогично хрому и в отличие от вышеперечисленных металлов, молибден, растворяясь в электролитах различного состава, дает продукты, которые, по-видимому, не содержат в своем составе анионов применяемого исходного электролита (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), а образуют анионы MoO_4^{2-} .

О влиянии рН. раствора NaCl на анодную пассивацию молибдена сообщалось в [71].

В монографии [72] сообщается, что типичным электролитом для ЭХРО молибдена является раствор NaOH (150 г/л). Из результатов экспериментального исследования анодного растворения молибдена [71] и вольфрама [73] в растворах щелочей следует, что ионизация этих металлов протекает при непосредственном участии OH^- -ионов, а пассивация, наступающая при определенном $i_{кр}$, имеет диффузионный характер. Количественные данные, полученные на вольфрамовом вращающемся дисковом электроде, приведены на рис. 15.

Величина $i_{кр}$ повышается при увеличении значения квадратного корня из угловой скорости вращения дискового электрода и концентрации щелочи по линейному закону. Видимо, пассивация наступает тогда, когда приэлектродный слой раствора в определенной степени обедняется гидроксильными ионами.

ЭХРО вольфрама возможна только в щелочных растворах. Зная закон изменения $i_{кр}$ в зависимости от скорости перемешивания раствора и концентрации OH^- -ионов, можно выбрать условия, которые дадут возможность работать при заданной i . Для ЭХРО молибдена совершенно не обязательно применять щелочные растворы. Молибден и вольфрам в условиях ЭХРО растворяются с A_T , близким к 100% в расчете на суммарную реакцию: $M \rightleftharpoons M(VI) + 6e$.

Имеется еще большая группа твердых сплавов на основе карбида вольфрама, для обработки которых применяется электрохимический метод.

ЭХРО твердых сплавов на основе карбида вольфрама в растворах солей затруднена из-за их легкой пассивируемости при анодной поляризации. Поляризационные кривые для сплава ВК8 в солевых растворах можно найти в работах [74, 75]. Однако, сейчас в литературе нет единого мнения о механизме растворения и пассивации твердых сплавов этого типа и высказываются не вполне совпадающие точки зрения [74, 76].

Применение растворов щелочей и некоторых смесей на их основе позволяет значительно снизить пассивационные ограничения и увеличить скорость анодного растворения твердых сплавов на основе карбида вольфрама [77—79]. Так, в растворе смеси $NaOH$ 100 г/л и $NaNO_3$ 100 г/л можно получить высокую скорость растворения твердых сплавов типа ВК при небольшой шероховатости обработанной поверхности [79]. Щелочь в данном случае способствует интенсивному растворению карбидной фазы, а нитрат — кобальтовой связи, и при выбранном соотношении компонентов раствора происходит равномерное растворение обеих фаз твердого сплава. Но этот электролит имеет высокое содержание щелочи, это не всегда приемлемо для промышленного использования.

В работе [80] было проведено экспериментальное исследование анодного поведения твердого сплава ВК8 в растворе смеси солей $NaNO_3$ 50 г/л, Na_2CO_3 4 г/л, $NaNO_2$ 5 г/л, с целью изучения закономерностей некоторых способов депассивации поверхности электрода, обеспечивающих эффективную ЭХРО. Остановимся здесь на одном из них — непрерывном механическом удалении пассивирующей пленки с поверхности обрабатываемой детали с помощью абразивного инструмента, применяемого в процессах электрохимического шлифования.

В [80] этот способ депассивации был исследован методом снятия анодных потенциодинамических кривых (10 в/мин) в условиях непосредственного шлифования образца из сплава ВК8 на электрохимическом станке. Непрерывная механическая депассивация обеспечивалась вращающимся со скоростью 2500 об/мин кругом — катодом, изготовленным из синтетических алмазов на электропроводной связке. На рис 16 приведены поляризационные кривые, иллюстрирующие депассивирующее действие механического обновления поверхности и повышение эффективности такой депассивации с ростом скорости подачи S стола станка, с укрепленным на

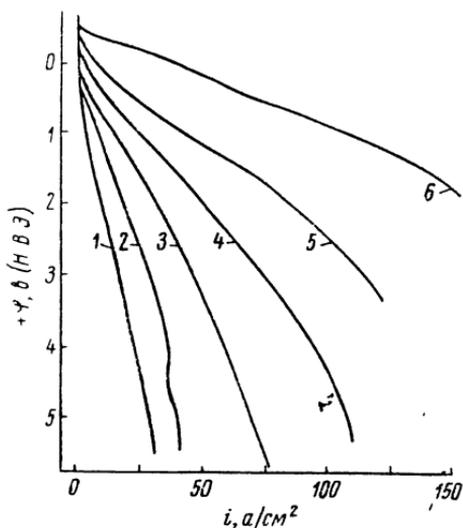


Рис 16. Анодные потенциодинамические кривые для твердого сплава ВК8, полученные при различных скоростях перемещения исследуемого электрода (мм/мин):

1 — 0,4; 2 — 1,1; 3 — 1,94; 4 — 4,0; 5 — 8,0; 6 — 21,4

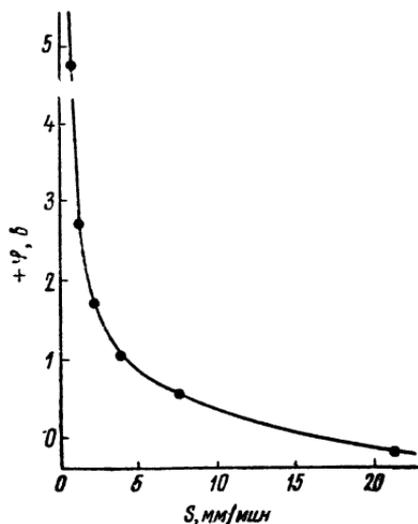


Рис 17. Зависимость потенциала от скорости перемещения исследуемого электрода, полученная при 25 а/см²

нем образцом (схема врезного шлифования). Увеличение депассивирующего действия при увеличении S происходит по нескольким причинам: из-за увеличения количества алмазных зерен, участвующих в депассивации, связанного с различной высотой выступания зерен над связкой, из-за увеличения ширины зоны депассивации каждым зерном при увеличении глубины врезания, из-за увеличения эрозионной составляющей тока, которая и может вносить заметный вклад. График снижения потенциала анода для одной и той же плотности тока (увеличение депассивации) при увеличении S приведен на рис. 17. Видно, что потенциал при этом стремится к определенной величине. Наибольшая эффективность механической депассивации проявляется в области не-

больших S . Такие данные могут быть полезны при выборе оптимального режима процесса электрохимического шлифования. При достаточно больших значениях S механическая депассивация столь значительна, что становится возможным анодное растворение сплава при i порядка 100 а/см^2 и величине поляризации (за вычетом $\Delta\varphi_{\text{ом}}$, сделанном в специальных опытах) не превышающей нескольких десятых долей вольта, т. е. практически в активном состоянии. Однако при тех режимах, которые обычно используются при электрохимическом шлифовании, полной депассивации, как правило не достигается, а поверхность обрабатываемой детали частично пассивна, и потенциал анода более или менее превышает величину, соответствующую активной поверхности.

По мере увеличения напряжения на ячейке увеличивается и плотность анодного тока. Если задано постоянное S , то при достижении некоторой плотности тока количество абразивных зерен, участвующих в депассивации, заметно уменьшается. Это должно привести к замедлению роста плотности тока с потенциалом анода, что и наблюдается на опыте (рис. 16). При чрезмерном повышении напряжения эрозивная составляющая тока может стать слишком большой, что приведет к ухудшению качества обработанной поверхности детали и увеличению износа круга.

Дополнительные данные по влиянию механического разрушения пассивирующих пленок на процесс анодного растворения применительно к электрохимическому шлифованию можно найти в работах [81—84].

Процесс анодного растворения твердых сплавов интенсифицируется при использовании биполярного импульсного тока и при наложении ультразвуковых колебаний, способствующих депассивации. Влияние ультразвуковых колебаний более всего проявляется при ЭХРО твердых сплавов со значительным содержанием карбидов титана и тантала [85].

Твердые сплавы типа ТК, содержащие карбид титана пассивируются в растворах некоторых солей (NaCl , NaNO_3) значительно меньше, чем сплавы, содержащие только карбид вольфрама.

4. Титан и сплавы на его основе, цирконий

Титан и многие сплавы на его основе на воздухе и в водных растворах покрыты защитной окисной пленкой. При анодной поляризации в некоторой области потенциалов (от $\varphi_{\text{ст}}$ до $\varphi_{\text{акт}}$) окисная пленка утолщается. При достижении $\varphi_{\text{акт}}$, значение которого сильно зависит от природы присутствующих в растворе анионов и от температуры, происходит разрушение защитной пленки и начинается интенсивное растворение анода. Таким образом, в начальный период про-

цесса ЭХРО титана и сплавов на его основе происходит анодно-анионная активация [86—88]. Для ЭХРО титана обычно выбираются такие растворы, в которых $\Phi_{\text{акт}}$ сравнительно низко. (Следует отметить, что значения $\Phi_{\text{акт}}$ для титана вообще много выше, чем, например, для железа и многих других металлов в тех же растворах). По данным [88], $\Phi_{\text{акт}}$ чистого титана (ВТОО) смещается в сторону положительных значений примерно от $+2$ в до $+18$ в в ряду растворов солей с такими анионами: Br^- , Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- . Однако, анодное растворение титана во многих растворах происходит при значительно менее положительных потенциалах, чем $\Phi_{\text{акт}}$, что видно по ходу гальваностатических поляризационных кривых на рис. 18 [88]. Это обстоятельство обуславливает необходимость подачи повышенного напряжения в первый момент ЭХРО титана, чтобы произвести анодную активацию обрабатываемой поверхности. Высокие значения $\Phi_{\text{акт}}$, видимо, обусловлены полупроводниковыми свойствами окисной пленки на титане. При увеличении скорости потока раствора NaCl наблюдается

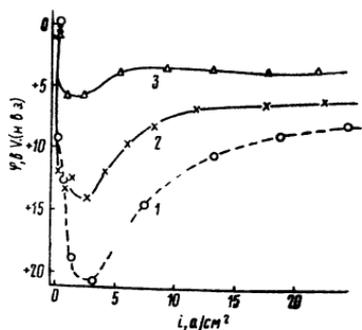


Рис. 18. Анодные гальваностатические поляризационные кривые 1 и 2 — для титана, 3 — для сплава ВТЗ-1, полученные в 3 н. растворе NaCl при скоростях потока 1 м/сек (кривые 2 и 3) и 6 м/сек (кривая 1)

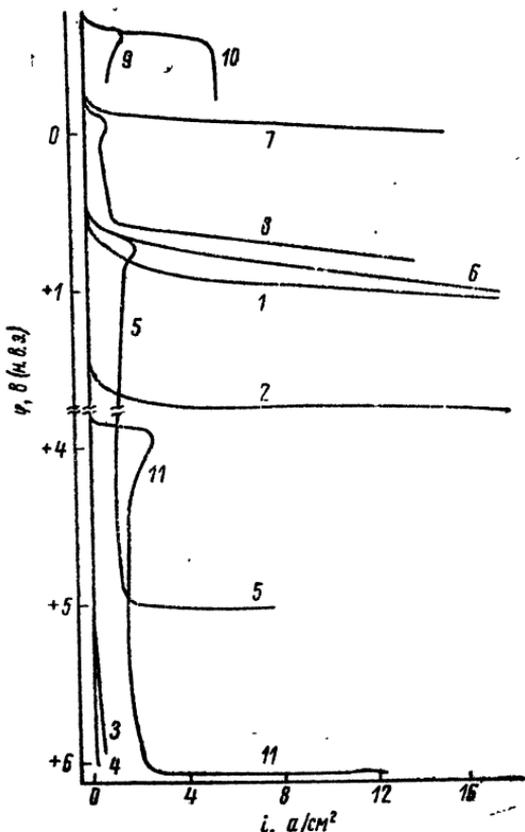


Рис. 19. Потенциодинамические (2 в/мин) кривые для циркониевого электрода в растворах различного состава:

1 — 2 н. NaCl ; 2 — 2 н. NaClO_4 ; 3 — 2 н. Na_2SO_4 , 2 н. NaNO_3 , 1 н. NaF ; 4 — 2 н. NaClO_3 , 11 — для ниобия в 4 н. растворе KBr ; для ванадия в 3 н. растворе NaCl 5 — на неподвижном и 6 — на вращающемся со скоростью 5000 об/мин дисковом электроде; для кадмия в 2 н. растворе Na_2SO_4 , 9 — на неподвижном и 10 — на вращающемся со скоростью 3000 об/мин дисковом электроде; для свинца 7 — в 1 н. растворе NaClO_4 и 8 — в 1 н. растворе NaNO_3 .

сдвиг $\varphi_{\text{факт}}$ в сторону положительных значений (рис. 18). Так, что задавая в самый начальный период ЭХРО малую скорость протока электролита (на время, пока произойдет пробой окисной пленки), можно значительно снизить напряжение источника питания, необходимое для обработки титана. При повышении температуры электролита $\varphi_{\text{факт}}$ титана значительно снижается. В [86] было найдено, что для ВТ1 и ВТЗ-1 в растворах NaCl это снижение составляет приблизительно 50 мВ/град, т. е. значительно больше, чем в случае железа. В [87, 89] на примере сплава ВТЗ-1 было показано, что температура раствора NaCl сильно влияет и на качество обработки поверхности материалов на основе титана. Хорошее качество получается при повышенных температурах (особенно при 40—60°). Качество обработанной поверхности может быть улучшено и повышением i . После обработки образца из ВТЗ-1 в растворах NaCl (температура на входе в МЗ 20°) высота микронеровностей уменьшается при повышении i . При 130—200 а/см² чистота поверхности может достигать 8—9 класса [89]. Кулешовой и Волянской [90] был предложен электролит, дающий достаточно хорошее качество обработанной поверхности при низких i (2—5 а/см²), что особенно важно для ЭХРО крупногабаритных деталей из титана.

Выход по току при анодном растворении титана в расчете на Ti^{4+} в растворах NaCl, KBr, NaNO₃ составляет 102—105% [88]. Некоторое превышение 100%-ного A_T в этом случае объясняется анодной дезинтеграцией металла, которую можно отчетливо наблюдать через микроскоп во время опытов. В растворе NaClO₄ A_T был значительно выше. Так, при 12 а/см² и скорости протока 4 м/сек он составлял 185% [88]. Механического отделения металла от анода не наблюдалось. По-видимому, переход титана в раствор NaClO₄ в состоянии анодного активирования происходит с образованием комплексных соединений, в которых титан имеет низкую валентность. Высокая скорость растворения титана в перхлоратных растворах и хорошее качество обработанной поверхности отмечались в работе [91]. Анодная активация титанового сплава ВТЗ-1, имеющего в своем составе алюминий, молибден, хром, происходит в растворе NaCl при значительно меньших потенциалах (рис. 18). Это может быть связано со значительной неоднородностью защитной окисной пленки, образующейся при анодной поляризации сплава. Нарушение пассивности всех металлов, входящих в состав сплава в качестве легирующих компонентов, происходит в растворе NaCl значительно легче, чем титана.

Для ЭХРО сплавов на основе титана кроме растворов NaCl было предложено большое количество многокомпонентных составов (см., например, [92]). Это вызвано тем, что

применение одного и того же электролита для ЭХРО разных сплавов или даже различных деталей (различной формы, размеров и т. д.) из одного и того же сплава или изменение схемы обработки часто являются причиной изменения результатов обработки.

Цирконий в водных растворах электролитов находится в пассивном состоянии. Нарушение пассивности этого металла может быть вызвано специфическим действием анионов электролита при достижении $\varphi_{\text{факт}}$. Колотыркин и Гильман нашли [93, 94], что галогенид- и перхлорат-ионы проявляют активирующее действие на цирконий, а $\varphi_{\text{факт}}$ смещается в сторону положительных значений в ряду: Cl^- , Br^- , J^- , ClO_4^- . На рис. 19 приведены анодные поляризационные кривые (1—4) для циркония в растворах различного состава. Для ЭХРО таким образом, пригодны именно растворы солей, содержащих активирующие ионы.

5. Ниобий и сплавы на его основе, тантал, ванадий

Электрохимическое растворение ниобия, тантала и сплавов на их основе затруднено, что обусловлено образованием плотной полупроводниковой окисной пленки на поверхности металла на воздухе и утолщением этой пленки при анодной поляризации в водных растворах электролитов. Авторы работы [95], изучавшие возможность ЭХРО изделий из ниобиевых сплавов, нашли, что во всех использованных ими электролитах анодное растворение этих сплавов крайне мало или вообще отсутствует. Ниобий, тантал и сплавы с очень высоким содержанием этих металлов могут быть обработаны только в растворах, имеющих в своем составе высокое содержание бромид-ионов [96—100]. Более подробные сведения о составах электролитов для ЭХРО ниобия и об особенностях обработки имеются в работе [100].

Возможность ЭХРО этих металлов объясняется анодно-активирующим действием анионов брома на эти металлы. Этот процесс изучали в работах [13, 101, 102]. При смещении потенциала электрода от $\varphi_{\text{ст}}$ до $\varphi_{\text{факт}}$ происходит рост окисной пленки на аноде. По-видимому, в этой области потенциалов пассивирующий окисел Nb_2O_5 (Ta_2O_5) получается в результате взаимодействия между катионами металла и анионами кислорода, движущимися через окисную пленку навстречу друг другу, и представляет собой плотную аморфную пленку, покрывающую поверхность анода сплошным слоем, который препятствует растворению анода. При достижении $\varphi_{\text{факт}}$ происходит местное разрушение защитной пленки, ток резко увеличивается, анод начинает быстро растворяться (рис. 19). При этом белые или желтоватые твер-

дые частицы спадают с электрода и осаждаются на дне ячейки.

Для анодного активирования ниобия и тантала и поддержания активированного состояния необходима достаточно высокая концентрация KBr . Предполагается, что при определенных условиях анионы брома могут входить в окисную пленку, образуя с металлом промежуточное соединение. Присутствие брома в окисной пленке на ниобии при его анодной поляризации в растворе KBr было доказано методом радиоактивных индикаторов [13, 101]. Далее M_2O_5 образуется не в результате непосредственного взаимодействия металла и кислорода (как при окислении металлов), а в результате гидролиза промежуточного соединения металла с бромом и представляет собой не сплошную защитную пленку, а отдельные частицы, спадающие с электрода и не препятствующие растворению анода.

Добавление в раствор KBr других анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) уменьшает возможность активирования этих металлов [102]. В опытах с меченым бромом [13] было показано, что добавление посторонних ионов, затрудняющих анодную активацию ниобия, значительно уменьшает включение ионов Br^- в окисную пленку при анодной поляризации. По-видимому, в этом случае, хотя на поверхности металла существует толстая окисная пленка, адсорбционная стадия играет существенную роль в процессе анодной активации пассивного металла. Анионы брома адсорбируются на поверхности электрода перед вхождением в окисную пленку, но адсорбируются слабо так, что довольно легко могут быть вытеснены другими анионами. Адсорбированные посторонние ионы препятствуют проникновению достаточных количеств Br^- в окисную пленку и ее разрушению при анодной поляризации. Проникновение же посторонних анионов в окисную пленку не вызывает анодной активации, так как они, видимо, не образуют с металлом соединения с необходимыми свойствами. Частичная замена водного растворителя спиртом в этом случае вызывает соответствующее увеличение $\varphi_{ант}$ и затрудняет анодную активацию. Полная или достаточно большая замена водного растворителя на спиртовой приводит к устранению анодно-анионной активации. По результатам опытов с меченым бромом в присутствии спирта включение Br^- в окисную пленку заметно снижается. Видимо, спирт, как и посторонние анионы, адсорбируется на поверхности электрода. Этим самым он, во-первых, препятствует проникновению Br^- в окисную пленку, а во-вторых, затрудняет участие воды в одной из необходимых стадий процесса анодно-анионной активации. Это, как предполагается, гидролиз промежуточного соединения металла с бромом, в результате которого образуется гидратированная пентаокись ниобия (тантала) в виде отдельных частиц.

Таким образом, ЭХРО ниобия, тантала и сплавов с очень высоким содержанием этих металлов возможна только благодаря явлению анодно-анионной активации, а по имеющимся сейчас данным только бромид-ионы обладают активирующим действием на эти металлы.

Ванадий обрабатывается электрохимическим способом легче, чем ниобий или тантал. В электролите состава $\text{NaBr } 50 \text{ г/л} + \text{NaCl } 450 \text{ г/л}$ скорость съема этого металла при 150 а/см^2 составляет $1,3 \text{ мм/мин}$ [96]. На рис. 19 приведены две анодные поляризационные кривые для ванадия, полученные авторами этого обзора в 3 н. растворе NaCl на неподвижном (кривая 5) и вращающемся со скоростью 5000 об/мин (кривая 6) дисковом электроде. После анодного растворения ванадиевого электрода в этом растворе поверхность образца становится полированной. В растворах NaNO_3 и Na_2SO_4 конвективная депассивация проявляется во много раз слабее, чем в растворе NaCl .

6. Медь, свинец, кадмий, цинк

Подробное изучение анодного растворения меди в условиях ЭХРО было предпринято в серии работ [4, 103, 104, 126] Ландольта, Мюллера, Тобайеса и Киношита. Поляризационные кривые, полученные в растворах KNO_3 , K_2SO_4 и KCl , имеют участки активного растворения, пассивации и транспассивации. Пассивация меди, наступающая при $i_{\text{кр}}$, имеет диффузионную природу. Величина $i_{\text{кр}}$ увеличивается при увеличении скорости протока раствора, но почти не изменяется при замене K_2SO_4 на H_2SO_4 . Авторы цитируемых работ считают, что пассивация и переход в область транспассивации связаны с увеличением концентрации продуктов анодной реакции у поверхности электрода, достижением предела растворимости и осаждением в результате этого солевой пленки на электроде. По этой причине наибольшая величина $i_{\text{кр}}$ имеет место в растворе NaNO_3 , так как нитрат меди растворим в воде более других солей. В области активного растворения во всем исследованном диапазоне i (до 100 а/см^2) соблюдается Тафелева зависимость между i и анодным перенапряжением с наклоном в 40 мв . Полученные результаты согласуются с механизмом растворения меди, предложенным Метсоном и Бокрисом [105]. A_T при растворении активного электрода составляет примерно 100% в расчете на Cu^{2+} в растворах KNO_3 и K_2SO_4 и в расчете на Cu^+ в растворе NaCl . Предполагается, что в последнем случае это связано с комплексообразованием. В области транспассивации медь переходит во все эти растворы одновременно частично в двух- и частично в трехвалентном состоянии. При достижении $i_{\text{кр}}$ изменяется механизм растворения меди. Высокие анодные потенциалы

этого металла, растворяющегося в состоянии транспассивации, обусловлены присутствием на электроде при этом тонкой компактной пленки. Отметим, что в этих работах не было обнаружено выделения кислорода ни при каких условиях.

Переход от активного растворения к транспассивному сопровождается изменением состояния поверхности обработанного образца. При этом играют роль кристаллографические факторы.

Высокие скорости анодного растворения свинца могут быть получены в растворах NaClO_4 , NaClO_3 , NaNO_3 . На рис. 19 приведены анодные поляризационные кривые (7, 8) для свинца в растворах NaClO_4 и NaNO_3 . На этом же рисунке приведены поляризационные кривые (9, 10), полученные на вращающемся и неподвижном кадмиевом дисковом электроде в 2 н. растворе Na_2SO_4 . Аналогичные данные были получены в 2 н. растворе NaCl , но интенсивное растворение в последнем начинается при несколько менее положительном потенциале, чем в растворе Na_2SO_4 .

Для ЭХРО деталей из цинка и сплавов на его основе был предложен электролит, состоящий из хлората или перхлората калия или натрия, бихромата калия или натрия и уксусной кислоты [106]. Например, NaClO_3 350 г/л, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25 г/л и уксусная кислота 100 мл/л. Применение этого электролита обеспечивает получение высокого качества обработанной поверхности цинковых сплавов при не слишком высоких i (10—30 а/см²). При очень высоких i (больше 150 а/см²) такие же результаты могут быть получены и в чистых растворах хлоратов.

Авторы приносят глубокую благодарность профессору Б. Н. Кабанову за постоянное внимание к работам по ЭХРО и участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А. Д. «Электронная обработка материалов», 1973, № 2
2. Мирзоев Р. А., Давыдов А. Д. «Электрофиз. и электрохим. методы обработки», 1972, № 9, 17
3. Кашеев В. Д., Меркулова Н. С., Давыдов А. Д. «Электронная обработка материалов», 1966, № 5, 35
4. Landolt D., Muller R. H., Tobias C. W. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 40
5. Landolt D. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 708
6. Postethwaite J., Kell A. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 1351
7. Мирзоев Р. А. «Физика и химия обработки материалов», 1969, № 2, 44
8. Давыдов А. Д., Кноц Л. Л., Кашеев В. Д., Кушнев В. В. «Электронная обработка материалов», 1969, № 2, 82
9. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1969, 5, 221

10. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Мирзоев Р. А. «Физика и химия обработки материалов», 1973, № 6
11. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д. «Физика и химия обработки материалов», 1968, № 5, 40
12. Давыдов А. Д., Кабанов Б. Н. «Электронная обработка материалов», 1974, № 2
13. Давыдов А. Д., Камкин А. Н., Казаринов В. Е., Кашеев В. Д. «Электрохимия», 1973, 9, № 9, 1403
14. Айтьян С. Х., Давыдов А. Д., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1972, 8, 620, 1391
15. Крылов В. С., Давыдов А. Д., Малиенко В. Н. «Электрохимия», 1972, 8, 1461
16. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1970, 6, 1760
17. Seidell A. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. N.-Y., D. Van Nostrand Company, 1940, 1, 143
18. Давыдов А. Д., Кабанов Б. Н., Кашеев В. Д., Мирзоев Р. А., Ненашев В. А. «Физика и химия обработки материалов», 1972, № 4, 139
19. Кашеев В. Д., Кабанов Б. Н., Лейкис Д. И. «Докл. АН СССР», 1962, 147, 143; 1963, 151, 883
20. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1963, 153, 886
21. Максимчук В. П., Розенфельд И. Л. «Докл. АН СССР», 1960, 131, 354
22. Hoare J. P., Mao K. W., Wallace A. J. Jr. «Corrosion», 1971, 27, 211
23. Мао Као Вен. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 1876
24. Chin D. T. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 1043
25. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Мирзоев Р. А. «Физика и химия обработки материалов», 1974, № 2
26. Chikamori K., Ito S. «Дэнки кагаку», 1970, 38, 492
27. Chikamori K., Ito S. «Дэнки кагаку», 1971, 39, 493
28. Каримов А. Х. «Электрофиз. и электрохим. методы обработки», 1969, № 3, 31
29. McMillan M. L., La Voda M. A. «Electrochem. Technol.», 1967, 5, 346
30. Hoare J. P., La Voda M. A., McMillan M. L., Wallace A. J. Jr. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 199
31. Hoare J. P. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, 142
32. Hoare J. P. «Nature», 1968, 219, 1034
33. Chin D. T. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 174
34. Bergsma F. III International symposium for Electromachining. Vienna, 1970, Part 1, B 1.2.
35. Мао К. В. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 1870
36. Pahl D. «In Tehnologii neconventionale in prelucrarea metalelor». Timisoara, 1971, 267
37. Ромашкан А. Д., Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1974, 10, № 1
38. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Кабанов Б. Н. «Электронная обработка материалов», 1969, № 6, 13
39. Brook P. A., Iqbal Q. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 1458
40. Darling J. B., La Voda M. A. Пат. США, № 3616350 (1971)
41. Peterson J. A., Dexter T. H. Пат. США, № 3616344 (1971)
42. Minklei A. O. Пат. США, № 3630865 (1972)
43. Boden P. J., Evans J. M. «Nature», 1969, 222, 377, «Electrochim. acta», 1971, 16, 1071
44. Запханов С. Б., Ревякин В. П., Липатов Е. К. В сб. «Теория и практика внедрения электрофиз. и электрохим. методов обработки материалов». Материалы конф-ции. Новосибирск, 1972, с. 92

45. Вороненко Л. М., Давыдов А. Д., Кашеев В. Д. «Физика химия обработки материалов», 1972, № 5, 133
46. Давыдов А. Д., Вороненко Л. М. Сб. «Новое в электрохимической размерной обработке металлов». Кишинев. «Штиинца», 1972, с. 137
47. Kubeth H., Heitman H. «Industrie-Anzeiger», 1965, 87, № 35, 73
48. Петров Ю. Н., Мочалова Г. Л. «Электронная обработка материалов», 1968, № 1, 15; 1969, № 5, 34
49. Мочалова Г. Л. «Физико-хим. механика материалов», 1970, 6, № 1, 101
50. Мочалова Г. Л. «Физика и химия обработки материалов», 1970, № 1, 52
51. Кабанов Б. Н., Кашеев В. Д., Давыдов А. Д. «Ж. Всес. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева», 1971, 16, 669
52. Каримов А. Х., Абросимов А. А. Сб. «Новое в электрохимической размерной обработке металлов». Кишинев, «Штиинца», 1972, с. 137
53. Yamamoto H., Ito S. «Дэнки кагаку», 1972, 40, 115
54. Давыдов А. Д., Кабанов Б. Н., Кашеев В. Д. «Физика и химия обработки материалов», 1970, № 1, 48
55. Кулешова Т. В. «Электронная обработка материалов», 1968, № 6, 34
56. Давыдов А. Д. Сб. «Теория и практика размерной электрохимической обработки материалов». Тезисы докладов. Уфа, 1971, с. 29
57. Давыдов А. Д., Кабанов Б. Н., Кашеев В. Д. Сб. «Technologii nepconventionale in prelucrarea metalelor». Timișoară, 1971, с. 29
58. Нечаев А. В., Левин А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология», 1972, 15, 464
59. Нечаев А. В., Левин А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1971, 14, 1121
60. Давыдов А. Д., Кабанов Б. Н., Кашеев В. Д., Козлов М. В. «Физика и химия обработки материалов», 1973, № 3, 135
61. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Козлов М. В. «Защита металлов», 1973, 9, № 4, 436
62. Bergsma F. «TNO News», 1967, 22, № 4, 128
63. Журавский А. К., Винокуров А. Е. «Тр. УАИ». Вып. 11. 1967, с. 11
64. Нечаев А. В., Левин А. И., Николаев В. М., Курдин С. «Электронная обработка материалов», 1972, № 3, 6
65. Нечаев А. В., Левин А. И., Соловьев В. М. «Электрофиз. электрохим. методы обработки», 1973, № 1, 1
66. Седыкин Ф. В., Пупков Е. И., Корнилов Э. Н., Изотов А. Сб. «Теория и практика внедрения электрофиз. и электрохим. методов обработки материалов». Материалы конф-ции. Новосибирск, 1972, с. 137
67. Нечаев А. В., Левин А. И., Петров В. А., Соловьев В. М. Сб. «Теория и практика размерной электрохимической обработки материалов». Тезисы докладов, Уфа, 1971, с. 31
68. Distler W. V., Wiesner H. J. Пат. США, № 3556963 (1971)
69. Bellows G. «Tool and Manufact. Eng.», 1968, 51, № 3, 66
70. Амирханова Н. А., Журавский А. К., Ускова Н. Г., Потоцкая А. Е. «Электронная обработка материалов», 1972, № 4, 19
71. Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Кривенький В. П. «Электронная обработка материалов», 1973, № 1
72. Debarг A. E., Oliver D. A. Electrochemical Machining. London Macdonald, 1968, p. 115
73. Давыдов А. Д. Сб. «Технологические вопросы электрохимической обработки материалов». Тезисы докладов. Казань, 1972, с. 98
74. Левин А. И., Евсеева М. А., Жогов И. Г. «Ж. прикл. химии», 1966, 39, 584
75. Левин А. И., Евсеева М. А., Нечаев А. В., Соловьев Ю. П. «Электронная обработка материалов», 1969, № 4, 23
76. Филимоненко В. Н., Крейнман Б. М., Исхакова Г. В. Сб.

- «Новое в электрохимической размерной обработке металлов». Кишинев, «Штиинца», 1972, с. 35
- 77 Паршутин В. В., Петров Ю. Н., Лоскутов А. И. «Электронная обработка материалов», 1970, № 3, 15
 - 78 Маэдо Сукэо, Сайто Такэо. Япон. пат., № 220043, № 22167 (1965)
 - 79 Паршутин В. В., Петров Ю. Н. «Электронная обработка материалов», 1969, № 6, 17
 - 80 Давыдов А. Д., Гродзинский Э. Я., Камкин А. Н. «Электрохимия», 1973, 9, № 4, 518
 - 81 Каданер Л. И., Котляр А. М., Щербак М. В., Воскобойник В. А., Сулковская Ю. С. «Электронная обработка материалов», 1971, № 1, 15
 - 82 Гурвич Р. А. «Электронная обработка материалов», 1971, № 4, 14
 - 83 Гостев В. В., Новолелов Ю. К., Петров В. Ф., Бовченко А. М., Веснина З. И. Сб. «Электрофиз. и электрохим. методы обработки материалов». М., МДНТП, 1972, с. 84
 - 84 Верховецкий И. Н., Мосяк Л. А., Петров Ю. Н., Зайдман Г. Н. «Электронная обработка материалов», 1969, № 5, 83
 - 85 Чайка Г. В. «Электронная обработка материалов», 1970, № 6, 23
 - 86 Давыдов А. Д., Кашеев В. Д. Сб. «Размерная электрохимическая обработка материалов». Тула, 1969, с. 26
 - 87 Кашеев В. Д., Клопова С. В., Давыдов А. Д. «Электронная обработка материалов», 1969, № 1, 12
 - 88 Давыдов А. Д., Мирзоев Р. А., Кашеев В. Д. Сб. «Электрофиз. и электрохим. методы обработки материалов». МДНТП, 1972, с. 13
 - 89 Егоров А. М., Мардер А. Г. Сб. «Электрохимическая обработка металлов». Кишинев, «Штиинца», 1971, 131
 - 90 Кулешова Т. В., Волянская Ж. В. Авт. свид. СССР, № 324299 (1972)
 - 91 Волков Ю. С., Моница М. А., Мороз И. И. «Электронная обработка материалов», 1972, № 3, 11
 - 92 Шманев В. А., Потапова Н. И., Сираж Ю. А. Сб. «Размерная электрохимическая обработка». Тула, 1969, с. 150
 - 93 Колотыркин Я. М., Гильман В. А. «Докл. АН СССР», 1961, 137, 642
 - 94 Гильман В. А., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1966, 2, 360
 - 95 Егоров О. И., Иванов А. П., Полудень Р. И., Толстая М. А. «Физика и химия обработки материалов», 1969, № 4, 145
 - 96 Gagi S. P. Пат. США, № 3245891 (1966)
 - 97 Щербак М. В., Волкова З. А., Дворядкин В. И. Авт. свид. СССР, № 262296 (1970)
 - 98 Пупков Е. И., Корнилов Э. Н., Щербак М. В., Постановов В. Х. «Электрофиз. и электрохим. методы обработки», 1971, № 12, 10
 - 99 Давыдов А. Д., Камкин А. Н., Кашеев В. Д., Митяшин Д. З., Клопова С. В. Авт. свид. СССР, № 315558 (1971)
 - 100 Давыдов А. Д., Камкин А. Н., Клопова С. В., Кашеев В. Д. «Электронная обработка материалов», 1973, № 6
 - 101 Давыдов А. Д., Казаринов В. Е., Кашеев В. Д., Камкин А. Н. «Электрохимия», 1971, 7, 445
 - 102 Давыдов А. Д., Кашеев В. Д., Камкин А. Н. «Электрохимия», 1972, 8, 282
 - 103 Landolt D., Muller R. H., Tobias C. W. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 1384; 1971, 118, 36
 - 104 Kinoshita K., Landolt D., Muller R. H., Tobias C. W. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 117, 1246
 - 105 Chartrand A., LaVoda M. Пат. США, № 3539487 (1970)
 - 106 Mattson E., Bockris J. O'M. «Trans. Faraday Soc.», 1959, 55, 1586.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВА С ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

К. М. Тютиня, Н. Т. Кудрявцев

В настоящее время известны [1] условия получения около 20 электролитических покрытий сплавами олова с другими металлами, многие из которых нашли практическое применение. Лужение деталей уже не может удовлетворять возрастающие запросы техники, в особенности — электрорадиотехнической и электронной промышленности. К покрытию электрических контактов и проводников печатных схем предъявляются специальные требования: они должны легко паяться с бескислотными флюсами, сохраняя способность к пайке длительное время, не подвергаться «иглообразованию», также разрушению при низких температурах.

Эти требования к свойствам покрытий усложняются еще многообразием условий эксплуатации современных изделий в различных климатических зонах, где изменение физико-химических свойств покрытий и ускорение коррозионных процессов вызываются повышением относительной влажности и концентрации коррозионных агентов, резким перепадом температур и другими факторами.

Известно, что наряду со многими ценными свойствами олова — высокая химическая стойкость, пластичность, паяемость — имеются существенные недостатки, во многих случаях препятствующие его использованию в качестве электролитического покрытия.

При воздействии низкой температуры, значительно ниже 0° , возможно превращение устойчивого при обычной температуре β -олова в α -олово. Так как плотность последнего много меньше, чем β -олова (5,77 против 7,29 г/см³), это превращение сопровождается сильным увеличением объема и переходом компактного металла в порошкообразное состояние («оловянная чума»).

На покрытиях оловом с течением времени начинается самопроизвольный рост нитеобразных кристаллов (длиною до 5 мм), так называемых «усов», что совершенно недопустимо для многих электроприборов из-за опасности короткого замыкания между проводниками.

Кроме того, в условиях вынужденного межоперационного хранения луженых деталей (более двух недель) ухудшается или утрачивается полностью способность поверхности к пайке. Вследствие этого возникают серьезные осложнения при сборке изделий на поточных, конвейерных линиях.

Введение операции оплавления олова частично улучшает свойства покрытия, но это связано с усложнением технологического процесса и не всегда приводит к положительным результатам.

Совместное осаждение олова с другими металлами позволяет в значительной мере расширить возможности применения электролитических покрытий благодаря улучшению многих физико-химических свойств получаемых сплавов, по сравнению с чистым оловом.

Разнообразие свойств электроосажденных сплавов определяется не только их химическим составом, но и их фазовым строением. Образование метастабильных модификаций, пересыщенных твердых растворов, возникновение неравновесных фаз вызывает соответственное изменение свойств осадков: повышение твердости и внутренних напряжений, появление особых магнитных свойств, сглаживание поверхности, изменение коррозионного поведения покрытия [2] и т. д.

Электролитические сплавы олова с другими металлами обладают высокой коррозионной стойкостью, повышенными антифрикционными и механическими характеристиками, декоративным видом, способностью к пайке в течение длительного времени. По-видимому, этим объясняется большой интерес и обилие отечественной и зарубежной литературы, посвященной исследованию закономерностей электродных процессов и механизма совместного осаждения олова с другими металлами.

В последнее время значительное внимание уделяется также получению блестящих осадков олова и его сплавов в процессе электролиза [3]. При этом отмечается улучшение не только декоративного вида осадков, но и некоторых других физико-химических свойств покрытия: повышение коррозионной стойкости и твердости, уменьшение пористости, улучшение условий пайки и т. д.

1. СПЛАВ ОЛОВО — СВИНЕЦ

Сплав олово—свинец, относится к системе эвтектического типа. При электролитическом осаждении сплава из борфтористоводородного электролита Рауб и Блюм [4] установили

наличие пересыщенного раствора олова в свинце с пределом насыщения 8%.

Химическая стойкость в морской воде сплавов с содержанием олова 5—6% выше, чем одного свинца, и поэтому они могут применяться для защиты стали от коррозии в этих условиях. Сплавы, содержащие 8—12% олова, обладают также хорошими антифрикционными свойствами и используются для улучшения приработки вкладышей подшипников. Широкое применение получили покрытия сплавами, более богатыми оловом (18—60%), для облегчения условий пайки (так как они паяются легче, чем чистое олово) [5].

Электроосаждение сплавов свинец—олово производится из борфтористоводородных, фенолсульфоновых, пирофосфатных и сульфаматных электролитов, причем наибольшее распространение получили первые два. Состав осадков сплава зависит, главным образом, от соотношения концентраций солей металлов в растворе, так как равновесные значения потенциалов олова и свинца в растворах простых солей близки, а поляризуемость их незначительна. В меньшей степени состав сплава зависит от плотности тока на катоде, с повышением которой содержание олова в сплаве несколько увеличивается.

Борфтористоводородный электролит [6] рекомендуется готовить путем смешения концентрированных растворов борфтористоводородных солей олова и свинца в соотношении соответствующем принятому составу раствора с последующим разбавлением водой до требуемой концентрации.

Состав раствора № 1 (г/л): $Pb(BF_4)_2$ 875, $HBF_{4\text{своб}}$ 12,3, $H_3BO_{3\text{своб}}$ 70 (удельный вес 1,75).

Состав раствора № 2 (г/л): $Sn(BF_4)_2$ 752, $HBF_{4\text{своб}}$ 11,2, $H_3BO_{3\text{своб}}$ 48.

Примерный состав электролита и условия электролиза для электроосаждения сплава олово—свинец различного состава приведены в табл. 1

Таблица 1

Зависимость состава сплава от состава борфтористоводородного электролита при $D_k = 3a/dm^2$ и температуре 16—38°

Состав сплава, %		Состав электролита, г/л					
олово	свинец	$Sn_{\text{общ}}$	Sn^{2+}	Pb	$HBF_{4\text{своб}}$	$H_3BO_{3\text{своб}}$	пептон
5	95	5	4	85	100	25	0,5
7	93	7	6	88	100	25	0,5
10	90	10	8,5	90	100	25	0,5
15	85	15	13	80	100	25	1,0
25	75	25	22	65	100	25	1,0
40	60	40	35	44	100	25	3,0
50	50	50	45	35	100	25	4,0
60	40	60	55	25	100	25	5,0

Аноды готовят из сплава, соответствующего составу катодного осадка.

Рассеивающая способность борфтористоводородных электролитов зависит от концентрации солей олова и свинца в растворе; по данным [7] она увеличивается в 50 раз при понижении содержания Sn^{2+} от 55 до 11 г/л и Pb^{2+} от 25 до 6 г/л. Как показано в работе [8], равномерность осаждения сплава улучшается при введении в электролит пептона в количестве 5 г/л. Отмечается, что при наличии примеси меди в электролите она может совместно осаждаться в сплав и ухудшать способность к пайке, а также вызывать пассивацию анодов.

Ротшильд [9] запатентовал борфтористоводородный электролит, имеющий высокую рассеивающую способность, для нанесения сплава олово — свинец на печатные схемы. Электролит отличается низким содержанием солей металлов, высокой концентрацией кислоты и имеет следующий состав (г/л): Sn [в виде $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$] 10—18, Pb [в виде $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$] 5—12, HBF_4 300—500, пептон 2—10.

Температура комнатная, плотность тока 1,0—2,2 а/дм².

Пептон и клей в сильнокислых электролитах подвергаются гидролизу. Образующиеся продукты гидролиза, накапливаясь, вызывают шероховатость покрытий. Для замены клея и пептона предложены устойчивые в этих растворах добавки LA-1 и LA-2, легко поддающиеся аналитическому контролю [6], однако состав этих добавок неизвестен.

Структура и некоторые физические свойства электроосажденных сплавов олово — свинец (богатых свинцом), полученных из ванны промышленного типа, исследованы в работе [11]. Найдено, что при повышении температуры от 20 до 40° размер кристаллов увеличивается, а содержание олова в сплаве снижается. По данным структурных исследований, осадки состоят из кристаллов α - и β -фаз. При температуре 40° на катоде образуются осадки, соответствующие диаграмме равновесия. При 20° и высоких D_K содержание олова в α -фазе достигает 4%, что превышает вдвое нормальную растворимость олова в свинце. Осадки имели большие микроискажения кристаллической решетки. Твердость осадков, полученных из ванн с более низкой температурой, непрерывно возрастала в течение 10 ч. Способность осадков к пайке не зависит от условий электроосаждения.

Грем и Пинкертон [12] описывают свойства и сравнительные характеристики электролитических осадков свинца и сплава свинец — олово (Sn—5—14%) из борфтористоводородного электролита с добавкой гидрохинона.

В связи с целым рядом преимуществ блестящих осадков перед матовыми в литературе уделяется значительное внимание рассмотрению способов получения и описания их свойств.

Однако, в основном, эти сведения носят рекламный характер и состав блескообразующих агентов зашифрован или приводится не точно, тогда как другие условия электролиза указываются довольно подробно.

Так, известен способ получения блестящих покрытий сплавом олово — свинец (с содержанием 60—65% олова) по названию Plutin [6]. Осадки сплава получают при плотности тока 1—3 а/дм^2 и комнатной температуре из раствора, содержащего 8,0—8,5 г/л олова и 5,7—6,0 г/л свинца. Общую концентрацию солей металлов рекомендуется поддерживать от 0,10 до 0,12 моль/л . Благодаря хорошей кроющей способности и высокой плотности тока равномерный блеск осадков получается на всей поверхности изделий сложного профиля.

В работе [13] изложены условия получения осадков из фтористоводородного электролита с блескообразующими добавками. В интервале плотностей тока 2—7 а/дм^2 осаждается сплав с содержанием олова $60 \pm 10\%$. Недостатком электролита является необходимость частой корректировки указанными добавками и формалином.

В Англии и Франции запатентованы [14, 15] составы борфтористоводородных электролитов для осаждения блестящих покрытий сплавом Sn—Pb в широком интервале температур и плотностей тока, отличающихся тем, что в качестве блескообразователей применяются продукты конденсации, полученные при взаимодействии 5 молей уксусного альдегида и 1 моля *о*-толуидина в течение 10 дней, при pH 10—10,5 и температуре 15°. Продукт конденсации экстрагируется изопропиловым спиртом. Для стабилизации блескообразователя в электролит добавляется соединение типа эфиров, например, смесь 20 молей окиси этилена с 1 молем нонилфенола. Кроме того электролит содержит гидрохинон для предотвращения окисления Sn^{2+} , а также β -нафтол и формальдегид, в присутствии которых расширяется интервал плотностей тока для получения блестящих осадков.

Дохи Нобуясу [16] для получения зеркально-блестящих осадков сплава Sn—Pb рекомендует вводить в качестве блескообразователя продукт реакции альдегидов и аминов. Пример состава электролита (г/л): Sn^{2+} 60, Pb^{2+} 25, HBF_4 (своб) 100, H_3BO_3 25, полиэтиленгликоль-нонилфенил (15 н.) 60, β -нафтол 1, формальдегид (37%) 20 мл/л , блескообразователь 20%-ный раствор 40 мл/л . Температура 20°, D_k 3 а/дм^2 , аноды — сплав (60% Sn+40% Pb). В работе [17] предложен борфтористоводородный электролит, в котором концентрация солей металлов в 4—5 раз меньше обычной (pH 1), например, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 12—16 г/л , $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 12—16 г/л , HBF_4 35—45 г/л , H_3BO_3 20—25 г/л , 40%-ный формальдегид 35—45 г/л , добавка 180—200 мл/л . Температура электролита 15—33°. D_k 1—8 а/дм^2 . Аноды — из сплава 60% олова и 40% свинца.

Состав блескообразующих добавок не приводится, но указывается, что необходимыми условиями для получения блеска осадков сплава являются перемешивание электролита и периодическая фильтрация.

Электролит обладает хорошими выравнивающими свойствами и позволяет получать блестящие, мелкокристаллические беспористые осадки, пригодные для пайки. Состав осадков зависит от плотности тока. При плотностях тока 1,0, 3,0 и 6 a/dm^2 в осадках содержится 60—53% олова.

В качестве эффективной блескообразующей добавки при электроосаждении сплава олово—свинец [19] из сульфаматного электролита (табл. 2) предлагается цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ), в присутствии которого образуются зеркально-блестящие осадки. Пористость осадков значительно снижается при повышении концентрации этой добавки от 1 до 10 $г/л$. Содержание олова в сплаве и твердость осадков повышаются пропорционально увеличению концентрации его соли в электролите. Наибольшей коррозионной стойкостью обладает сплав, содержащий 8—12% олова.

Таблица 2

Сульфаматный электролит для электроосаждения сплава олово—свинец

Состав ($г/л$) электролита и условия электролиза	Состав сплава	
	от 8 до 12% олова	от 20 до 60% олова
Сульфамат свинца	97—138	42—110
Олово	24	60—120
Сульфаминовая кислота	51—80	70—120
ЦТАБ	2—10	1,5—10
Температура, °С	20—40	18—25
Катодная плотность тока, a/dm^2	1—2	1
Катодный и анодный выход по току, %	100	—

Присутствие пептона в электролите оказывает влияние на скорость затягивания поверхности сплавом и рассеивающую способность ванны, причем наблюдается включение его в осадок.

Разработаны также условия получения тройного сплава Pb—Sn—Mn. По данным [20], коррозионная стойкость покрытий сплавом Pb—Sn—Mn выше по сравнению с оловом в 5%-ном растворе H_2SO_4 в 2 раза, а в морской воде — в 9 раз. Плотные, равномерные покрытия сплавом Pb—Sn—Mn осаждаются из электролита состава ($г/л$): $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 50—120, $SnSO_4$ 16—24, PbO 2—22, $(NH_4)_3C_6H_5O_7$ 35—70, трилон Б 30—150, $(NH_4)_2SO_4$ 60—100, клей 0,5—2,0.

Температура 18—40°; pH 4—5; D_K 4—8 a/dm^2 ; выход по току 34—64%.

2. СПЛАВ ОЛОВО — КАДМИЙ

Сплав кадмий — олово представляет собой механическую смесь кристаллов обоих компонентов с эвтектикой при содержании 27% олова и 73% кадмия. Температура плавления эвтектического сплава равна 173°. В работах [21—25] показано, что электролитические покрытия сплавом кадмий — олово обладают более высокой антикоррозионной стойкостью по сравнению с кадмием, цинком, сплавами Sn—Zn и Zn—Cd в агрессивных средах, имитирующих промышленную атмосферу и условия морского и тропического климата, а также в таких средах, как синтетические масла, органические кислоты, реактивное топливо с примесью меркаптановых соединений. Кроме того, они стойки к действию низких температур и хорошо паяются. В промышленности применяют послойное осаждение олова и кадмия с последующей термодиффузионной обработкой, что более трудоемко и сложно по сравнению с покрытием сплавом электролитическим способом.

Для электролитического нанесения покрытий сплавами кадмий — олово рекомендуются цианистые, хлорид-фторидные, борфтористоводородные и сернокислые электролиты, причем наиболее полно исследованы последние три.

Хлорид-фторидный электролит [26, 27] прост в приготовлении и корректировке, содержит хорошо растворимые соли и имеет высокую электропроводность.

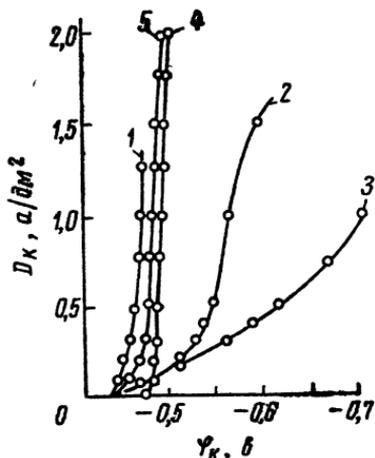


Рис. 1

Рис. 1. Поляризационные кривые выделения олова, кадмия и сплава из хлорид-фторидного электролита. Температурa 20°, pH 4

1 — 0,3 н. SnCl₂, 1,2 н. NH₄F; 2 — 0,3 н. SnCl₂, 1,2 н. NH₄F, 1 г/л клея столярного;
3 — 0,3 н. SnCl₂, 1,2 н. NH₄F, 1 г/л клея столярного, + 10 г/л фенола технического;
4 — 0,5 н. CdCl₂, 1,2 н. NH₄F, 1 г/л клея, 10 г/л фенола; 5 — 0,5 н. CdCl₂,
1,2 н. NH₄F + 0,3 н. SnCl₂

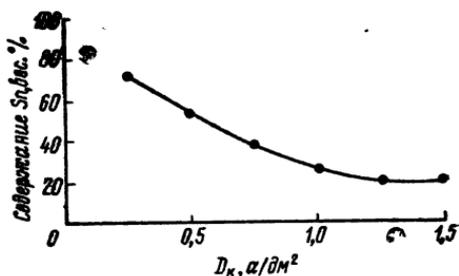


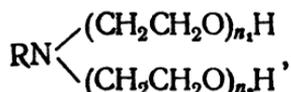
Рис. 2

Рис. 2. Влияние плотности тока на состав сплава в электролите, содержащем:

0,3 н. SnCl₂; 0,5 н. CdCl₂; 1,2 н. NH₄F; 0,5 м.г./л. полиэтоксамин СК. Температурa 20°, pH 4

Из растворов хлористых солей кадмия и олова в отсутствие поверхностноактивных веществ (ПАВ) на катоде осаждается одно олово. При добавлении к раствору фтористого аммония, который образует комплексные соединения с оловом типа $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_2\text{F}_2$, потенциалы выделения олова и кадмия сближаются, но осадки также состоят преимущественно из олова. Совместное осаждение металлов и существенное улучшение качества покрытия достигается при введении в раствор клея 1 г/л и технического фенола 10 г/л, что объясняется более значительным повышением катодной поляризации при выделении олова (рис. 1). Однако катодные осадки, полученные при идентичных условиях из растворов, содержащих фенол различной степени чистоты, были не одинаковы по составу и отклонения по количеству олова иногда достигали 10—15%. Исследование влияния большого числа ПАВ катионного характера из группы смачивателей и эмульгаторов, применяющихся в текстильной промышленности, показало, что заметное торможение процесса выделения олова на катоде вызывают алкамон Г и полиэтоксисамин СК.

Наилучшие по качеству светлые, мелкокристаллические осадки сплава получают в присутствии полиэтоксисамина СК, представляющего собой смесь производных алифатических жирных аминов формулы



где R — в основном равно $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ — $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$; $n_1 + n_2 = 10$ —14 (количество молекул окиси этилена в одной молекуле продукта).

При введении полиэтоксисамина СК в количестве 0,5 мл/л катодная поляризация при электроосаждении олова возрастает на 0,25 в при плотностях тока до 1,5 а/дм². На катодные потенциалы выделения кадмия эта добавка влияния не оказывает.

Такое влияние ПАВ на катодную поляризацию олова и кадмия, по-видимому, связано с различными условиями адсорбции их и галогенид-ионов в хлорид-фторидном электролите.

Состав сплава существенно зависит от рН электролита и плотности тока, что согласуется с данными поляризационных измерений.

Увеличение плотности тока от 0,25 до 1 а/дм² приводит к уменьшению содержания олова в сплаве с 72 до 25% (рис. 2). Дальнейшее увеличение плотности тока до 1,5 а/дм² практически не влияет на состав сплава, но при D_K выше 1,2 а/дм² в отсутствие перемешивания начинают расти дендриды.

При повышении рН электролита от 2 до 5 содержание олова снижается с 82 до 5% (рис. 3) с заметным ухудшением качества осадка. Повышение рН хлорид-фторидного электролита сдвигает стационарный и катодные потенциалы выделения олова в область отрицательных значений. Это, очевидно, связано с адсорбцией продуктов гидролиза фторидов олова в прикатодном слое и отчасти с повышением прочности фторидных комплексов олова при понижении кислотности.

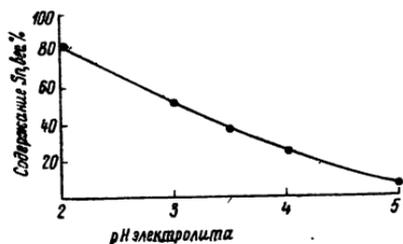


Рис. 3. Зависимость состава сплава от рН электролита, содержащего: 0,3 н. SnCl_2 ; 0,5 н. CdCl_2 ; 1,2 н. NH_4F ; $2 \cdot 10^{-2}$ М полиэтоксимин СК. Температура 20° , $D_{\text{к}}$ 1 а/дм^2

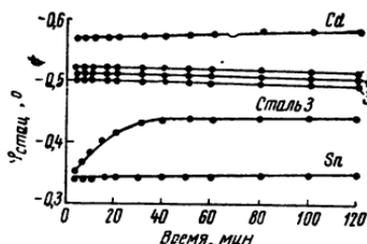


Рис. 4. Стационарные потенциалы олова, кадмия, стали и сплавов в 3%-ном растворе NaCl . Температура 20° .

1 — сплав 25% Sn и 75% Cd; 2 — сплав 50% Sn и 50% Cd; 3 — сплав 75% Sn и 25% Cd

С повышением концентрации солей олова и кадмия в растворе (при постоянной концентрации фторида аммония) содержание их в сплаве увеличивается. Выход по току во всех случаях близок к 100%.

Сплав кадмий—олово в растворах, содержащих Cl^- , проявляет анодный характер защиты по отношению к стали, так как стационарный потенциал его в 3%-ном растворе NaCl (рис. 4) более отрицателен относительно потенциала железа. Ускоренные коррозионные испытания покрытий сплавом кадмий—олово различного состава показали, что защитные свойства сплава, содержащего 20—30% олова при испытаниях в камере влажности (относительная влажность 98%), не отличаются от кадмиевого покрытия, а при испытаниях в камере солевого тумана превышают защитные свойства кадмия.

Покрyтия сплавом кадмий—олово в широком интервале изменения состава обладают хорошей способностью к пайке. Разрушающая нагрузка при испытании на разрыв после хранения покрытых деталей в течение 6 мес. так же, как и способность к пайке, не изменяется.

Покрyтие сплавом (20—30% олова) имеет твердость 50—55 кг/мм^2 , беспористо при толщине слоя 10 мкм и имеет прочное сцепление со сталью.

Для электроосаждения покрытий сплавом кадмий—олово с содержанием олова 20—30% рекомендуется [26, 27] электролит следующего состава (*г-экв/л*): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3; CdCl_2 0,5; NH_4F 1,2; полиэтоксамин СК 0,5 *мл/л* (или технический фенол 10 *г/л* + клей столярный 1 *г/л*). Температура 18—25°, pH 3,5—4,5, плотность тока 0,75—1,2 *а/дм²*. Аноды из сплава, содержащего 25—30% олова.

Борфтористоводородный электролит для электроосаждения сплава кадмий—олово был исследован Лошкаревым и Лифшицем [25, 28], которые усовершенствовали известный ранее электролит [66].

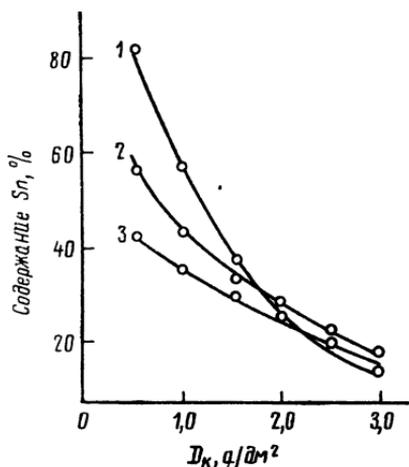


Рис. 5. Влияние плотности тока на состав сплава. Электролит (*г/л*): $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ 260; $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 30; NH_4BF_4 60; H_3BO_3 15; клей столярный 2; pH 2, температура 25°. Концентрация NH_4CNS (*г/л*): 1—0; 2—2, 3—4

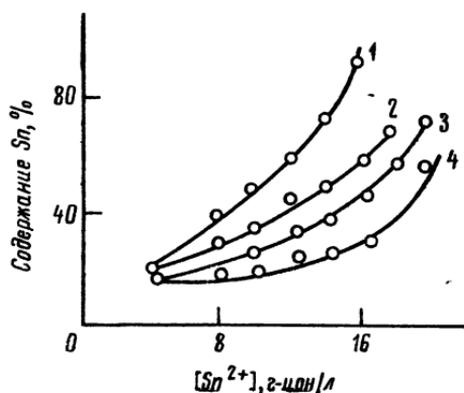


Рис. 6. Влияние концентрации олова на состав сплава, осажденного из электролитов с различным содержанием NH_4CNS . Температура 25°, D_k 1,5 *а/дм²*, pH 2. Электролит (*г/л*): $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ 260; NH_4BF_4 60; H_3BO_3 15; клей столярный 2. Концентрация NH_4CNS (*г/л*): 1—0; 2—3; 3—6; 4—8

Наряду с борфтористоводородными слоями олова и кадмия в электролит вводят роданид аммония и клей столярный, в присутствии которых значительно улучшается качество осадков и становится менее резкой зависимость состава сплава от плотности тока (рис. 5) и от содержания олова в электролите (рис. 6).

Влияние NH_4CNS на кинетику совместного разряда Sn^{2+} и Cd^{2+} иллюстрируется поляризационными кривыми, полученным при измерении потенциалов потенциостатическим методом (рис. 7). При электролитическом осаждении сплава из

электролита с добавкой одного клея на кривой D_k — φ обнаруживается четко выраженный предельный ток диффузии ионов Sn^{2+} , что приводит к резкому снижению содержания олова в сплаве (до 18%) при D_k 1—3 a/dm^2 . В присутствии NH_4CNS в электролите для электроосаждения сплава предельный ток по ионам олова уменьшается, в отличие от электролита лужения, где этот эффект не наблюдается. Это явление авторы объясняют изменением соотношения активностей разряжающихся ионов олова и кадмия в присутствии адсорбированных на катоде анионов CNS^- .

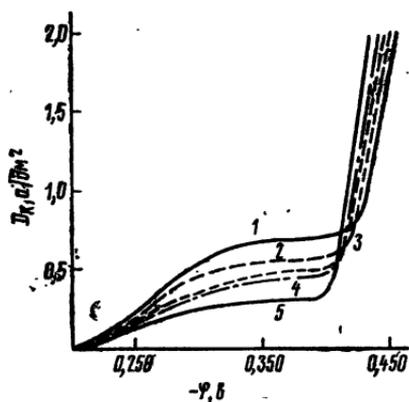


Рис. 7. Поляризационные кривые электроосаждения сплава. Электролит (g/l): $Cd(BF_4)_2$ 260; $Sn(BF_4)_2$ 30; NH_4BF_4 60; H_3BO_3 15; клей столярный 2; pH 2. Концентрация NH_4CNS (g/l): 1—0; 2—1; 3—4; 4—6; 5—10

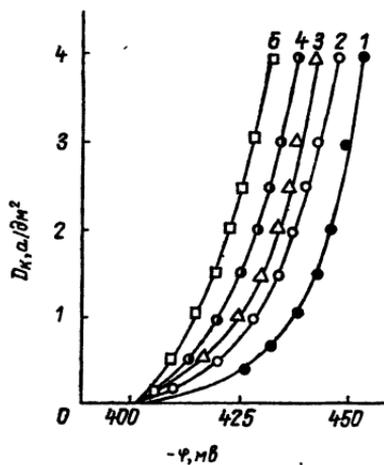


Рис. 8. Поляризационные кривые электроосаждения кадмия. Электролит (g/l): $Cd(BF_4)_2$ 260; NH_4BF_4 60; H_3BO_3 15; клей столярный 2; pH 2. Содержание NH_4CNS (g/l): 1—0; 2—2; 3—4; 4—6; 5—8

Скорость разрядов ионов кадмия из растворов с добавками клея и CNS^- (рис. 8) увеличивается. Все это приводит к обогащению сплава кадмием, особенно при низких и средних плотностях тока.

Авторы отмечают, что электролит обладает высокой рассеивающей способностью. Рекомендуется следующий состав электролита в (g/l): $Cd(BF_4)_2$ 250—300, $Sn(BF_4)_2$ 20—40, NH_4BF_4 50—60, H_3BO_3 10—15, клей столярный 1—3, NH_4CNS 4—6. Плотность тока 1,0—2,5 a/dm^2 , pH 1,5—2,0, температура электролита 15—25°. При указанных условиях на катоде выделяются светлые, мелкокристаллические осадки, содержащие 20—35% олова на деталях сложной конфигурации, пружинах с плотной навивкой и внутренних поверхностях глухих отверстий на глубину более двух диаметров.

Выход сплава по току практически равен 100% и, следовательно, наводороживания и увеличения хрупкости в сталях после покрытия не происходит.

Серноокислый электролит. Как показано в работе [38], серноокислый электролит при определенных условиях может быть также использован для электроосаждения сплава кадмий — олово. Добавляют к раствору серноокислых солей кадмия и олова 2 г/л ОС-20 и очень малое количество (около 10^{-3} моль/л) тетраалкиламмониевых соединений — тетраметиламмонийсульфата (ТМАС) и тетраметиламмониййодида (ТМАИ), тетрабутиламмонийсульфата (ТБАС) и тетраэтиламмониййодида (ТЭАИ). Содержание олова в интервале плотностей тока от 1 до 3 $а/дм^2$ составляет в осадках: из раствора с добавкой ТМАС 50—60% и из раствора, содержащего ТБАС, 54—23%. При введении в серноокислый электролит йодидов тетраалкиламмония такой же концентрации качество осадков улучшается и содержание олова в сплаве с увеличением плотности тока от 1 до 3 $а/дм^2$ значительно уменьшается; в присутствии ТБАИ — от 55 до 22%, ТМАИ — от 44 до 20% и ТБАИ — от 34 до 18%.

Наилучшие результаты как по качеству осадков, так и по составу сплава (25—27% олова) получаются при добавлении в электролит ТЭАИ в количестве 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л совместно с ОС-20 2 г/л.

Для исследования влияния других компонентов электролита, а также плотности тока и температуры на состав и качество осадков сплава при математическом планировании опытов был применен метод крутого восхождения по Боксу—Уилсону. В качестве независимых переменных были выбраны:

X_1 — концентрация $SnSO_4$, г/л; X_2 — концентрация $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$, г/л;

X_3 — концентрация H_2SO_4 , г/л; X_4 — температура, °С;

X_5 — плотность тока, $а/дм^2$.

Функциями оптимизации были приняты: (y_1) — состав сплава и (y_2) качество осадка (по пятибалльной шкале). На основании реализации матриц планирования дробного факторного эксперимента 2^{5-2} получено уравнение регрессии вида:

$$y_1 = 21,6 + 0,97 X_1 \text{ при } y_2 = 5,$$

которое адекватно описывает результаты опытов ($F_{\text{эксп}} = 2,03$; $F_{\text{табл}} = 3,6$). Используя уравнение (1), можно рассчитать условия электроосаждения сплава Cd—Sn заданного состава при постоянстве: $X_2 = 150$ г/л; $X_3 = 100$ г/л; $X_4 = 25^\circ$; $X_5 = 2,25$ $а/дм^2$.

Наибольшее влияние на состав сплава оказывает изменение концентрации олова и добавок ПАВ в электролите. С

повышением D_K от 0,1 до 1 a/dm^2 содержание олова в сплаве резко уменьшается от 95 до 33%, а далее от 1 до 3 a/dm^2 изменяется незначительно (рис. 9).

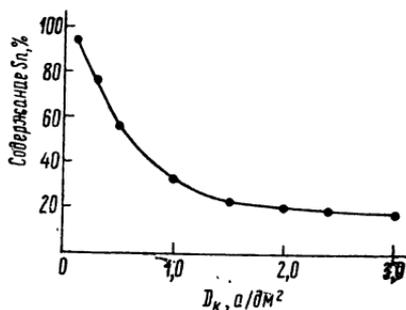


Рис. 9. Влияние плотности тока на состав сплава Cd—Sn, полученного из сернокислого электролита (г/л): SnSO₄ 20; CdSO₄ · 8/3H₂O 150; H₂SO₄ 100; ОС—20 2; тетраэтиламмониййодид 0,26

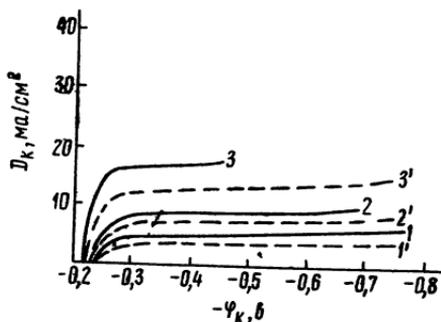
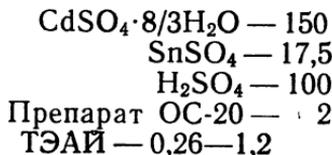


Рис. 10. Катодные потенциалы при осаждении олова из сернокислых электролитов:

1 — 10 г/л SnSO₄, 100 г/л H₂SO₄; 1' — 10 г/л SnSO₄, 100 г/л H₂SO₄, 2 г/л ОС-20, 0,26 г/л тетраэтиламмониййодида; 2 — 20 г/л SnSO₄, 100 г/л H₂SO₄; 2' — 20 г/л SnSO₄, 100 г/л H₂SO₄, 2 г/л ОС-20, 0,26 г/л тетраэтиламмониййодида; 3 — 40 г/л SnSO₄, 100 г/л H₂SO₄; 3' — 40 г/л SnSO₄, 100 г/л H₂SO₄, 2 г/л ОС-20, 0,26 г/л тетраэтиламмониййодида

Таким образом, для электроосаждения сплава кадмий—олово с содержанием олова 20—30% рекомендуется электролит следующего состава (г/л):



Температура 18—25°, D_K 1—3,0 a/dm^2 , выход по току 99—100%, аноды из сплава Cd—Sn (25—30% Sn).

С целью выяснения механизма действия добавок ТЭАЙ на совместное осаждение олова и кадмия были сняты поляризационные кривые раздельного выделения олова и кадмия без добавок и с добавками на потенциостате марки П-5827 в гальванодинамическом режиме при скорости развертки 20 ma в 1 $мин.$ На поляризационных кривых осаждения олова без добавок органических веществ (рис. 10) так же, как и в присутствии добавок ОС-20 и ТЭАЙ, наблюдается резкий скачок потенциала (около 500 $мв$) в сторону электроотрицательных значений, причем в последнем случае он наступает при более низких плотностях тока. Перегиб на поляризационных кривых выделения олова изменяется в сторону

больших D_K , пропорционально концентрации олова в растворе. Характерно, что осадки сплава в отсутствие органических добавок получаются губчатыми, а с добавками они светлые и более компактные. По-видимому, добавки ПАВ адсорбируются на быстро растущих участках кристаллов, затрудняя их развитие. Поляризационная кривая выделения сплава кадмий—олово до плотности тока около $0,8 \text{ а/дм}^2$ расположена между кривыми отдельного выделения олова и кадмия (рис. 11, кривая 3); при более высоких плотностях тока

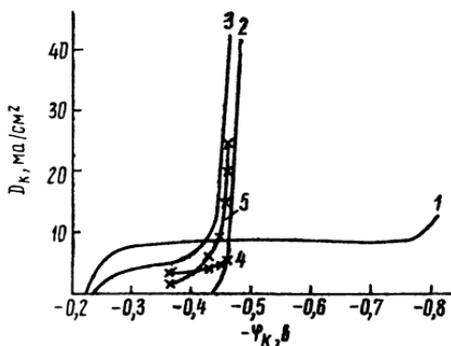


Рис. 11. Поляризационные кривые электроосаждения олова, кадмия и сплава из сернокислых электролитов: 1 — 20 г/л SnSO_4 , 100 г/л H_2SO_4 , 2 г/л ОС-20, 0,26 г/л тетраэтиламмонийиодида; 2 — 150 г/л $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$, 100 г/л H_2SO_4 , 2 г/л ОС-20, 0,26 г/л тетраэтиламмонийиодида; 3 — 20 г/л SnSO_4 , 150 г/л $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$, 100 г/л H_2SO_4 , 2 г/л ОС-20, 0,26 г/л тетраэтиламмонийиодида; 4 — парциальная кривая олова в сплаве; 5 — парциальная кривая кадмия в сплаве

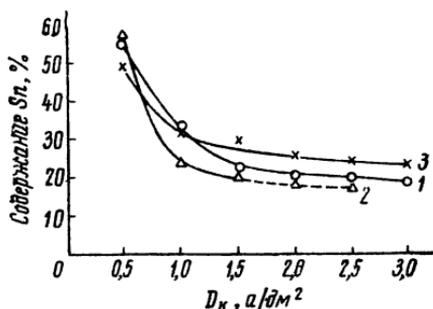


Рис. 12. Зависимость состава сплава Cd—Sn от плотности тока:

1 — сернокислый электролит (г/л): SnSO_4 —20; $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$ —150; H_2SO_4 —100; ОС—20—2; тетраэтиламмонийиодид—0,26; 2 — хлорид-фторидный электролит (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ —34; CdCl_2 —46; NH_4F —45; полиэтоксамин СК—2 мл/л; pH 3,6—4,2; 3 — борфтористоводородный электролит (г/л): $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ —250; $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ —25; NH_4BF_4 —50; H_3BO_3 —15; клей столярный—2; NH_4CNS —4; pH 1,5; пунктир—губчатые образования

совместное выделение олова и кадмия происходит при менее электроотрицательных потенциалах, чем осаждение кадмия. Сопоставление парциальных кривых олова и кадмия при выделении их в сплав и поляризационных кривых отдельного восстановления их на катоде показывает, что разряд ионов олова в сернокислом электролите происходит на предельном токе диффузии с довольно сильным торможением по сравнению с индивидуальным осаждением олова (рис. 11, кривые 1 и 4). С увеличением плотности тока разряд ионов кадмия в сплав несколько облегчается (рис. 11, кривые 2 и 5), что согласуется с изменением состава сплава в зависимости от плотности тока.

Проведена сравнительная оценка [30] борфтористоводородного, хлорид-фторидного и сернокислого электролитов, в которых изучалось влияние плотности тока на состав и качество

осадков сплава, устойчивость электролита, распределение тока и металла по поверхности катода, а также некоторые свойства покрытий. Эти электролиты имели состав (г/л) А. Борфтористоводородный: $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 20—40, $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ 250—300, NH_4BF_4 50—60, H_3BO_3 10—15, клей столярный 1—3 NH_4CNS 4—6; pH 1,5—2.

Б. Хлорид-фторидный: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 34, CdCl_2 46, NH_4F 45, полиэтоксамин СК 2 мл/л; pH 3,6—4,2.

В. Серноокислый: SnSO_4 20, $\text{CdSO}_4 \cdot 3/3\text{H}_2\text{O}$ 150, H_2SO_4 100, ТЭАИ 10^{-3} моль/л, ОС-20 2 г/л.

Как видно на рис. 12, с повышением плотности тока от 0,5 до 1,0 а/дм^2 содержание олова уменьшается при электроосаждении сплава из серноокислого с 56 до 33% (кривая 1) из хлорид-фторидного с 58 до 24% (кривая 2), из борфтористоводородного электролитов с 49 до 32% (кривая 3). Дальнейшее увеличение плотности тока от 1 до 3 а/дм^2 на состав осадков сплава влияет менее значительно. Светлые плотные, мелкокристаллические осадки сплава Cd-Sn с содержанием олова 20—30% осаждаются в интервале плотностей тока от 1,0 до 2,5 а/дм^2 из серноокислого и борфтористоводородного электролитов и от 0,8 до 1,5 а/дм^2 из хлорид-фторидного.

Проверка устойчивости всех трех электролитов в процессе длительного электролиза (60 а-ч/л) при плотности тока 1,5 а/дм^2 показала, что концентрация кадмия во всех случаях не изменилась, в то время как концентрация олова оставалась постоянной лишь в серноокислом электролите, а в хлорид-фторидном она уменьшилась. Одновременно в этом электролите несколько возросло содержание четырехвалентного олова, вследствие атмосферного окисления.

Заметное накопление Sn^{4+} в хлорид-фторидном электролите, вероятно, связано с тем, что образовавшиеся вследствие окисления двухвалентного олова ионы четырехвалентного олова дают с фторид-ионами более прочный комплекс, чем SnF_4^{2-} , тогда как в простых электролитах (серноокислом, борфтористоводородном) ионы четырехвалентного олова частично восстанавливаются.

В борфтористоводородном электролите после 15 а-ч/л выпадает белый осадок вследствие гидролиза борфтористоводородного олова, что вызывает ухудшение качества осадка. Таким образом, наиболее устойчивым в работе является серноокислый электролит.

Рассеивающая способность электролитов для осаждения сплава Sn-Cd измерялась на угловом разборном катоде специальной ячейке с углом 60° .

Для получения характеристики распределения тока по поверхности катода измерялось падение напряжения на калиброванном сопротивлении ($\sim 0,1 \text{ ом}$) в цепи каждой отдель-

ной пластины разборного катода. По известной величине сопротивления и измеренному падению напряжения рассчитывалась сила тока, приходящегося на соответствующую пластину катода, и плотности тока.

Кроме того, полученные осадки сплавов на каждой пластине подвергались химическому анализу для выяснения изменения состава сплава на равноудаленных участках катода.

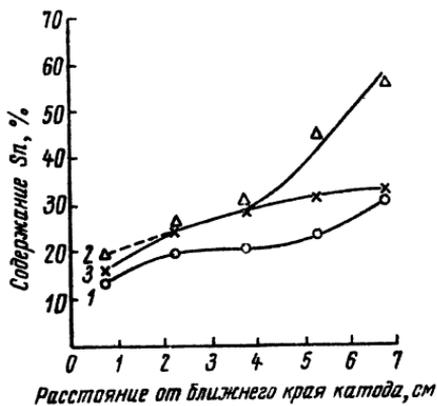
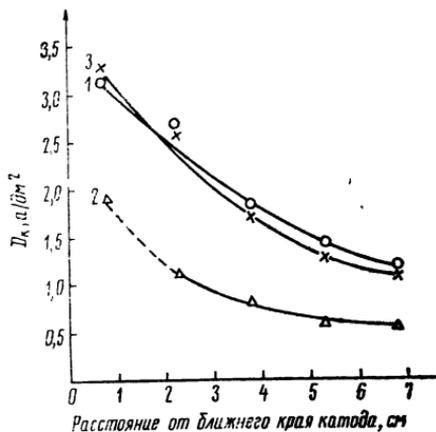


Рис. 13. Распределение тока на разборном катоде:

1 — серноокислый электролит; 2 — хлорид-фторидный электролит; 3 — борфтористоводородный электролит; пунктир — губчатые образования

Рис. 14. Изменение состава сплава на разборном катоде:

1 — серноокислый электролит; 2 — хлорид-фторидный электролит; 3 — борфтористоводородный электролит; пунктир — губчатые образования

Из данных, приведенных на рис. 13, видно, что распределение тока примерно одинаково во всех трех электролитах. Однако, в хлорид-фторидном электролите в ближнем к аноду конце катода достигается плотность тока, превышающая предельно допустимую, и на катоде образуется губчатая поверхность, вследствие чего интервал допустимых плотностей тока в этом растворе несколько уже, чем в борфтористоводородном и серноокислом электролитах.

Состав сплава по поверхности катода изменяется соответственно распределению плотности тока (рис. 14), что хорошо согласуется с данными изучения зависимости состава сплава от плотности тока.

Исследование распределения металла в серноокислом и борфтористоводородном электролитах проводилось при плотности тока 2 a/dm^2 , а в хлорид-фторидном электролите при $D_{\text{к}} = 1 \text{ a/dm}^2$. После электролиза с помощью оптиметра марки ИКГ на каждой пластинке катода определялась толщина осадков сплава. Толщина осадков рассчитывалась так-

же по количеству пропущенного электричества и по весовому методу.

Данные, приведенные на рис. 15, показывают, что распределение осадка по толщине на поверхности катода в серно-кислом и борфтористоводородном электролитах более равномерно, чем в хлорид-фторидном.

Исследования структуры сплавов Cd—Sn, полученных из трех электролитов, проведенные с помощью микроскопа МБИ-6 при увеличении в 950 раз, показывают, что покрытия

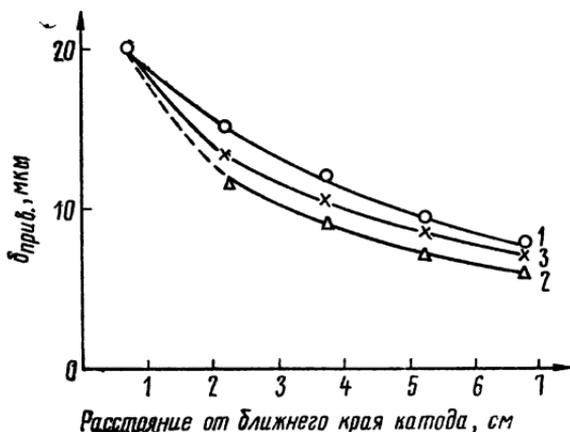


Рис. 15. Распределение металла по поверхности разборного катода:

1 — сернокислый электролит; 2 — хлорид-фторидный электролит; 3 — борфтористоводородный электролит; пунктир — губчатые образования

полученные из сернокислого и борфтористоводородного электролитов, имеют более мелкокристаллическую структуру, чем из хлорид-фторидного раствора.

По данным рентгеноструктурного анализа осадки сплавов, содержащих 20—30% Sn, из этих трех электролитов представляют собой смесь кристаллов Cd и β -Sn с высокой степенью их ориентации.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что техническим требованиям промышленности в большей степени удовлетворяет сернокислый электролит, из которого в широком интервале плотностей тока ($1-2,5 \text{ а/дм}^2$) осаждается сплав Cd—Sn постоянного состава (20—30% олова), отличающийся большей стабильностью раствора во времени и достаточно высокой рассеивающей способностью. Кроме того, этот электролит прост в приготовлении, дешев и наиболее экономически выгоден.

Антропов и др. [29] предложили способ электролитического осаждения сплава Cd—Sn из сернокислого электролита с добавками других органических веществ. Для получения

плотных, мелкокристаллических осадков рекомендуется электролит следующего состава (г/л): SnSO_4 16—40, CdSO_4 200—260, H_2SO_4 80—100, трибензиламин 0,1—0,25, *n*-толуидин 0,7—1,5. Плотность тока на катоде 1—2 а/дм^2 , температура электролита 18—25°, аноды из сплава.

3. СПЛАВ ОЛОВО — НИКЕЛЬ

Электролитический сплав олово-никель, содержащий 65% олова и 35% никеля, представляет собой интерметаллическое соединение типа NiSn , которое не может быть получено термическим способом. Покрытие сплавом олово-никель получают блестящими непосредственно из ванны, имеют приятный розовый оттенок. Осадки сплава имеют повышенную твердость — 500—600 кг/мм^2 , немагнитны, легко поддаются полированию, хорошо паяются и не подвержены иглообразованию.

Благодаря высокой коррозионной стойкости покрытия сплавом олово-никель обеспечивают надежную защиту стали с подслоем меди в жестких условиях эксплуатации, а меди и ее сплавов в очень жестких условиях.

Покрытие сплавом Sn—Ni нашло широкое применение для различных целей: для защитно-декоративной отделки медных и омедненных стальных изделий, для покрытия паяемых электрических контактов, в качестве заключительного покрытия на печатных схемах (вместо серебрения и палладирования), а также в качестве подслоя под золото [31].

Широкое распространение получили электролиты, состоящие из хлористых солей олова и никеля и фтористых солей натрия и аммония. В этом электролите олово находится в виде комплексных анионов $\text{SnCl}_2\text{F}_2^{2-}$ и SnF_4^{2-} , благодаря чему достигается сближение потенциалов выделения обоих металлов. Кроме того, совместное выделение на катоде олова и никеля в сплав происходит при значительной деполяризации, обусловленной уменьшением свободной парциальной молярной энергии при образовании интерметаллического соединения.

Состав сплава практически не зависит от концентрации солей олова и никеля и мало изменяется с повышением плотности тока от 0,5 до 4 а/дм^2 , что позволяет получать однородные по составу осадки на деталях сложного профиля.

При некоторых условиях электролиза осадки этого сплава получают с повышенными внутренними напряжениями и хрупкостью, что снижает возможность использования их для покрытия изделий, подвергающихся механическому воздействию.

Внутренние напряжения в осадках сплава олово-никель в большей степени зависят от температуры и pH раствора [32].

С повышением температуры от 55 до 70° при рН 2,5—4 внутренние напряжения растяжения в осадках сплава Sn—резко уменьшаются и переходят в напряжения сжатия.

По данным [33] наличие в осадках внутренних напряжений растяжения вызывает растрескивание их, вследствие чего защитные свойства покрытия резко снижаются. Для получения осадков сплава олово—никель с минимальными внутренними напряжениями рекомендуются следующие условия электролиза [32, 34].

Состав электролита и режим электролиза:

1. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —300 г/л; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —50 г/л; NH_4F —60 г/л; рН 2,5; $t=70^\circ$; $D_{\text{к}}=0,5\text{—}4,0 \text{ а/дм}^2$.

2. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300—350 г/л; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 45—50 г/л; NH_4F 60—65 г/л, хлоральгидрат 1 г/л или 8-хиолинсульфоокислот 1,5 г/л, рН 4,5; $t=52\text{—}55^\circ$; $D_{\text{к}}=0,5\text{—}4,0 \text{ а/дм}^2$.

Для обоих электролитов аноды можно применять из термического сплава олово—никель (~30% Ni и 70% Sn или чистого никеля).

Исследование структуры и термической стабильности сплавов олово—никель посвящена работа Датта и Клара [37]. Установлено, что сплавы, содержащие 30,91—42,9% Ni являются однофазными и имеют метастабильную фазу с гексагональной решеткой типа NiAs с параметрами a 4,19 и c 5,16. Осадки имеют плотность 8,83 г/см³. Покрытия сплава с содержанием никеля меньше 30,91% являются двухфазными. Повышение содержания никеля в сплаве приводило к повышению внутренних напряжений сжатия. Отжиг осадков в течение 150 ч вызывает распад метастабильной фазы с гексагональной решеткой, который наблюдается уже при температуре 250° и резко ускоряется при 300°.

Для получения блестящих осадков сплава олово—никель толщиной более 6 мкм предложен хлорид-фторидный электролит [46], с добавкой блескообразователей: фенилпропионовой кислоты, триаминотрифенилметана, 1,3-метилпиразола, 1,5-дифенилкарбогидразида и фосфорной кислоты.

В связи с некоторой агрессивностью кислого хлорид-фторидного электролита в последнее время были исследованы условия и закономерности электроосаждения сплава олово—никель из щелочного пирофосфатного электролита [35, 38].

Из электролита на основе пирофосфата калия без добавок осаждается сплав с небольшим содержанием никеля (от 7 до 12%) неудовлетворительного качества. При добавлении электролиту этилендиамина получают светлые блестящие осадки сплава олово—никель с содержанием никеля 33—35% в интервале плотностей тока от 0,25 до 1,5 а/дм². Однако вследствие окисления двухвалентного олова кислородом воздуха в электролите происходит накопление четырехвалентного олова и образуется более устойчивый комплекс, на что

расходуется дополнительное количество пирофосфата. Снижение количества свободного пирофосфата уменьшает прочность пирофосфатного комплекса никеля (понижается устойчивость электролита), из раствора выпадает осадок $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ уже при пропускании через него 2 а-ч/л количества электричества. Окисление двухвалентного олова в четырехвалентное происходит также на нерастворимом аноде, что приводит к еще большей нестабильности электролита.

По данным [36], добавка гидразина уменьшает накопление Sn^{4+} в пирофосфатном электролите. При электролизе в течение 10 а-ч/л в присутствии гидразина образуется 0,5 г/л четырехвалентного олова, тогда как без него накапливается 5,5 г/л. Таким образом, при совместном присутствии добавок этилендиамина (20%-ный водный раствор) 15 мл/л и солянокислого гидразина 8 г/л можно получать светлые блестящие осадки сплава олово—никель такого же состава, как и из хлорид-фторидного электролита.

Лучшие по качеству осадки получены [35, 38] при $t=50^\circ$, при более низкой температуре осадки получаются серыми и с темными точками. С увеличением плотности тока от 0,25 до 2,0 а/дм² содержание никеля в сплаве растет от 28 до 38%, а выход по току падает от 95 до 85%. Последнее, по-видимому, связано с уменьшением перенапряжения водорода на катоде при увеличении содержания никеля в сплаве. Изменение концентрации свободного пирофосфат-иона практически не влияет на состав сплава и выход по току. Однако электролит наиболее устойчив при содержании свободного пирофосфата калия, равном 1,5 н.

Снижение концентрации соли олова и никеля в электролите уменьшает содержание соответствующего металла в осадке сплава. При этом изменение концентрации олова влияет на состав осадка в большей степени, чем изменение относительной концентрации никеля.

Аноды из никеля в пирофосфатном электролите пассивируются уже при низких плотностях тока и поэтому они не пригодны. Можно применять аноды из олова при анодной плотности тока D_a до 2 а/дм² с периодической корректировкой электролита по никелю или аноды из термического сплава при D_a до 3 а/дм². Свойства осадков сплава Sn—Ni из пирофосфатного электролита мало отличаются от осадков, полученных из хлорид-фторидного электролита.

На основе выявленных закономерностей рекомендован [38] следующий состав электролита (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —25, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —60—72, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —350 ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}$ —144), этилендиамин (20%-ный раствор) — 15 мл/л, солянокислый гидразин 8; рН 8,2—8,5. Температура электролита 50°. Катодная плотность тока — 0,5—1,5 а/дм². Выход по току — 83—95%.

В работе [39] для электроосаждения сплава олово—никель (30—50% Ni) предложен электролит с добавкой полиэтиленполиамина состава (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —34—45, NiSO_4 —28—42, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ —144—192 или $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ —168—225, NH_4Cl —75—120, полиэтиленполиамин 15—25 мл/л. Температура 18—25°, $D_{\text{к}}=0,5\text{—}6,0$ а/дм². Покрытие сплавом получается блестящим, эластичным, прочно сцепленным с основным металлом.

Измайлов [40] исследовал условия получения сплава олово—никель (с содержанием олова 18—26%) химическим способом в присутствии восстановителя гидразингидрата. Установлено, что осадки сплава хорошего качества получаются на стали, меди и ее сплавах, никеле, а также на стекле, керамике и пластмассах, из раствора состава (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20—40, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2—10, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 30—150, NaOH 10—20, $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$ 1—10, этилендиамин (50%) 20—90 мл/л, NH_4F 2—5 при температуре 80—95°. Скорость осаждения 6—16 мкм/ч.

4. СПЛАВ ОЛОВО — ВИСМУТ

Недостатком покрытий оловом, как уже указывалось, является потеря способности к пайке с течением времени и разрушение олова при низкой температуре вследствие аллотропического превращения. Эти недостатки в значительной мере уменьшаются при легировании олова висмутом путем осаждения сплава олово—висмут с содержанием висмута 0,1—2%. Покрытие таким сплавом нашло широкое применение в радиотехнической, электронной и приборостроительной отраслях промышленности.

В настоящее время применяется электролит, впервые разработанный в МХТИ им. Д. И. Менделеева [41], который содержит, кроме основных компонентов кислого электролита лужения, висмут в виде азотнокислой соли и добавки поверхностноактивных веществ. В качестве добавок ПАВ предложены в последнее время [42] ОП-10 и препарат ОС-20 (полиэтоксифир жирных спиртов с длинной углеродной цепью $\text{C}_{18}\text{—}\text{C}_{16}$). Осадки, полученные из электролита с добавками ОП-10 или ОС-20 в количестве 2 г/л, близки по составу и выделяются с выходом по току 98—100%. Однако, осадки хорошего качества в присутствии ОС-20 получаются при более высокой плотности тока (до 2 а/дм²), чем из электролита, содержащего ОП-10 (1,5 а/дм²). С повышением плотности тока (рис. 16) содержание висмута в сплаве уменьшается, так же, как и с понижением его концентрации в растворе. При концентрации висмута в растворе более 1,0 г/л на анодах происходит контактное выделение висмута, что заметно обедняет электролит и отражается на составе сплава. Наи-

лучшие по качеству осадки сплава, а также уменьшение скорости контактного осаждения висмута на оловянных анодах обнаружены [44, 51] при добавлении в раствор 4,4-диамино-3,3-диметоксифенилметана (ДДДМ) совместно с ОС-20 или ОП-10. Осадки хорошего качества толщиной до 25 мкм получают при плотностях тока до 4 а/дм² (в 2 раза выше,

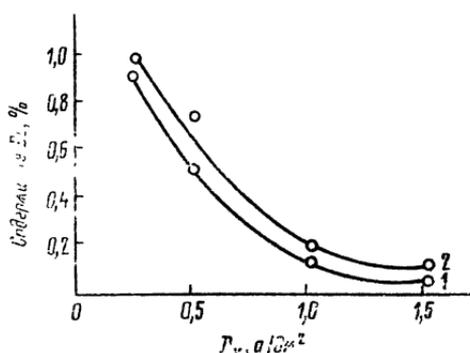


Рис 16. Зависимость состава сплава Sn—Bi от плотности тока в электролите состава (г/л): SnSO₄—50; Bi(NO₃)₃·5H₂O—0,5; H₂SO₄—100; 1—7П-10—2 г/л; 2—ОС-20—2 г/л

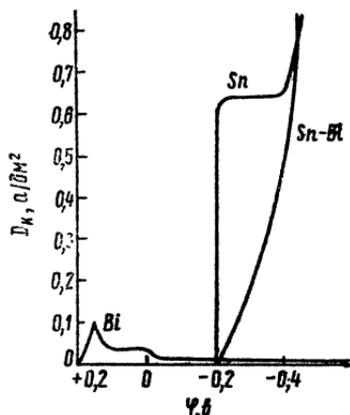


Рис 17. Потенциалы при осаждении висмута, олова и сплава из серноокислого электролита состава (г/л): Висмут: Bi(NO₃)₃·5H₂O—0,5; H₂SO₄—100; ОС-20—2; Олово: SnSO₄—50; H₂SO₄—100; ОС-20—2; Sn—Bi: SnSO₄—50; Bi(NO₃)₃·5H₂O—0,5; H₂SO₄—100; ОС-20—2

чем в присутствии одной добавки ОС-20), причем состав сплава мало изменяется и содержание висмута в сплаве составляет 0,5—1% в интервале плотностей тока 0,5—2 а/дм².

В присутствии добавки ОС-20 катодные потенциалы висмута значительно сдвигаются в отрицательную область уже при низких плотностях тока. Это обуславливает совместное осаждение висмута с оловом уже при низких плотностях тока. На рис. 17 показаны поляризационные кривые олова, снятые в потенциодинамическом режиме с различной скоростью развертки потенциала во времени (для висмута 1 в за 10 мин, для олова и сплава 1 в за 50 мин). При введении в раствор ДДДМ в количестве 1—5 г/л наблюдается деполяризация и повышение области предельного тока адсорбции при разряде как ионов олова (рис. 18), так и ионов висмута (рис. 19), по-видимому, из-за уменьшения ингибирующего действия добавки ОС-20. Этим можно объяснить повышение предела допустимой плотности тока при совместном присутствии в электролите ДДДМ и ОС-20 по сравнению с одним ОС-20.

Ускоренные коррозионные испытания покрытий оловом и сплавом олово—висмут проводились [44] в камере с относительной влажностью 96—98% в течение 56 сут и в камере солевого тумана в течение 7 сут.

Стальные и латунные образцы, покрытые сплавом с содержанием висмута от 0,2 до 3,3%, показали более высокую

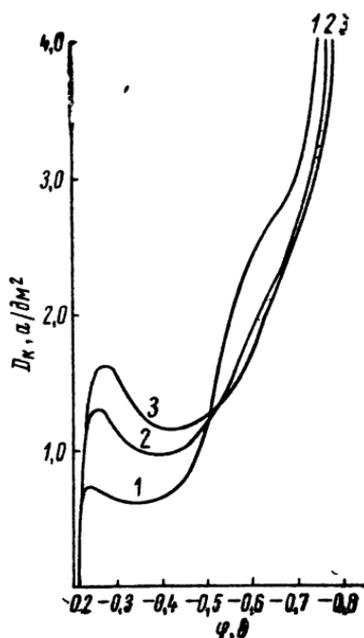


Рис. 18. Поляризационные кривые осаждения олова в присутствии 2 г/л ОС-20 и ДДМ различной концентрации (г/л):

1 — 0; 2 — 1; 3 — 3—10

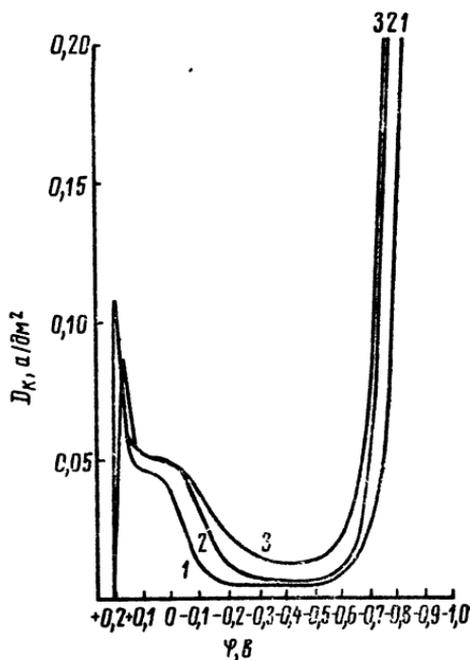


Рис. 19. Поляризационные кривые осаждения висмута в присутствии 2 г/л ОС-20 и ДДМ различной концентрации (г/л):

1 — 0; 2 — 1; 3 — 2—10

коррозионную стойкость по сравнению с покрытием чистым оловом одинаковой толщины. Отмечается снижение пористости и уменьшение размеров кристаллов в осадках сплава, что, возможно, и является причиной улучшения их коррозионного поведения.

Опыт практического использования электролита с добавкой ОП-10 и столярного клея описан в работе [43]

Саморегулирующийся электролит для гальванического покрытия сплавом олово—висмут предложен Бекон и Шмарголиной [45]. С целью стабилизации содержания Bi^{3+} в электролите изучена растворимость BiPO_4 в 1 н. растворе H_2SO_4 и электролите лужения состава: 0,4 н. SnSO_4 , 2 н. H_2SO_4 0,5 г/л столярного клея и 5 г/л сырого фенола. Уста-

повлено, что растворимость BiPO_4 (0,35—0,5 г/л) достаточна для получения необходимого состава сплава Sn—Bi. Введением в электролит NaCl или Na_3PO_4 растворимость BiPO_4 можно менять в пределах 0,09—1,1 г/л. Проведено сравнительное исследование 2 электролитов с содержанием 0,5 г/л Bi в виде $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и с содержанием 1,0 г/л BiPO_4 . Качество и состав осадков, а также величина катодной поляризации в обоих электролитах были одинаковы, но стабильность концентрации Bi^{3+} во втором электролите оказалась гораздо выше. После 45 ч электролиза в первом случае она уменьшилась в 2,5 раза, тогда как во втором практически не изменилась.

В работе [47] Касьянов приводит результаты исследования и практического применения катодного осаждения сплава Sn—Bi из сернокислого электролита с добавкой смачивателя ОП-10 в сочетании с другими ПАВ (в частности с желатином).

Имеется американский патент [48] на состав станнатного электролита для электроосаждения сплава Sn—Bi (Bi 0,1—0,6%), содержащего (г/л): K_2SnO_3 25—750, KBiO_3 0,06—1,4, КОН 5—35. Температура $>60^\circ$, D_k 1—20 а/дм². Аноды — стальные. Пластины, покрытые сплавом Sn—Bi, выдерживались при температуре —15—18° в течение 6 недель и образование серого олова (разрушения) не наблюдалось, тогда как на контрольных образцах, покрытых чистым оловом «оловянная чума» наступила через 24 ч.

Исследованию возможности получения блестящих осадков сплава Sn—Bi посвящено несколько работ и выданы авторские свидетельства.

Метерсу и Вейхерту [49] выдано авторское свидетельство на способ электролитического осаждения сплава Sn—Bi, отличающийся тем, что с целью получения блестящих осадков сплава и предотвращения контактного выделения Bi на анодах используют сернокислую соль висмута и вводят в электролит формалин, ОП-7 и продукт конденсации (ПК) ацетальдегида — ацетон — гидроокись аммония при следующих соотношениях компонентов (г/л): SnSO_4 40—50, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5—0,8, H_2SO_4 120—140, формалин 5—10 мл/л, ОП-7 15—25, ПК 5—10 мл/л. Плотность тока 1—3 а/дм². Температура 20—30°. Перемешивание электролита.

В работе [50] исследованы физико-химические свойства осадков Sn—Bi из сернокислого электролита с добавками различных ПАВ.

Покрyтия хорошего качества получаютcя при соотношении концентраций металлов в электролите $\text{Bi}^{3+}/\text{Sn}^{2+} < 0,2$, а при соотношении $> 0,2$ качество покрытий ухудшается. Блестящие осадки были получены при совместном присутствии в электролите формалина, «Прогресса» и продукта конден-

сации при взаимодействии ацетона и уксусного альдегида в аммиачной среде. Добавка этого продукта резко сдвигает потенциал в сторону электроотрицательных значений, что обуславливает возможность получения мелкокристаллических осадков и улучшение рассеивающей способности электролита.

По данным рентгеноструктурного анализа, осадок сплава представляет собою механическую смесь двух металлов, что соответствует диаграмме состояния. Физико-химические свойства сплава Sn—Bi исследованы при содержании висмута от 0 до 43%. На рис. 20 представлены зависимости микротвердости и удельного сопротивления от состава сплава.

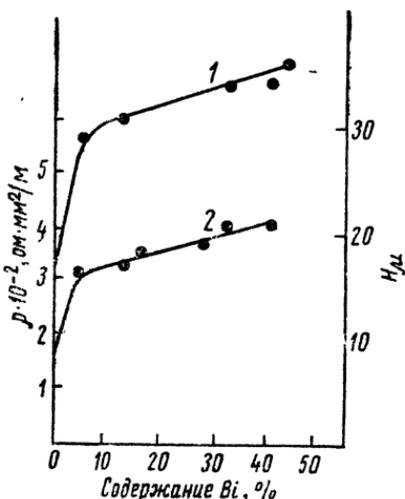


Рис. 20. Микротвердость и удельное электросопротивление сплава олово—висмут:

1 — удельное сопротивление; 2 — микротвердость

дости и удельного сопротивления от состава сплава. Авторы делают заключение, что при содержании 3% висмута в сплаве образуется пересыщенный раствор висмута в олове. Для получения блестящего покрытия сплавом олово-висмут (1—2% Bi) рекомендуется электролит следующего состава (г/л): Sn (металлическое) 29,8—29,5, Bi (металлический) 0,2—0,5, H₂SO₄ 100, формалин 5—10, добавка «Погресс» или ОП-10 5—10, добавка ПК 5—10. Плотность тока 1—3 а/дм², температура электролита 18—25°. Катодный выход по току (без принудительного перемешивания) 80—90%. Аноды — олово.

Условия получения блестящих осадков сплавом Sn—Bi изучались также в работе [51], в которой были использованы блескообразующие добавки, предложенные Матулисом и сотр. [3]. Установлено, что из сернокислого электролита в присутствии формалина 20 мл/л, фурфурола 0,6 г/л ОС-20 20 г/л и камфоры 0,7 г/л при энергичном механическом перемешивании электролита и высокой плотности тока 7,5—15 а/дм² на катоде образуются зеркально-блестящие покрытия. Необходима предварительная проработка электролита из расчета не менее 3 а·ч/л. Блеск осадков сохраняется при прохождении электричества до 20 а·ч/л, после чего требуется корректирование раствора фурфуролом.

Изменение плотности тока от 5 до 20 а/дм² мало влияет на состав сплава, в то же время повышение концентрации соли висмута от 0,5 до 2,0 г/л увеличивает содержание его в сплаве от 0,1 до 0,6% при плотности тока 10 а/дм².

С увеличением плотности тока от 5 до 20 а/дм^2 выход сплава по току сначала понижается незначительно, а затем при D_k выше 15 а/дм^2 падает до 75—80%, что связано с заметным выделением водорода.

Интересно отметить, что если поместить аноды из олова в пористую диафрагму, то из этого электролита блестящие осадки не образуются. В то же время при применении анодов из PbO_2 без всякой предварительной проработки электролита на катоде осаждаются осадки с зеркальным блеском. Это может свидетельствовать о протекании на аноде электрохимических реакций образования новых органических продуктов окисления, благоприятно влияющих на электрокристаллизацию блестящих осадков сплава на катоде. Сведения о возможности окисления на аноде из PbO_2 фурфурола в кислой среде до β -формилакриловой кислоты имеются в работе Смирнова и сотр. [52]. Эти предположения требуют экспериментальных доказательств.

Блестящие осадки сплава Sn—Ві имеют бóльшую твердость и меньшую пористость по сравнению с матовыми осадками.

Электролит с указанными добавками обладает выравнивающими свойствами.

5. СПЛАВ ОЛОВО — ЦИНК

Электролитический сплав Sn—Zn, содержащий 80% Sn и 20% Zn, отличается высокими защитными свойствами в условиях атмосферной коррозии. В промышленной атмосфере оловянно-цинковые покрытия разрушаются меньше, чем цинковые покрытия. Этот сплав проявляет анодный характер защиты стали от коррозии и обладает меньшей пористостью, чем покрытия чистым оловом. При малом содержании цинка в сплаве (~10%), так же как и при содержании его более 50%, покрытие сплавом теряет свои преимущества перед покрытием чистыми металлами. Важным достоинством этого сплава является способность к пайке, которая сохраняется длительное время [5, 53, 54]. В соответствии с ГОСТ 14623-69 этот сплав может применяться в очень жестких условиях эксплуатации. Имеются сведения о применении в США автоматических линий [55] для электроосаждения сплава Zn—Sn. Практическое применение получил щелочно-цианистый электролит, в котором оба металла присутствуют в виде комплексных соединений: олово в виде станната, а цинк в виде цианистой соли.

Состав сплава в основном зависит от концентрации цинка, свободных цианида и щелочи, а также от плотности тока и температуры электролита.

Для получения покрытия сплавом с содержанием цинка 20—30% рекомендуется следующий состав электролита: олово (в виде станната) 26—36 г/л, ZnO 1,5—3 г/л, NaOH 10—12 г/л, KCN_{общ} 20—22 г/л. Температура электролита 65—70°. Плотность тока 2—3 а/дм². Выход по току 60—70%. Аноды из сплава Sn—Zn, по составу соответствующие составу катодного осадка. Анодная плотность тока 1—2 а/дм².

В ЧССР запатентован [67] способ, обеспечивающий стабильность пассивной пленки на анодах для предупреждения растворения олова в виде двухвалентных ионов. С этой целью в электролит вводят добавки, увеличивающие вязкость раствора, например желатин, агар-агар, гуммиарабик, крахмал или гликоген, а также фенол, крезол, нафтол, пирокатехин и другие соединения, имеющие поверхностно-активные свойства. Рекомендуется состав электролита (г/л): Sn (в виде K₂SnO₃) 30, Zn [в виде K₂Zn(CN)₄] 3, NaCN_{общ} 25, NaOH 10, β-нафтол 1, желатин 0,1. Температура электролита 65°. Катодная плотность тока 1—3 а/дм². Аноды — из сплава Zn—Sn (Zn 20—25%). $D_a \geq 1,5$ а/дм².

Согласно японскому патенту [56] для нанесения гальванических покрытий предлагается раствор состава (г/л): KCN 280, C₄H₄O₆KNa·4H₂O 200, ZnCl₂ 10, Na₂SnO₃ 60. Температура электролита 20°. Плотность тока 10 а/дм².

Большое количество работ в последнее время было посвящено исследованию нецианистых электролитов для электроосаждения сплава олово—цинк. Андрищенко и Якименко [57, 58] разработали пиррофосфатный электролит для электроосаждения сплава Sn—Zn следующего состава (г/л): SnCl₂ 30—36, K₄P₂O₇ 140—156, ZnO 4—6, NH₄Cl 100—125, желатин 0,4—0,5. Температура электролита 25°. Плотность тока 0,5—6,0 а/дм². Электролит обладает высокой рассеивающей способностью и рекомендуется для покрытия деталей сложной конфигурации, при достаточно хорошем выходе по току и высокой скорости осаждения (1,5—2 мкм/мин). Осадки сплава с содержанием 15—30% цинка могут применяться для защиты стальных деталей от коррозии, а также для покрытия деталей, подвергаемых пайке.

Федулфва и др. [59] получили сплав олово-цинк из пиррофосфатного раствора состава (г/л): SnSO₄ 9,6±1, ZnSO₄ 8,4±1, Na₄P₂O₇ 138±20, клей костный 1,0; рН 9,3—9,5 при температуре электролита 65±5°. Увеличение плотности тока приводит к снижению, а перемешивание и уменьшение рН раствора к увеличению содержания олова в сплаве. Стабильность электролита улучшается при введении 1 г/л лимоннокислого аммония, а качество осадков повышается при наличии в растворе NH₄NO₃ 1 г/л.

Кочман и др. [60] исследовали лимоннокислый электролит для электроосаждения сплава Sn—Zn и предложили спо-

соб, отличающийся тем, что в электролит, содержащий 20—110 г/л SnSO_4 и 25—140 г/л H_2SO_4 , вводят NH_4Cl 100—240 г/л, лимонную кислоту 40—100 г/л, гидразин серноокислый 5—15 г/л, декстрин 5—15 г/л и желатин 0,5—1 г/л. Процесс ведут при pH 4,1—4,7. Температура 60—70° и плотность тока 2—7 а/дм². При более низкой температуре осадки получаются рыхлыми. Концентрация лимонной кислоты должна превышать концентрацию олова в 1,25 раза. Анодный процесс протекает без затруднений, выходы по току на аноде и на катоде близки к 100%. Для предотвращения окисления Sn^{2+} вводится гидразин.

В работе [61] изучались условия стабилизации пирофосфатного электролита и оптимальный режим осаждения сплава Sn—Zn. Рекомендуются электролит состава: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 35 г/л; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 200 г/л; гидразин серноокислый 5 г/л, 20%-ный раствор этилендиамина 2 мл/л; желатин 0,5 г/л, pH 8,5. Плотность тока 0,5—5 а/дм², температура электролита 50—60°. Выход по току 60—70%. Аноды раздельные из олова и цинка.

Запатентован также [62] способ электролитического осаждения сплава Sn—Zn из пирофосфатного электролита следующего состава (г/л): SnCl_2 28—40, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 140—150, ZnO 5—6, NH_4Cl 100—110, желатин 0,5—1, гидразин серноокислый 5—10, этилендиамин (50%-ный водный раствор) 2—4, «Прогресс» 1—3 мл/л. D_K 1—5 а/дм², pH 7,5—8,5, температура 18—25°. Осадки сплава полублестящие, мелкокристаллические, с содержанием цинка 18—22%, обладают высокой коррозионной стойкостью и сохраняют способность к пайке длительное время со спиртово-канифольным флюсом. Состав сплава практически не зависит от плотности тока и концентрации олова в рекомендуемых пределах.

Галингер и сотр. [63] исследовали условия получения сплава Sn—Zn (20% Zn) из триполифосфатного электролита. Установлено, что в электролите состава: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,065 моль/л, ZnSO_4 0,135 моль/л, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 0,6 моль/л, желатин 1—2 г/л при температуре 60° в интервале плотностей тока 1,5—3 а/дм² получают осадки хорошего качества и практически беспористые (при толщине 5 мкм). Электролит обладает высокой рассеивающей способностью.

В работе [64] указывается, что покрытие сплавом Cu—Sn—Zn применяется для защиты от коррозии деталей из латуни и бериллиевых бронз. Отмечается, что сплав успешно заменяет кадмий и серебро и в некоторых случаях имеет преимущества перед Ni-, Sn- и Ni—Cr-покрытиями. Помимо этого, сплав Cu—Zn—Sn износостоек, хорошо паяется и имеет низкое контактное сопротивление. Состав электролита (г/л): Cu^+ 3,6, Zn_2^{2+} 1,35—1,65; Sn^{4+} 1,1—1,5; $\text{CN}^-_{\text{своб.}}$ 20—23; Co_3^{2-} 30—75; pH 12,3—12,7. Температура $66 \pm 2^\circ$, D_K 1 а/дм².

6. СПЛАВ МЕДЬ — ОЛОВО (БРОНЗА)

Известны покрытия бронзой с содержанием олова до 20% — желтая бронза и с содержанием олова 40—50% — белая бронза. Покрытие малооловянистой бронзой менее пористо, чем никелевое при одинаковой толщине слоя, поэтому оно защищает сталь от коррозии лучше, чем никель, но само оно корродирует (темнеет и появляется зеленоватый налет) и тем быстрее, чем меньше в нем олова. В связи с этим покрытие бронзой чаще применяется как подслоя перед хромированием. Испытания в коррозионной камере с периодическим распылением 3%-ного раствора NaCl показали преимущества бронзы в качестве подслоя по сравнению с никелем [5]. Покрытие бронзой с успехом может применяться для предотвращения диффузии азота в сталь вместо покрытий медью и оловом.

Белая бронза отличается высоким блеском и твердостью, имеет хорошую электропроводность, хорошо полируется до зеркального блеска. Коэффициент отражения бронзы выше, чем у хрома, поэтому ее можно использовать для декоративной отделки. При испытании в условиях тропического климата покрытия бронзой с содержанием 40—80% олова показали хорошую защитную способность. Это объясняется большой пористостью и наличием внутренних напряжений в осадках, что приводит к растрескиванию их. Поэтому покрытие бронзой, содержащей более 30% олова, нецелесообразно применять в жестких коррозионных условиях. По данным Вячеслава и сотр. [5], высокооловянистая бронза (40—45% олова) имеет большее удельное электросопротивление, чем медь и олово; максимум твердости почти совпадает с наибольшим значением электросопротивления, что характерно для сплавов, образующих твердые растворы или химические соединения. Тем не менее в условиях эксплуатации электрических контактов при наличии в воздухе сернистых соединений покрытие белой бронзой может конкурировать с серебром, вследствие большей стабильности величин переходного сопротивления.

Для получения бронзовых покрытий наибольшее распространение получили станнатно-цианистые электролиты, в которых металлы находятся в виде комплексных анионов SnO_3^{2-} и $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Кроме того, в электролите присутствует свободный цианид и свободная щелочь. Влияние отдельных компонентов и режима электролиза на состав и свойства бронзовых покрытий исследовались Лайнером с сотр. [65] и Федотьевым и Вячеславовым с сотр. [66]. Состав сплава в сильной степени зависит от концентрации компонентов электролита и особенно от соотношения содержания солей металлов в растворе. Например, при отношении в электроли-

те $\text{Cu} : \text{Sn} = 8 : 1$, содержание олова в сплаве всего 4%, а при отношении 1 : 1 количество его в сплаве повышается до 21%.

При увеличении содержания щелочи в электролите уменьшается количество олова в сплаве, а повышение концентрации свободного цианида в растворе приводит к уменьшению содержания меди в осадке. Изменение температуры более резко влияет на состав сплава, чем изменение плотности тока. С понижением температуры (ниже 60°) содержание олова в осадке уменьшается и резко падает выход по току.

Для получения бронзы, содержащей 15—20% олова, рекомендуется [5] следующий режим электролиза и состав электролита ($г/л$): медь 15—18, олово 23—28, $\text{KCN}_{\text{своб}}$ 26—28, NaOH 9,5—10. Температура 65°. Плотность тока на катоде 2,0—3,0 $а/дм^2$. Аноды из сплава (Sn 15—20%). Плотность тока на аноде 2,7—3,0 $а/дм^2$. Катодный и анодный выход по току 70—75%.

Для покрытия белой бронзой, содержащей 40—50% Sn , рекомендуется состав электролита ($г/л$): медь 8—12, олово 40—45, NaOH 8—12, KCN 8—15. Температура 60—65°. Катодная плотность тока 1,5—3 $а/дм^2$. Аноды — никель. Плотность тока на аноде 1,5—2,0 $а/дм^2$. Выход по току 65—70%.

Для получения блестящих осадков сплавов меди и олова из цианистого электролита рекомендуется добавлять алифатические или циклические амины [3]. Согласно патенту ЧССР [67], блестящие и выравнивающие осадки бронзы можно получить из электролита состава ($г/л$): Cu (в виде цианистой комплексной соли) 5—60, $\text{NaCN}_{\text{своб}}$ 5—30, NaOH 5—20, Na_2SnO_3 10—150, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 10—100, растворимая соль динафтилметандисульфоната 0,05—20, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 0,1—2, Na_2SeO_3 0,0001—0,5, ПАВ 1—10 $мл/л$ и изобутиловый спирт.

В США запатентован [68] электролит для получения покрытий Cu—Sn (Sn 80%), отличающийся стабильностью качества осадков и полным отсутствием шламообразования анодов. Состав электролита ($г/л$): CuCN 40, K_2SnO_3 50, KCN 85, KOH 45, 2 — Na -соль этилендиаминтетрауксусной кислоты 100, pH 13,5, температура 60°, D_k 4 $а/дм^2$.

В работе [69] было исследовано электроосаждение сплава Sn—Cu с содержанием олова 40—50% (белая бронза), из электролита на основе пиррофосфорнокислого калия, растворяющегося значительно лучше, чем натриевая соль, и обладающего большей электропроводностью. Медь и олово в концентрированных растворах в присутствии избытка свободного пиррофосфата находятся, в основном, в виде пиррофосфорнокислых комплексов состава $\text{K}_6\text{M}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. При приготовлении электролита отдельно растворяется хлорная медь и пиррофосфорнокислый калий. К первому раствору приливается второй в количестве, необходимом для полного раство-

рения выпадающего осадка. После этого в оставшемся растворе $K_4P_2O_7$ растворяется хлористое олово и полученные растворы сливаются вместе. Электролит более устойчив при концентрации свободного $K_4P_2O_7$, равной 2 г-экв/л. С увеличением относительной концентрации меди, а также суммарной концентрации обоих компонентов в растворе, содержание меди в сплаве возрастает и катодный выход по току увеличивается. Такая зависимость хорошо согласуется с данными поляризационных измерений (рис. 21),

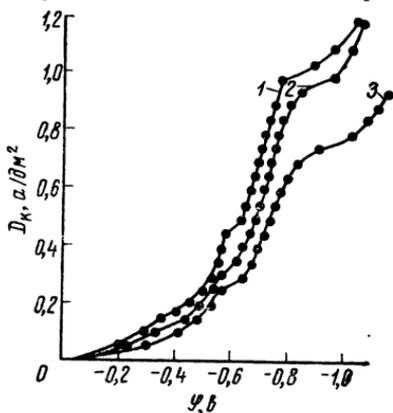


Рис. 21. Катодная поляризация при осаждении сплава медь—олово из растворов с различной суммарной концентрацией обоих металлов (г-экв/л):

1 — 0,85; 2 — 0,70; 3 — 0,50 Отношение концентраций (г-экв) Cu^{2+} ; Sn^{2+} = 1,5 : 1,0; концентрация $K_4P_2O_7$, св. 2 н., рН 7,35; температура 20°

из которых следует, что с повышением суммарной концентрации металлов, а следовательно, и содержания меди в сплаве катодная поляризация уменьшается, вследствие чего уменьшается и доля тока, идущего на восстановление водорода. С увеличением суммарной концентрации обоих металлов в растворе от 0,5 до 0,85 г-экв/л увеличивается допустимый предел плотности тока от 0,5 до 0,8 a/dm^2 . С повышением плотности тока содержание меди в осадке падает, но при $D_k = 0,30 a/dm^2$ и соотношении $Cu : Sn$ в растворе не более 1,5 (при рН 7,3—9,5) состав осадка изменяется сравнительно мало и соответствует составу белой бронзы (рис. 22).

Таким образом, оптимальные концентрации меди и олова в растворе составляют соответственно 0,51 и 0,34 г-экв/л (отношение $Cu : Sn = 1,5 : 1,0$). В таком электролите при температуре 20° сплав с содержанием олова 40—50% осаждается в наиболее широком интервале плотностей тока. Из этого электролита при плотностях тока 0,25—0,8 a/dm^2 были получены светлые, мелкокристаллические осадки сплава толщиной 25 μm с выходом по току 85—95%.

С повышением температуры значительно увеличивается содержание меди в сплаве. При температуре 60° был получен сплав малооловянистой бронзы с содержанием олова 8—12% при плотностях тока 0,65—0,95 a/dm^2 , причем состав сплава существенно изменялся с повышением плотности тока.

Уменьшение рН электролита от 9,45 до 7,3 мало влияет на состав сплава и лишь при рН 6,6 происходит значительное увеличение меди в сплаве при низких плотностях тока (рис. 22). Поляризационные кривые, приведенные на рис. 23 показывают, что при переходе в кислую область (рН 6,6)

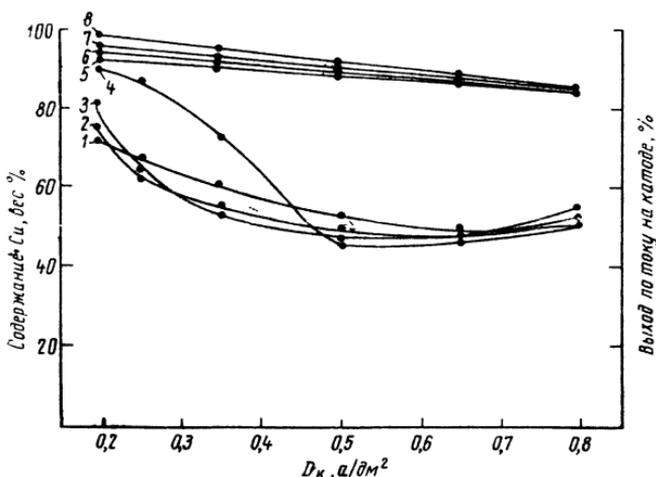
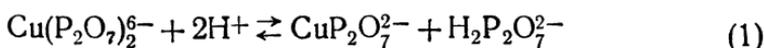


Рис. 22. Зависимость состава сплава (кривые 1—4) и катодного выхода по току (кривые 5—8) от плотности тока на катоде при различных значениях рН. Суммарная концентрация металлов в растворе 0,85 г-экв/л при отношении $\text{Cu}^{2+} : \text{Sn}^{2+} = 1,5 : 1,0$; концентрация $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в 0,6 2 н., температура 20°. Значения рН: 1,5—9,45; 2,6—8,05; 3,7—7,3; 4,8—6,6

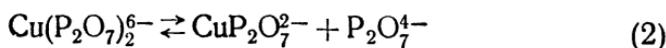
потенциалы выделения меди значительно сдвигаются в сторону более положительных значений, в то время как в щелочной области рН они изменяются незначительно.

Согласно [70, 71] в растворах пирофосфорнокислых комплексов меди существуют следующие ионные равновесия:

при значениях рН 5,5—7,0:



и при значениях рН выше 7:



Отсюда следует, что с увеличением рН концентрация ионов $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ уменьшается и при рН выше 7,0 она будет определяться только диссоциацией преобладающих в растворе ионов $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$.

При рН 6,6, т. е. в области, соответствующей равновесию (1), концентрации обоих видов комплексных ионов меди соизмеримы, но так как заряд иона $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ происходит с меньшим затруднением, при низких плотностях тока (рис. 23,

кривая 6) наблюдается уменьшение поляризации. При увеличении плотности тока, вследствие накопления в приэлектродном слое ионов $P_2O_7^{4-}$, а также возможного подщелачивания раствора резко увеличивается концентрация ионов

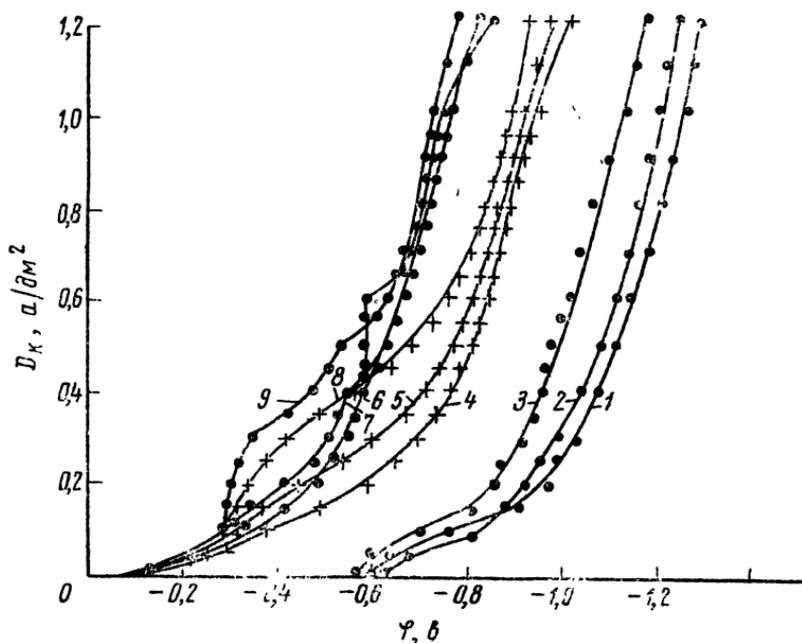


Рис. 23. Катодная поляризация при осаждении олова (кривые 1—3), меди (кривые 4—6) и сплава (кривые 7—9), при различных значениях pH:

1, 4, 7—8,0; 2, 5, 8—7,3; 3, 6, 9—6,6; суммарная концентрация металлов 0,85 г-экв/л при соотношении $Cu^{2+}: Sn^{2+} 1,5:1,0$; концентрация $K_4P_2O_7$ своб 2 н., температура 20°

$Cu(P_2O_7)_2^{6-}$, которые преимущественно разряжаются на катоде. Следовательно, различие в поляризации при низких повышенных плотностях тока в случае осаждения меди и электролитов со значениями pH 6,6—8,0 будет незначительным, а состав сплава относительно постоянным.

Галинкером [72] предложен триполифосфатный электролит для электроосаждения сплава Sn—Cu. Показано, что при осаждении желтой бронзы оптимальным является электролит следующего состава (моль/л): $Na_5P_3O_{10}$ 0,55, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,094, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,016; pH 5,5—5,6, температура электролита 18—25°. Плотность тока 0,5—0,8 a/dm^2 .

Для покрытия белой бронзой рекомендуется следующий состав электролита (моль/л): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,083; $Na_5P_3O_{10}$ 0,55; $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,042; pH 5,4—5,5. Температура электролита

18—25°, D_k 0,5—0,8 a/dm^2 . Аноды должны быть из бронзы с таким же соотношением олова и меди, как и в электролите. Известен также [73] борфтористоводородный электролит для электроосаждения бронзы. В присутствии добавок ПАВ осадки получают мелкокристаллические и практически безпористые при толщине слоя 8—10 $мкм$. Рекомендуется следующий состав электролита ($г/л$): $Cu(BF_4)$ 15—19, $Sn(BF_4)_2$ 36—48, HBF_4 120—140 $мл/л$; *о*-крезол или резорцин 10—15, «Прогресс» 1-2 $мл/л$; рН 1,0, температура электролита 20°, D_k 0,5—1,5 a/dm^2 , D_a 1,7 a/dm^2 .

Геренрот, Дымарская и Эйчис [74] изучали свойства медно-оловянных сплавов, осажденных из сернокислых электролитов в присутствии ПАВ. Измерения микротвердости, электросопротивления и данные рентгеноструктурного анализа показали, что в интервале катодных потенциалов —0,2— —0,26 $в$ кристаллизуется пересыщенный твердый раствор олова в меди. При более отрицательных потенциалах осадок имеет структуру, соответствующую δ' -фазе, параметры элементарной ячейки которой не установлены. В диапазоне потенциалов —0,36÷—0,4 $в$ осадок кристаллизуется в виде ϵ -фазы.

7. СПЛАВ ОЛОВО — КОБАЛЬТ

Электролитические осадки сплавов Sn—Co, содержащие 20—25% Co, получены [75] из раствора состава ($г/л$): SnF_2 50; NaF 20; $CoCl_2$ 500, при рН 2, температуре электролита 65—80° и D_k 0,5—4 a/dm^2 . В присутствии блескообразователей можно получить осадки толщиной до 100 $мкм$, по внешнему виду похожие на хром. Покрытие коррозионностойкое и менее хрупкое, чем сплав олово—никель.

В работе [76] изучалась зависимость состава сплава Sn—Co от плотности тока и состава хлорид-фторидного электролита. Установлено, что в отличие от сплава олово—никель интерметаллическое соединение не образуется и сплав представляет собой 2-фазную систему.

8. СПЛАВ ОЛОВО — СУРЬМА

Термически полученные сплавы олова с сурьмой образуют ряд твердых растворов, из которых сплав с содержанием сурьмы до 5% устойчив в широком интервале температур (0—232°). Такие сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью, повышенной твердостью и износостойкостью по сравнению с одним (или обоими) из составляющих компонентов. Добавка к олову небольшого количества сурьмы или висмута (~0,5%) даже при условии контакта с α -оловом

предотвращает «заболевание чумой». Имеются указания [6], что олово, содержащее небольшое количество сурьмы, не разрушается при хранении в течение 10 лет при температуре $-18^{\circ} \div -40^{\circ}$. Кроме того, добавка сурьмы к олову повышает твердость осадков, улучшает коррозионные свойства и облегчает условия пайки. Покрытия сплавом олово—сурьма в широком интервале соотношения металлов были получены [77] из хлорид-фторидного электролита и с содержанием сурьмы до 5% из сульфат-фторидного электролита. Двухвалентное олово и трехвалентная сурьма образуют ряд смешанных хлорид-фторидных комплексов типа: $(\text{SnCl}_m\text{F}_n)^{2-}$, где $m+n=4$ и $\text{Sb}(\text{Cl}_m\text{F}_n)^{3-}$, где $m+n=6$.

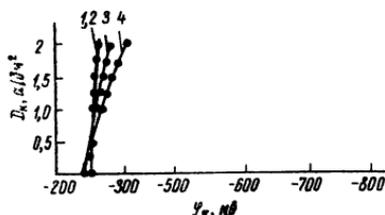


Рис. 24. Катодная поляризация при осаждении олова из хлорид-фторидных электролитов:

1—0,5 н. SnCl_2 , 0,6 н. NH_4F , 1 н. HCl ; температура 65° ; 2—0,5 н. SnCl_2 , 0,6 н. NH_4F , 1 н. HCl , 2 г/л желатина, 10 г/л технического фенола; температура 65° ; 3—то же при температуре 40° ; 4—то же при температуре 20°

Путем измерения равновесных потенциалов олова и сурьмы в зависимости от содержания фторидов и соляной кислоты в растворе, были установлены оптимальные концентрации их, обуславливающие сближение потенциалов разряда обоих металлов. Однако совместное осаждение олова и сурьмы в этом электролите достигается только в присутствии поверхностноактивных веществ, повышающих перенапряжение при разряде ионов сурьмы. В хлорид-фторидном растворе присутствие органических добавок (клея, желатина, β -нафтола и др.) при концентрации $\text{HCl} \sim 1$ н. мало влияет на катодные потенциалы осаждения олова и осадки получают грубыми и крупнокристаллическими (рис. 24, кривые 1, 2, 3, 4). При введении в хлорид-фторидный электролит (при $\text{HCl} \sim 1$ н.) для осаждения сурьмы небольших количеств желатина, фенола или желатина и фенола вместе катодная поляризация значительно увеличивается (рис. 25, кривые 2, 3, 4).

Различное действие органических добавок на катодную поляризацию олова и сурьмы связано с большой разницей в значениях их потенциалов нулевого заряда и связанным с этим различием условий адсорбции органических добавок и галогенид-ионов.

Совместное присутствие желатина и фенола в электролите, содержащем 0,3 н. SbF_3 , уменьшает содержание сурьмы в сплаве до 25—27%, при этом качество осадков улучшается: они становятся светлыми и полублестящими. Внешний вид осадков сильно зависит от состава сплава. Так, при содержании сурьмы в сплаве до 25% осадки серые, от 25 до 60% — полублестящие и от 65 до 80% — блестящие. С повышением относительного содержания сурьмы возрастает твердость сплава, достигая 120 кг/мм^2 при содержании ее в сплаве 75%. Количество сурьмы в сплаве можно регулировать изменением концентрации SbF_3 в электролите следующего состава (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 54, NH_4F 74, HCl 100, технический фенол 10, желатин 2.

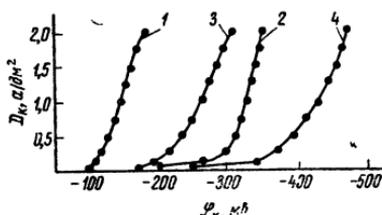


Рис. 25. Влияние органических добавок на катодный потенциал сурьмы: 1—0,4 н. SbF_3 , 1,4 н. NH_4F , 1 н. HCl ; 2—0,4 н. SbF_3 , 1,4 н. NH_4F , 1 н. HCl , 2 г/л желатина; 3—0,4 н. SbF_3 , 1,4 н. NH_4F , 1 н. HCl , 2 г/л желатина, 10 г/л технического фенола; 4—0,4 н. SbF_3 , 1,4 н. NH_4F , 1 н. HCl , 10 г/л технического фенола, 2 г/л желатина

Для получения покрытий сплавами с содержанием сурьмы до 10%, 27—35% и 65—75% в этот электролит вводится фтористая сурьма в количестве 6, 18—24 и 40—50 г/л соответственно. Для всех электролитов температура 60—70°, катодная плотность тока 1—3 а/дм² [78, 79]

При нанесении покрытий, содержащих сурьму до 30—33%, можно применять аноды из олова и корректировать раствор добавлением солей сурьмы. В случае осаждения сплава, содержащего 65—80% сурьмы, аноды из одного олова непригодны, так как происходит накопление олова в электролите. Поэтому целесообразно применять комбинированные аноды из олова и сурьмы с отдельной подводкой тока. Плотность тока на сурьмяных анодах не менее $7,5 \text{ а/дм}^2$, а на оловянных $1,5 \text{ а/дм}^2$.

Сплав с содержанием 27—35% олова обладает лучшими механическими свойствами, чем олово, и может применяться в некоторых случаях для его замены. Покрытие сплавом с высоким содержанием сурьмы 65—75% при толщине слоя 10—20 мкм защищает основной металл лучше, чем никель

одинаковой толщины. Такие покрытия получаются блестящими в процессе электролиза и могут применяться для частичной замены никеля.

9. СПЛАВ ОЛОВО — ЖЕЛЕЗО

Покрyтия сплавом олово—железо с содержанием 3—48% железа более твердые (в 1,5—2 раза) и менее пористые по сравнению с чистым оловом. Они не подвержены аллотропическим изменениям при низких температурах и имеют более высокую коррозионную стойкость в технологических и синтетических молочных средах.

Измайлов и Кудрявцева [80, 81] исследовали условия совместного осаждения олова и железа из сернокислого хлорид-фторидных и пирофосфатных электролитов. Установлено, что из пирофосфатных электролитов разряжаются одновременно Fe^{3+} и Sn^{2+} в сравнительно широком интервале плотностей тока. Увеличение концентрации солей олова и железа приводит к повышению содержания соответствующего металла в сплаве. На состав и качество осадков оказывают влияние плотность тока, температура и pH электролита. Светлые, плотные осадки сплава получают из электролита состава (г/л): $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13—27; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3—12; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 170—268; желатин 0,5—1. Плотность тока на катоде 0,5—1,5 а/дм^2 . Температура 55—65°, pH 8—8,5. Аноды — олово. Выход по току 40%.

В работе [82] приводятся условия получения сплава состава FeSn_2 из электролита состава (г/л): $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 150; pH 8,4. Температура 80°, плотность тока 0,5 а/дм^2 . В этом электролите с графитовыми анодами получали гладкие, матовые, серые осадки, состоящие (по данным рентгеновского анализа) из Fe, Sn и FeSn .

10. СПЛАВ СЕРЕБРО — ОЛОВО

Вячеславовым и Грековой [83] исследованы условия электролитического осаждения сплава серебро—олово с содержанием последнего 1—5% из пирофосфатно-синеродистого электролита. Сплав представляет собой твердый раствор олова в серебре (α -фаза), причем область существования его расширена по сравнению с диаграммой состояния. Практический интерес представляют сплавы с небольшим содержанием олова (1—5%), которые могут применяться для покрытия электрических контактов. Рекомендуется электролит следующего состава (г/л): Ag (металлическое) 10—20; S (металлическое) 20—30; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ своб 170—200, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ своб 3—5; pH 8,5—9,0. Температура $25 \pm 1^\circ$. Плотность тока на катоде 0,5—0,9 а/дм^2 при перемешивании.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Грекова Н. А. «Ж. прикл. химии», 1971, 44, № 3, 515
- 2 Горбунова К. М., Полукаров Ю. М. Сер. «Электрохимия». (Итоги науки). Вып. 1. М., 1964, с. 59—113
- 3 Блестящие электролитические покрытия. Под ред. проф. Матулиса Ю. Ю., Вильнюс «Минтис», 1969
- 4 Raub E., Blum W. «Metalloberfläche», 1955, 9, № 10, 145; 1956, 10, № 3, 65; 1957, 8, 249
- 5 Вячеславов П. М. Новые электрохимические покрытия. Лениздат, 1972
- 6 Benninghoff Hana. «Techn Rundsch.», 1972, № 17, 33
- 7 Hasko F., Fath R. «Metalloberfläche», 1967, 21, № 4, 113—114
- 8 Savanaugh G. W. «Plating», 1970, 57, № 4, 369—371
- 9 Rothschild Bull. F. Пар. США, № 3554878 (1971)
- 10 Karpium J. «Galvanotechnik», 1971, 9, № 62, 751—756
- 11 Riedel W. «Metalloberfläche», 1969, 23, № 2, 42—44
- 12 Graham A. K., Pinkerton H. L. «Plating», 1967, 64, № 4, 367—377
- 13 Рунне George B. «Plating», 1971, 58, № 9, 867—876
- 14 Англ. пат. № 1151460 (1967)
- 15 Франц. пат. № 1539596 (1968)
- 16 Дохи Нобуясу. «J. Metall. Finish. Soc. Jap.», 1966, № 9, 339—342
- 17 Fath Reszö. «Techn. Rundsch.», 1971, 63, № 24, 29—31
- 18 Lafaye A. «Galvano», 1970, 39, № 404, 740—742
- 19 Indira K. S., Udura V. K. «Metall. Finish.», 1971, 5, № 1, 69
- 20 Калюжная Н. Ф., Собко В. Б. «Укр. хим. ж.», 1969, 35, № 8, 801—805
- 21 Cohen V. «J. Plating», 1957, 44, 963
- 22 Федотьев Н. П. и др. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ломоносова», 1965, вып. 53, 72
- 23 Davies E. Ordrance, 1964, 49, 266
- 24 Turner J. T. «J. Plating», 1965, 52, 677
- 25 Лифшиц А. Б., Лошкарев Ю. М. «Защита металлов», 1969, 5, № 6, 643
- 26 Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Кубасова Е. Н. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. 67, 226
- 27 Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Фатх-Алла М. И., Кубасова Е. Н. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева» 1970, вып. 67, 219
- 28 Лифшиц А. Б., Лошкарев Ю. М., Федаш В. П. «Защита металлов», 1972, 8, № 4, 435—440
- 29 Антропов Л. И. Авт. свид. СССР № 256457; «Бюл. изобр.», 1969, № 34
- 30 Космодамианская Л. В., Тютина К. М., Кудрявцев Н. Т. В кн: «Применение пластмасс и других прогрессивных материалов в промышленности». Кишинев, «Тимпул», 1973, с. 157—160
- 31 «Tin and Uses», 1968, № 78, 5—6
- 32 Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Космодамианская Л. В. «Защита металлов», 1966, 2, № 4, 467—470
- 33 Angles R. M. «Prod. Finish.», 1964, 17, № 19, 90—101
- 34 Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Космодамианская Л. В. «Защита металлов», 1967, 3, № 2, 198—203
- 35 Космодамианская Л. В., Тютина К. М., Кудрявцев Н. Т. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1969, вып. 62, 184—188
- 36 Пурин Б. А., Витиня И. А. «Защита металлов», 1967, 4, 807
- 37 Dutta P. K., Clarke M. «Trans. Inst. Finish.», 1968, 46, № 1, 20—25
- 38 Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Космодамианская Л. В. Авт. свид. СССР № 314819; «Бюл. изобр.», 1971, № 28

39. Андрющенко Ф. К., Якименко Г. А. Авт. свид. СССР. № 198877; «Бюл. изобр.», 1967, № 14
40. Измайлов А. В. «Ж. физ. химии», 1971, 45, № 10, 2652—2654
41. Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Барабошкина Н. К. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1959, вып. 26
42. Тютина К. М., Гаврилина Л. П., Гаврилин О. Н., Кудрявцев Н. Т. «Защита металлов», 1971, 7, № 6, 733—735
43. Павловская К. К., Морозенко Э. С. «Технол. и органич. произ-во. Научн. произв. сб.», 1967, № 5 (47), 82—84
44. Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Гаврилина Л. П., Гаврилин О. Н. Натурные и ускоренные коррозионные испытания. М., Изд-во МДНТП, 1972
45. Шмарголина И. И., Бек Р. Ю. «Изв. Сиб. отд. АН СССР», 1967, № 12, 5, 100—103; Бек Р. Ю., Шмарголина И. И. Авт. свид. СССР № 190751
46. Пат. США № 3141836 (1964)
47. Касьянов А. В. Влияние органических веществ на катодное выделение металлов и анодную ионизацию металлов. Сб. Респ. конф. Днепрпетровск, 1970
48. Dow Ronald. Пат. США № 3522155 (1970)
49. Метерс В. Э. Авт. свид. СССР № 290961; «Бюл. изобр.», 1971, № 3
50. Вячеславов П. М., Буркат Г. К. Электролитические покрытия в приборостроении. Изд. ЛДНТП, 1971
51. Тютина К. М., Гаврилин О. Н., Гаврилина Л. П., Кудрявцев Н. Т., Викторова А. В. Декоративные и защитно-декоративные гальванические и химические покрытия. Л., ЛДНТП, 1973, с. 73—78
52. Смирнов В. А. и др. «Электрохимия», 1971, 7, № 5
53. Лайнер В. И., Головина Е. С. Сб. научн. тр. НТО Цветной металлургии и МИЦМЗ им. Калинина. М., Металлургиздат, 1953, № 29, 145
54. Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., Металлургиздат, 1967
55. Chalkey V., Manumati A. «J. Metall. Finish.», 1966, 12, № 140, 331—334
56. Судзуки Хисако, Окуцу Нобдеси, Аотани Каору. Японск. пат. № 20806
57. Андрющенко Ф. К., Якименко Т. Я. Авт. свид. СССР № 169370; «Бюл. изобр.» 1965, № 6
58. Андрющенко Ф. К., Якименко Т. Я. «Технол. и организация произ-ва. Научн.-произв. сб.», 1966, 38, № 2, 78—81
59. Федулова А. А., Прокопенко К. П., Балашов А. А. «Защита металлов», 1966, 2, № 1, 85—89
60. Кочман Э. Д. Авт. свид. СССР № 293876; «Бюл. изобр.», 1971, № 6
61. Кочман Э. Д., Кравцова Р. И. «Уч. зап. Калининского гос. пед. ин-та», 1969, 60, № 2, 94—100
62. Ковыляева Л. И. Авт. свид. СССР, № 308099; Бюл. изобр.», 1971, № 21
63. Галинкер В. С., Федоренко Г. А., Кудра О. К. «Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технол.», 1969, 12, № 7, 928—932
64. Jasky G. F. «Plating», 1971, 58, № 9, 883—887
65. Лайнер В. И. Электролитическое осаждение сплавов. МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. М., Машгиз, 1961, 150
66. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962
67. Sulc J., Vrobel L. Пат. ЧССР № 111306 (1964)
68. Пат. США № 3440151 (1969)
69. Напук Э. З., Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М. «Защита металлов», 1967, 3, № 3
70. Watters J., Aaaron A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1953, 75, 611
71. Ястребова Э. К., Ваграмян А. Т. «Ж. физ. химии», 1964, 38, 1551—2500

72. Галинкер В. С. «Защита металлов», 1972, 8, № 2, 221
 73. Иванов А. Ф., Гинцберг С. А. Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий». М., 1970, 125—130
 74. Геренрот Ю. Е., Дымарская П. И., Эйчас А. П. «Защита металлов», 1967, № 3, № 4, 465—471
 75. «Киндзокухээн гидзюцу, J. Metal. Finish. Soc. Jap.», 1970, 21, № 2, 79—84
 76. Цыганков Г. А., Дюсабеков В. «Узб. хим. ж.», 1966, № 5, 48—51
 77. Ярлыков М. М., Кудрявцев Н. Т., Тютинна К. М. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1965, № 49, 116
 78. Ярлыков М. М., Кудрявцев Н. Т., Тютинна К. М. Авт. свид. СССР № 161003; «Бюлл. изобр.», 1964, № 7
 79. Кудрявцев Н. Т., Тютинна К. М., Ярлыков М. М. «Сб. Ленингр. Дома научно-техн. пропаганды», 1964, вып. 2, 23
 80. Измайлов А. В., Кудрявцева В. А. Авт. свид. СССР, № 187476; «Бюлл. изобр.», 1966, № 20
 81. Измайлов А. В., Кудрявцева В. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1967, 10, № 9, 1031—1034
 82. Leidheiser Henry. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, № 12, 1523—1524
 83. Вячеславов П. М., Грекова Н. А. «Ж. прикл. химии», 1971, 44, № 9, 1975—1978
-

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ

И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин

Основным источником азота для организма человека и животных являются белки, которые составляют основу покровных, соединительных, опорных, мышечных тканей, входят в состав клеточных мембран, участвуют в регуляции процессов жизнедеятельности. Белки гидролизуются в пищеварительном тракте до аминокислот и служат для создания собственных белков организма. Молекулы большинства природных аминокислот, входящих в состав белков, имеют общую формулу $H_2N-CHR-COOH$, т. е. представляют собой α -аминокислоты [1].

Из двадцати необходимых аминокислот — восемь, незаменимых, не могут быть синтезированы самим организмом и их источником служит пища.

В настоящее время аминокислоты находят самое разнообразное применение, и поэтому потребность в них непрерывно возрастает [2]. В пищевой промышленности они используются в качестве добавок для повышения питательности и вкусовых качеств продуктов. Добавки аминокислот в корма животных позволяют в значительной степени сократить их расход. Аминокислоты применяются в медицине для ряда заболеваний, для производства вакцин и сывороток. В химии они используются как реактивы.

Ранее основным источником получения аминокислот служили белковые гидролизаты [3, 4]. Однако в настоящее время этот метод не может полностью решить проблему крупнотоннажного производства. Поэтому разработка простых и доступных методов синтеза аминокислот является актуальной задачей.

Широкое распространение находит микробиологический синтез — получение аминокислот из микробиологических культуральных жидкостей непосредственно в виде *L*-изомер-

ров [5, 6]. Недостатком этого метода является трудность выделения целевого продукта из-за сравнительно низкой концентрации его в растворе.

Среди промышленных способов синтеза аминокислот распространены также и химические методы их получения [1]. При этом, в отличие от микробиологического метода, образуются рацемические *DL*-аминокислоты.

В некоторых технологических схемах синтеза аминокислот отдельные стадии могут быть осуществлены электрохимически. Электрохимические методы находят широкое распространение для выделения аминокислот в виде свободных оснований, очистки их от примесей минерального характера, для разделения аминокислот. Значительный интерес представляет также электровосстановление нитропроизводных ароматических карбоновых и сульфокислот с целью получения соответствующих аминопроизводных, некоторые из которых являются также биологически активными веществами и сами находят применение в медицине либо служат промежуточными продуктами для получения лекарственных препаратов. Аминопроизводные ароматических карбоновых кислот также находят широкое применение в химической промышленности.

1. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ ИЗ ЭФИРОВ НИТРОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В настоящее время большой интерес для практического применения, наряду с другими химическими методами, представляет получение аминокислот на основе реакций конденсации нитроуксусного эфира с последующим восстановлением образующихся эфиров непредельных нитрокарбоновых кислот [7—9]. Другой возможный путь получения аминокислот, в частности триптофана, включает стадию восстановления эфиров насыщенных нитрокарбоновых кислот [10].

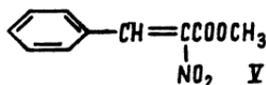
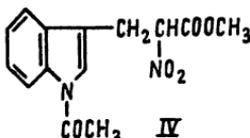
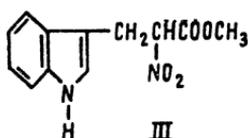
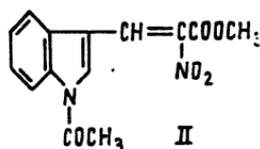
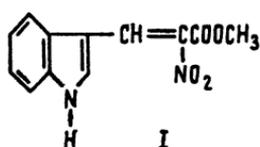
Наряду с каталитическим гидрированием [7—9], возможно электрохимическое восстановление эфиров нитрокарбоновых кислот в соответствующие аминоэфиры [11—15]. Исследовалось также полярографическое поведение эфиров нитрокарбоновых кислот и их электровосстановление при контролируемом потенциале, позволившее сделать некоторые заключения о механизме процесса и о промежуточных стадиях восстановления [16—19], а также разработать простые методики количественного определения исходных и промежуточных продуктов восстановления.

Имеются данные о поведении этих соединений на твердых электродах, дополненные анализом продуктов электровосстановления при различных потенциалах. Подробно исследовано

довано электровосстановление некоторых эфиров нитрокарбоновых кислот с целью выбора оптимальных условий электролиза синтеза аминокэфиров.

1.1. Полярографическое поведение и электровосстановление эфиров α -нитрокарбоновых кислот при контролируемом потенциале на ртутном катоде.

Сведения о полярографическом поведении эфиров нитрокарбоновых кислот весьма немногочисленны. Описано электровосстановление на капельном ртутном электроде метиловых эфиров α -нитро- β -(3-индолил)-акриловой (I), N-ацетил- α -нитро- β -(3-индолил)-акриловой (II), α -нитро- β -(3-индолил)пропионовой (III) и N-ацетил- α -нитро- β -(3-индолил)пропионовой кислот (IV) [17, 18], являющихся промежуточными продуктами в синтезе незаменимой аминокислоты — триптофана. Имеются также данные о полярографическом поведении метилового эфира α -нитрокоричной кислоты (V) [19] — полупродукта в синтезе другой важной аминокислоты — фенилаланина.



Метиловые эфиры III и IV, подобно другим насыщенным нитросоединениям [20], восстанавливаются с участием четырех электронов и протонов до соответствующих гидросиламинов (рис. 1) [17]. Образование гидросиламинов подтверждено электролизом при соответствующем потенциале с последующим выделением продукта (табл. 1). Стадия дальнейшего восстановления гидросиламинов на полярограмме не фиксируется, однако амин образуется с высоким выходом при восстановлении III и IV на ст.

Результаты электролиза при контролируемом потенциале

Соединение нитро-соединение	рН	Потенциал в (н. к. э)	Продукты восстановления	
			ртутный катод	свинцовый катод
Метилловый эфир α -нитро- β -(3-индолит)-акрилово-кислоты	1	0,6—1,10	Продукты гидролиза оксима	Продукты гидролиза оксима
		-1,3 ÷ 1,5	Гидроксиламинопроизводное и продукты гидролиза оксима	Амин (60%)
		-1,7	Гидроксиламинопроизводное; амин (5%)	Амин (40%)
		-1,9	Амин (17%)	Амин (35%)
	7	-0,6 ÷ 0,95	Оксим (17%)	Оксим (70%)
		-1,5	—	Промежуточный продукт и следы амина
		-1,75 ÷ 1,8	Следы амина	Амин (14%)
		-2,0	Амин (5%)	Амин (17%)
Метилловый эфир α -нитро- β (3-индолит)-пропионовой кислоты	1	-1,0	Гидроксиламинопроизводное (100%)	Гидроксиламинопроизводное (100%)
		-1,2	Амин (90%)	Амин (90%)
Метилловый эфир α -нитрокоричной кислоты	1	-0,6	Оксим (100%)	Оксим (100%)
		-1,1	—	Амин (20%), промежуточный продукт
		-1,2	Амин (45%), промежуточный продукт	—
		-1,5	Амин (65%)	—

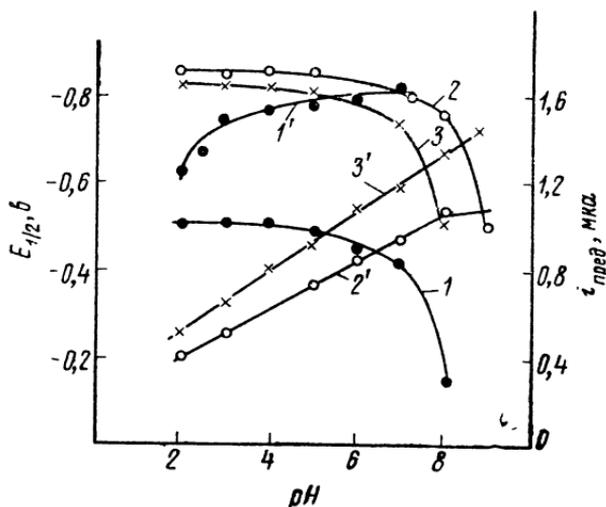
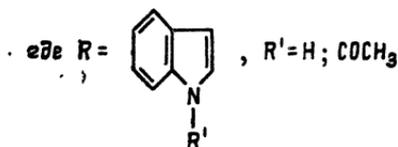
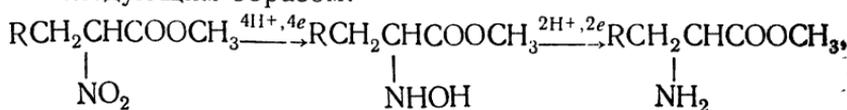


Рис. 1. Зависимость $i_{\text{пред}}$ и $E_{1/2}$ первой волны от pH раствора для соединений I, II, IV на фоне буферных растворов Робинсона — Бриттона, содержащих 50 об. % ацетона.

Концентрация $1,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кривые 1, 2, 3 соответствуют значениям $i_{\text{пред}}$ соединений IV, II, I; 1', 2', 3' — соответствующие значения $E_{1/2}$

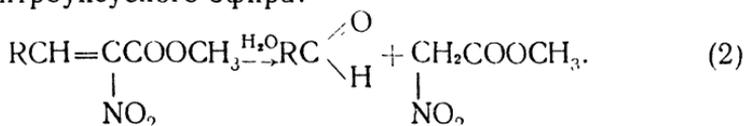
ционарном ртутном катоде. Схема восстановления эфиров насыщенных нитрокарбоновых кислот может быть представлена следующим образом:



Снижение высоты волны III и IV в щелочных растворах как и для других нитроалканов, видимо, связано с образованием полярографически неактивного аниона [21]. Восстановление индолилнитропропионата протекает необратимо, о чем свидетельствуют значения $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$, а также значения обратного наклона волн в координатах $\lg[i/(i_{\text{пред}} - i)] - E$ [17].

Полярографическое исследование соединений I и V показало, что в водных растворах они неустойчивы. В слабкокислых и нейтральных средах наблюдается снижение высоты волны во времени для I и V вследствие гидролитического распада по реакции, описанной для α -нитрокротонового эфи-

ра [22] и приводящей к образованию соответствующего альдегида и нитроуксусного эфира:



Одновременно на полярограммах появляется новая волна, отвечающая восстановлению нитроуксусного эфира [23]. Протекающий процесс описывается уравнением реакции первого порядка, и константа скорости реакции увеличивается с повышением pH и температуры [17, 19]. Метилвый эфир α -нитрокоричной кислоты оказался значительно менее устойчив, чем индолилнитроакрилат. Константа скорости реакции его гидролитического распада, найденная при pH 3 и 25°, равна $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, в то время как для индолилнитроакрилата в этих же условиях она составляет $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

Поскольку данные о полярографическом поведении эфиров нитрокарбоновых кислот весьма немногочисленны, целесообразно иметь ввиду результаты полярографического исследования замещенных α, β -нитроалкенов [24—28], которые могут быть полезны при обсуждении полярографического поведения упомянутых выше эфиров. Согласно имеющимся данным, электрохимическое восстановление сопряженных непредельных нитросоединений протекает через стадию образования оксимов, которые при более отрицательных потенциалах восстанавливаются в гидроксиламинопроизводные, а затем в амины. Этим процессам на полярограммах соответствует первая четырехэлектронная волна и следующая за ней двухэлектронная стадия:

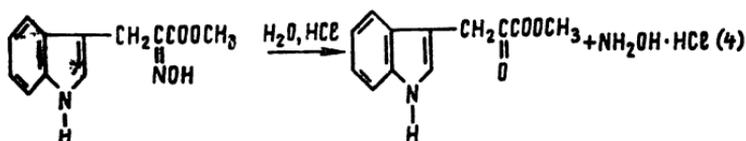


Волны, соответствующие образованию аминов, зафиксированы не были.

При восстановлении индолилнитроакрилата и его ацильного производного в кислых растворах, содержащих различное количество растворителя, наблюдалась шестиэлектронная волна (рис. 1), контролируемая диффузией [17]. Следует отметить, что восстановление с участием шести электронов описано и для другого замещенного α, β -нитроалкена, также имеющего гетероциклический заместитель — α -(2-фурил)- β -нитроэтилена [28]. Однако для последнего при увеличении содержания растворителя волна снижалась до четырехэлектронного уровня и появлялась новая волна, дополняющая первую до шестиэлектронной. В случае восстановления индолилнитроакрилата изменение содержания растворителя незначительно влияет на высоту наблюдающейся шестиэлектронной волны. Предполагалось, что α -(2-фурил)- β -нитроэтилен в растворах с малым количеством растворителя сразу

восстанавливается до соответствующего гидросиламинопроизводного, однако продукт восстановления не анализировался.

Электровосстановление индолилнитроакрилата в кислой среде при контролируемых потенциалах, соответствующих плато шестизлектронной волны (табл. 1), подтвердило образование гидросиламинопроизводного, хотя выход его был незначительным [17]. В этих же растворах найдены карбонильное соединение и солянокислый гидросиламин. Появление этих продуктов связывается с промежуточным образованием оксима метилового эфира индолилпировиноградной кислоты, который в кислой среде гидролизуеться по реакции:



Процесс дальнейшего восстановления оксима, возможно, конкурирует с его гидролизом, чем и объясняется малый выход метилового эфира α -гидросиламино- β -(3-индолил)-пировиноградной кислоты.

Снижение высоты первой волны индолилнитроакрилата в нейтральных средах и появление в растворах с меньшим количеством растворителя второй (рис. 2), по потенциалам соответствующей волне оксима метилового эфира индолилпировиноградной кислоты, связано с выделением волны восстановления

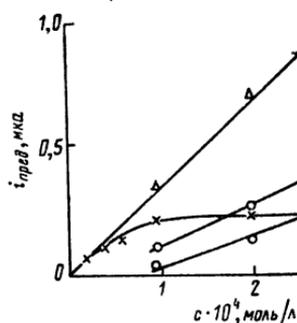
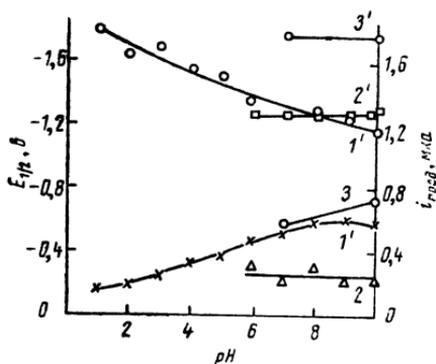


Рис. 2. Зависимость $i_{\text{пред}}$ и $E_{1/2}$ для волн индолилнитроакрилата на фоне буферных растворов Робинсона — Бриттона, содержащих 10% этанола. Концентрация индолилнитроакрилата $1,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 — $i_{\text{пред}}$ первой волны; 2 — $i_{\text{пред}}$ второй; 3 — $i_{\text{пред}}$ третьей; кривые со штрихом — соответствующие значения $E_{1/2}$

Рис. 3. Влияние концентрации индолилнитроакрилата на сумму отдельных ступеней суммарный предельный ток на фоне раствора В (табл. 2): 1 — для первой ступени; 2 — для третьей; 3 — для второй; 4 — для суммарного предельного тока

новления оксима в самостоятельную стадию, видимо, как и для фурилнитроэтилена [26], из-за дефицита доноров протонов в приэлектродном слое. Образование оксима подтверждено электролизом с контролируемым потенциалом в нейтральных растворах (табл. 1).

Следует отметить, что вторая волна восстановления индолилнитроакрилата, по высоте не соответствующая двухэлектронной, наблюдалась лишь в растворах с малым содержанием растворителя (рис. 2). Чурсина и др. [26] отмечают аналогичную картину в поведении β -нитростирола. Волна оксима фенолацетальдегида оставалась четкой только при содержании спирта 10—30%. Отсутствие второй волны при восстановлении замещенных α, β -нитроалкенов при увеличении концентрации растворителя может быть связано с конкурирующей адсорбцией последнего или со снижением протондонорной активности среды. Наблюдаемая в нейтральных растворах с малым содержанием растворителя третья волна (рис. 2) приписывается двум процессам, протекающим при близких потенциалах: восстановлению метилового эфира α -гидроксиламино- β -(3-индолил)-пропионовой кислоты и нитроуксусного эфира, образующегося по реакции (2). В результате электролиза при контролируемых потенциалах плато третьей волны получается небольшое количество эфира триптофана (табл. 1). Невысокий выход амина, возможно, связан с неустойчивостью исходного и промежуточных продуктов.

Конечным продуктом восстановления ацильного производного индолилнитроакрилата также является амин. Промежуточные продукты не были исследованы.

В результате сопряжения нитрогруппы с двойной связью и индольным кольцом ацильное производное индолилнитроакрилата восстанавливается гораздо легче соответствующего насыщенного нитросоединения ($\Delta E_{1/2}$ составляет ~ 400 мВ). Приблизительно такая же разница в потенциалах полуволн отмечена Сиджерсом и Эльвингом [29] для 2-нитро-1-бутена и 2-нитробутана. Потенциал полуволны N-ацетилиндолилнитроакрилата во всем интервале pH на 60—130 мВ более положителен по сравнению с $E_{1/2}$ незамещенного индолилнитроакрилата, что связано, очевидно, с оттягиванием неподеленной пары электронов атома азота индольного кольца к кислороду ацильной группы.

Для эфиров непредельных нитрокарбоновых кислот более подробно исследована кинетика электродного процесса, отвечающего первой волне [17, 18]. Значительная зависимость $E_{1/2}$ первой волны, а также ее наклона от концентрации индолилнитроакрилата и его ацильного производного, видимо, как и для насыщенных нитросоединений [30], связана с адсорбцией продукта реакции — соответствующего гидроксила-

минопроизводного. При введении в раствор индолилнитроакрилата $0,096 \cdot 10^{-4}$ моль/л α -гидроксиламино- β -(3-индолил)пропионовой кислоты потенциал полуволны первого смещается к более отрицательным значениям на 30 мв. На потенциал полуволны весьма существенное влияние оказывает рН раствора, что может быть следствием протекания процесса с предшествующей протонизацией или протонизации продукта обратимого электровосстановления [31].

Для выяснения механизма электровосстановления эфиров непредельных нитрокарбоновых кислот было подробно исследовано поведение индолилнитроакрилата в слабощелочных и нейтральных средах. Влияние буферной емкости раствора на полярографическое поведение индолилнитроакрилата приведено в табл. 2.

Таблица

Влияние буферной емкости раствора на полярографическое поведение индолилнитроакрилата $c = 1,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $i = 0,5$; 10% C_2H_5OH

рН	0,3 н $CH_3COOK +$ $+0,2$ н $KCl + xCH_3COOH$ (раствор А)		0,03 н $CH_3COOK +$ $+0,47$ н $KCl + xCH_3COOH$ (раствор Б)		0,006 н $CH_3COOK +$ $+0,491$ н $KCl + xCH_3COOH$ (раствор В)	
	$i_{пред}$, мка	$-E_{1/2}$, в	$i_{пред}$, мка	$-E_{1/2}$, в	$i_{пред}$, мка	$-E_{1/2}$, в
5	0,76	0,32	0,78	0,33	0,78	0,33
6	0,63	0,39	0,61	0,40	I—0,26 II—0,26 III—0,15	0,37 0,61 0,87

Изменение буферной емкости не влияет на характер полярограммы при рН 5. В растворах с рН 6 при уменьшении буферной емкости волна восстановления индолилнитроакрилата делится на три ступени, суммарная высота которой равна предельному току общей волны в растворе с большей буферной емкостью. Исследование влияния концентрации нитросоединения показало, что деление волны в растворе наступает при содержании индолилнитроакрилата выше $0,096 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом высота первой ступени, соответствующей по потенциалам неразделенной волне в растворах А и Б, перестает зависеть от концентрации вещества, а предельный ток второй и третьей ступеней растет таким образом, что суммарная высота волны остается пропорциональной концентрации нитросоединения в растворе (рис. 3). В зависимости от концентрации вещества меняется соотношение между высотами отдельных ступеней. В условиях, когда высота первой ступени уже не зависит от концентрации индолилнитроакрилата, она имеет диффузионную природу, видимо, по донорам протонов [32].

В нейтральных небуферных растворах при концентрации индолилнитроакрилата $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л волна разделяется на две ступени с $E_{1/2}$ для первой — 0,58 в, и — 0,89 в для второй, которые близки по потенциалам ко второй и третьей волнам в растворе В. Высота первой волны при повышении концентрации нитросоединения растет медленнее, а второй увеличивается таким образом, что суммарный предельный ток обеих стадий остается пропорциональным концентрации индолилнитроакрилата (рис. 4).

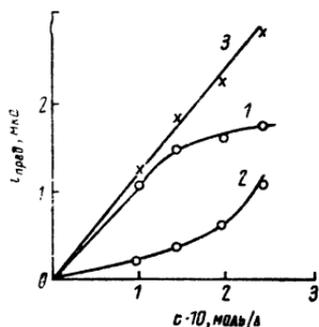


Рис. 4 Зависимость высоты отдельных ступеней и суммарного тока от концентрации индолилнитроакрилата на фоне 0,05 М раствора $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, содержащего 5 об. % ацетона:

1— $i_{\text{пред}}$ первой ступени; 2— $i_{\text{пред}}$ второй ступени; 3— $i_{\text{пред}}$ суммарный

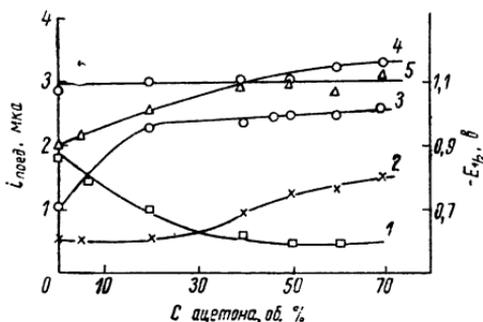
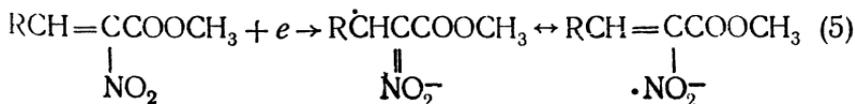


Рис. 5. Зависимость $i_{\text{пред}}$ и $E_{1/2}$ первой и второй ступеней и суммарного предельного тока восстановления индолилнитроакрилата на фоне 0,05 М $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ от концентрации ацетона.

Концентрация вещества $1,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л
1— $i_{\text{пред}}$ первой ступени; 2— $E_{1/2}$ первой ступени; 3— $i_{\text{пред}}$ второй ступени; 4— $E_{1/2}$ второй ступени; 5— $i_{\text{пред}}$ суммарный

По мере увеличения содержания ацетона или спирта в растворе также изменяется соотношение высот первой и второй ступеней. Высота первой ступени снижается и достигает постоянной величины в растворах, содержащих более 40% растворителя (рис. 5). При этом она имеет диффузионную природу, соответствует по высоте одноэлектронной и составляет 1/6 от суммарной шестиэлектронной волны.

Значения обратного наклона волн в координатах $\lg[i/(i_{\text{пред}} - i)] - E$ для первой и второй ступеней равны соответственно 67 и 75 мв при содержании ацетона 60%. При содержании ацетона или спирта 50% наклон первой ступени составляет 54 мв. Таким образом, индолилнитроакрилат, подобно другим замещенным α, β -нитроалкенам, восстанавливается с промежуточным образованием анион-радикала [28, 33]:



Последний, являясь более сильным основанием по сравнению с исходным нитросоединением, затем протонируется, подвергается дальнейшему восстановлению. По-видимому, деление волны на ступени в нейтральных небуферных растворах происходит в условиях, когда концентрация доноров протонов становится недостаточной для протонизации образовавшегося анион-радикала и последующие стадии присоединения электронов и протонов смещаются к более отрицательным потенциалам с выделением в отдельные волны.

Наблюдающийся при увеличении содержания растворителя сдвиг $E_{1/2}$ индолилнитроакрилата к более отрицательным значениям, а также увеличение обратного наклона волны с 80 до 150 мВ [17] можно объяснить как замедление электродного процесса вследствие конкурирующей адсорбции растворителя, так и снижением протонодонорных свойств среды. Необратимость суммарной волны, как и в случае насыщенных нитросоединений [34], может быть связана с некоторым различием в потенциалах первой и второй ступеней, которые накладываются друг на друга вследствие близости значений потенциалов.

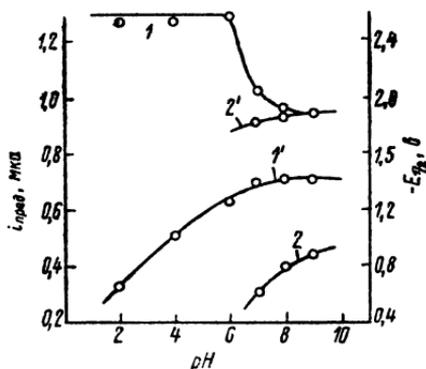


Рис. 6. Зависимость 1 — $i_{пред}$ и 2 — $E_{1/2}$ от pH для первой волны метилового эфира α -нитрокориичной кислоты. Буферные растворы Робинсона—Бриттона, содержащие 10 об. % ацетона; концентрация вещества $1,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л

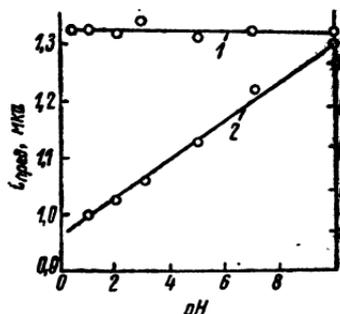


Рис. 7. Зависимость $i_{пред}$ и $E_{1/2}$ от pH для оксима метилового эфира фенилглиоксиной кислоты.

Буферные растворы Робинсона—Бриттона, содержащие 10 об. % ацетона; концентрация оксима $1,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 1 — $i_{пред}$ и $E_{1/2}$ первой волны; 2 — $i_{пред}$ и $E_{1/2}$ второй волны

Полярографическое поведение метилового эфира α -нитрокориичной кислоты отличается от описанного выше поведение индолилнитроакрилата. Подобно β -нитростиролу [24, 26], на полярограмме эфира нитрокориичной кислоты наблюдается четырехэлектронная волна (рис. 6). При потенциалах, близких к разряду фона, имеется еще одна волна, равная по высоте примерно 1/3 первой [19]. Полученные зависимости $i_{пред}$

от концентрации и температуры свидетельствуют о диффузионном характере первой волны. В то же время зависимость $i_{ред}$ от корня квадратного из высоты ртутного столба хотя и линейна, но не проходит через начало координат, а отсекает отрезок на оси абсцисс. Такие же зависимости для восстановления анионов динитроэтана и динитрометана наблюдали Майрановский и др. [35], которые объяснили это подавлением емкостного тока вследствие адсорбции анионов динитросоединений.

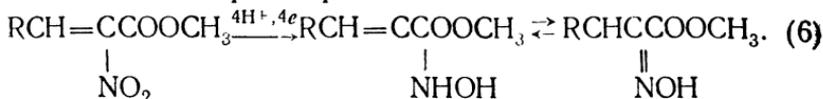
При электровосстановлении эфира нитрокоричной кислоты с потенциалами, соответствующими плато четырехэлектронной волны, получен с количественным выходом оксим метилового эфира фенолпировиноградной кислоты — продукт четырехэлектронного восстановления (табл. 1). Он оказался значительно более устойчивым по сравнению с оксимом метилового эфира индолилпировиноградной кислоты. В результате он образуется с количественным выходом даже в кислых растворах, в то время как в таких же условиях при восстановлении индолилнитроакрилата обнаружены продукты разложения соответствующего оксима.

В отличие от других сопряженных непредельных нитросоединений на полярограммах метилового эфира α -нитрокоричной кислоты даже в растворах с небольшим содержанием растворителя отсутствовала волна, соответствующая восстановлению промежуточно образующегося оксима. В то же время оксим метилового эфира фенолпировиноградной кислоты восстанавливается во всем исследованном интервале рН от 1 до 8 (рис. 7). В кислой среде, как и другие оксимы [36, 37], он дает на полярограмме одну диффузионную четырехэлектронную волну восстановления до фенилаланина, что подтверждается образованием амина в процессе электролиза с контролируемым потенциалом [19]. При восстановлении оксима до амина на стационарном ртутном электроде зафиксировано образование промежуточного продукта, возможно, гидроксиламинопроизводного или имина.

При переходе к менее кислым средам, видимо, из-за недостатка доноров протонов, волна оксима метилового эфира фенолпировиноградной кислоты разделяется на две ступени, предельный ток которых контролируется диффузией. Наличие двух ступеней восстановления не отвечает образованию разных продуктов. В результате электролиза в нейтральной среде при контролируемых потенциалах, соответствующих площадкам обеих ступеней, получен фенилаланин. Волну оксима удастся также наблюдать и в присутствии исходного нитросоединения.

Отсутствие на полярограмме метилового эфира α -нитрокоричной кислоты волны, соответствующей восстановлению оксима, может быть связано с тем, что в результате элект-

родной реакции образуется другой продукт, например, метиловый эфир α -гидроксиламинокоричной кислоты, изомеризующийся в объеме раствора в оксим:



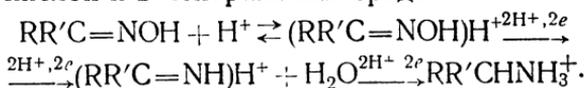
Таутомерное превращение такого типа изучалось в [38, 39].

Наблюдающаяся на полярограммах эфира нитрокоричной кислоты вторая волна, возможно, относится к восстановлению непосредственного продукта электродной реакции.

Результаты, полученные при электровосстановлении эфира нитрокоричной кислоты при различных потенциалах, свидетельствуют, что помимо оксима метилового эфира фенилпировиноградной кислоты, имеется еще один промежуточный продукт восстановления. Как видно из табл. 1, восстановление до оксима проходит количественно, в то же время последующее его восстановление приводит к образованию амина с выходом 65%.

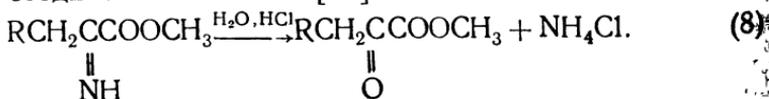
Предполагается, что при восстановлении замещенных α, β -нитроалкенов следующей за оксимом стадией является образование гидроксиламинопроизводного, которое было идентифицировано либо по качественной реакции, либо раствор, содержащий промежуточный продукт, восстанавливали далее в амин [25, 26].

Однако, согласно имеющимся данным по восстановлению оксимов [40], в качестве промежуточного продукта образуется имин, а не гидроксиламин, поскольку последний восстанавливался бы при значительно более отрицательных потенциалах. Лунд предложил следующую схему восстановления оксимов в кислой и в нейтральных средах:

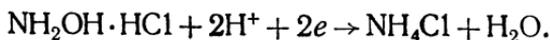


Ему также удалось выделить кетимин, образующийся на первой стадии восстановления [41].

По-видимому, вопрос о природе промежуточных продуктов восстановления образующихся из замещенных α, β -нитроалкенов оксимов остается открытым. Небольшой выход гидроксиламинопроизводного (табл. 1) при электровосстановлении индолилнитроакрилата может быть связан как с неустойчивостью оксима, так и с частичным восстановлением также в еще менее устойчивый в условиях кислой среды кетимин, продуктами разложения которого являются карбонильное соединение и аммиак [42]:

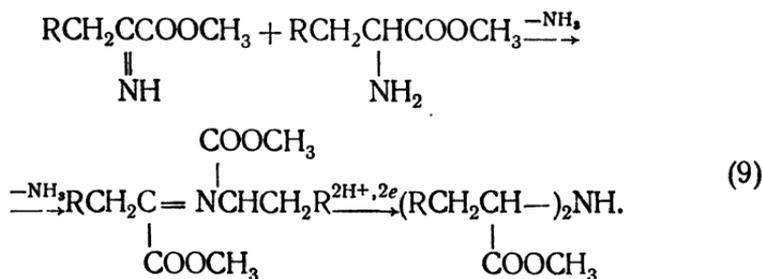


Наличие аммиака в продуктах восстановления индолил-нитроакрилата подтверждено хроматографически [15]. Однако аммиак может быть и продуктом электрохимического восстановления хлоргидрата гидросиламина, образовавшегося в результате гидролиза оксима по реакции (4):



Известно, что гидросиламин в нейтральных и слабощелочных растворах с высокими выходами восстанавливается в аммиак на ртутном и свинцовом катодах [43].

Образующийся кетимин способен взаимодействовать с присутствующим в растворе первичным амином, давая шиффовы основания, которые затем могут восстанавливаться до вторичного амина [42]:



Это подтверждается появлением дополнительных окрашиваемых нингидрином пятен на бумажных хроматограммах растворов, полученных после восстановления эфиров непредельных нитрокарбоновых кислот с добавками аминов—конечных продуктов восстановления [15]. С увеличением концентрации вводимого амина яркость дополнительных пятен усиливалась. Образование вторичного амина наблюдалось также при каталитическом гидрировании β -нитростирола [44]. При этом также предполагается образование альдимины наряду с фенилгидросиламином.

1.2. Электровосстановление на твердых электродах

Электрохимическое восстановление нитроалкенов, обобщенное в монографии [45], проводили, в основном, с целью препаративного синтеза аминов, при этом данные по изучению влияния условий, в частности материала электрода, на направление реакции и выход конечного продукта отсутствуют. В качестве электродных материалов, помимо ртути, использовали свинец или амальгамированные металлы.

На примере метилового эфира α -нитро- β -(3-индолил)-акриловой кислоты исследовано влияние материала электрода на электровосстановление эфиров непредельных α -нитрокар-

боновых кислот [14]. Результаты исследования эффективности восстановления на различных катодных материалах представлены на рис. 8. Индолилнитроакрилат восстанавливается на всех исследованных электродных материалах, причем с большей эффективностью процесс протекает на металлах с высоким перенапряжением водорода (свинец, ртути, олове,

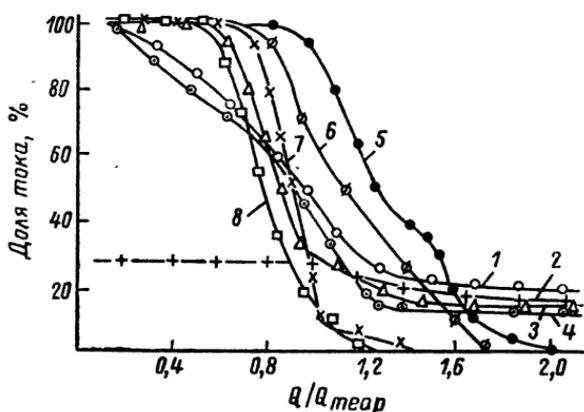


Рис. 8. Зависимость доли тока на восстановление индолилнитроакрилата от количества пропущенного электричества, выраженного в долях по отношению к теоретическому, для различных электродных материалов.

Состав раствора: диоксан, уксусная кислота, соляная кислота (7:2:1). Концентрация вещества $4,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $D_k = 2$ а/дм²; $t = 18-20^\circ$. 1—медь; 2—свинец; обработанный по «Свэнну»; 3—медь амальгамированная; 4—никель; 5—олово; 6—свинец амальгамированный; 7—свинец; 8—ртуть

амальгамированном свинце). На этих электродах почти 2/3 времени, теоретически необходимого для восстановления взятого количества вещества в триптофан, доля тока на восстановление близка к 100%. Для никеля и меди характерно меньшее ее значение. Полярографический анализ восстанавливаемых растворов показал, что к моменту заметного снижения скорости восстановления нитросоединение израсходовано приблизительно на 80%, а после прохождения теоретического количества электричества оно полностью отсутствует в растворе.

Поскольку свинцовый электрод чаще использовался для электросинтеза аминов из нитроалкенов [45], наиболее подробно исследовано электровосстановление индолилнитроакрилата на свинцовом катоде [16]. В кислой среде на поляризационных кривых, снятых на свинцовом катоде, наблюдалась площадка предельного тока (рис. 9), пропорционально зависящая от концентрации вещества до $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л при содержании кислоты 0,35 г-экв/л. Высота площадки предельного тока увеличивается при перемешива-

нии и с повышением температуры. В интервале температур 20—50° температурный коэффициент предельного тока составляет около 2,5% на 1°. С увеличением концентрации индолилнитроакрилата выше $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л пропорциональная зависимость предельного тока от концентрации нарушается.

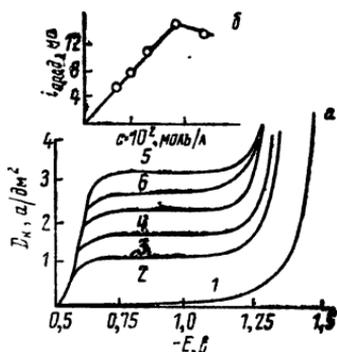


Рис. 9

Рис. 9. а — Поляризационные кривые на свинцовом катоде в водно-диоксановом растворе (70 об. % диоксана) при концентрации соляной кислоты 0,35 г-экв/л и различных концентрациях индолилнитроакрилата, моль/л: 1—0; 2— $1,14 \cdot 10^{-2}$; 3— $1,70 \cdot 10^{-2}$; 4— $2,27 \cdot 10^{-2}$; 5— $3,4 \cdot 10^{-2}$; 6— $4,55 \cdot 10^{-2}$. б — зависимость предельного тока от концентрации индолилнитроакрилата.

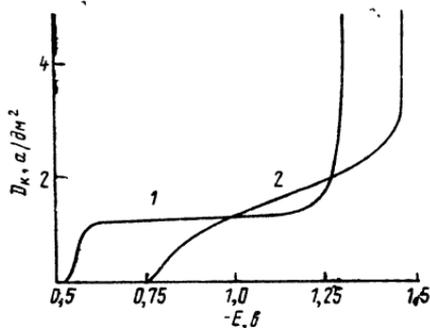


Рис. 10

Рис. 10. Поляризационные кривые на свинцовом катоде в растворе, содержащем $0,14 \cdot 10^{-2}$ моль/л индолилнитроакрилата и 70 об. % диоксана, различных рН: 1—1,0; 2—7,0

Ее удается восстановить увеличением кислотности среды. По видимому, наблюдаемая волна лимитируется диффузионными ограничениями как по восстанавливаемому веществу, так и по ионам водорода.

Снижение предельного тока при уменьшении скорости наложения тока связывается как с диффузионными ограничениями по исходному продукту (может быть и по ионам водорода), так и с адсорбцией продуктов реакции, образующихся при восстановлении, которые, как и на капельном ртутном электроде, вызывают торможение процесса.

На поляризационных кривых, снятых с нейтральной среде, также наблюдается площадка предельного тока, выраженная однако менее четко, но по высоте не отличающаяся от предельного тока в кислой среде (рис. 10). Потенциал полуволны на свинцовом катоде, как и на ртутном, зависит от рН среды и сдвигается от $-0,56$ в в кислом растворе до $-0,8$ в в нейтральном.

При введении в раствор триптофана потенциал выделения водорода из раствора фона становится менее отрицатель-

ным, причем этот эффект увеличивается по мере повышения концентрации амина.

В результате электролиза в кислой среде с контролируруемыми потенциалами, соответствующими площадке предельного тока, были выделены карбонильное соединение и солянокислый гидросиламин, являющиеся продуктами гидролиза оксима (табл. 1). В нейтральных растворах при соответствующих потенциалах оксим метилового эфира индолилпировиноградной кислоты образуется с выходом 70%. Дальнейшее восстановление оксима начинается при потенциалах отрицательнее $-1,5$ в. Наличие еще одной промежуточной стадии при электровосстановлении индолилнитроакрилата подтверждено восстановлением оксима в нейтральной среде при потенциале $-1,5$ в, когда в продуктах электролиза обнаружены лишь следы триптофана. По-видимому, этим продуктом, как и на ртутном катоде, является гидросиламинопроизводное или имин.

Наибольший выход триптофана получен в кислой среде при потенциале $-1,5$ в (рис. 11). Пропущенное количество

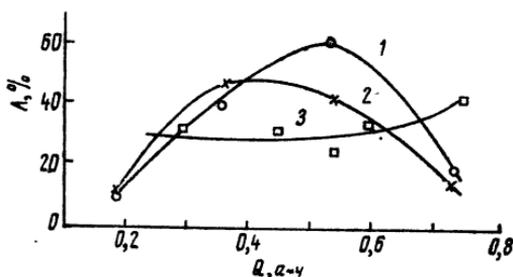


Рис. 11. Зависимость выхода триптофана (A) от количества пропущенного электричества Q при разных потенциалах, в: 1—1,5; 2—1,75; 3—2,0. Концентрация индолилнитроакрилата 0,029 моль/л; диоксана — 65 об.%; KCl — 0,15 г-экв/л; HCl — 0,035 г-экв/л; $Q_{\text{теор}} = 1,24$ а·ч/г

электричества при этом было вдвое больше теоретически необходимого. При более отрицательных потенциалах электрода $-1,75$ в и $-2,0$ в выход триптофана ниже при этом же количестве электричества, очевидно, из-за снижения выхода по току. Кроме того, как следует из данных, приведенных на рис. 11, при увеличении количества пропущенного электричества происходит снижение выхода амина. Одновременно на хроматограммах появляются дополнительные, окрашиваемые нингидрином пятна. Индолилнитроакрилат в нейтральной среде восстанавливается до триптофана при потенциале $-1,8$ в, но выход его не превышает 14%, при потенциале $-2,0$ в он возрастает до 17%. Несмотря на то, что оксим ин-

долилпировиноградной кислоты в кислой среде получить не удалось, выход триптофана в этих условиях при контролируемом потенциале выше, чем в нейтральной среде, где промежуточный продукт образуется с хорошим выходом. В кислой среде, которая обычно способствует выходу аминов, при высоких потенциалах, когда становится возможным дальнейшее восстановление оксима, эта реакция, по-видимому, конкурирует с его гидролизом, и триптофан удается получить с выходом 60%. Следовательно, образованию аминокислоты благоприятствует повышение кислотности среды до определенного предела в том случае, когда потенциал электрода достаточно высок.

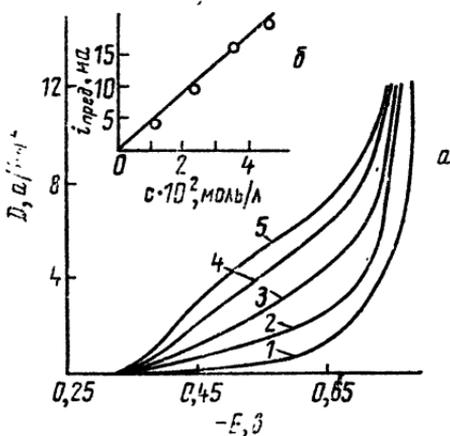


Рис. 12. *a* — Поляризационные кривые на никелевом катоде в растворе, содержащем 70 об. % дioxана и 0,35 г-экв/л соляной кислоты, при различных концентрациях индолилнитроакрилата, моль/л: 1—0; 2— $1,15 \cdot 10^{-2}$; 3— $2,3 \cdot 10^{-2}$; 4— $3,45 \cdot 10^{-2}$; 5— $4,6 \cdot 10^{-2}$. *б* — Зависимость $i_{\text{пред}}$ от концентрации индолилнитроакрилата

На поляризационных кривых, снятых на никелевом катоде в растворе индолилнитроакрилата, также наблюдается предельный ток, возрастающий пропорционально с увеличением концентрации нитросоединения (рис. 12) [14]. Повышение содержания соляной кислоты в растворе расширяет интервал концентраций индолилнитроакрилата, в котором наблюдается пропорциональное увеличение предельного тока. Видимо, как и на свинцовом катоде [16], первая стадия восстановления индолилнитроакрилата на никеле протекает с участием ионов водорода, при этом высота волны определяется скоростью диффузии к поверхности электрода либо

восстанавливаемого вещества, либо ионов водорода в зависимости от соотношения их концентраций в растворе.

На поляризационных кривых, снятых на свинцовом катоде в растворах, содержащих метиловый эфир α -нитрокоричной кислоты (рис. 13), также имеются площадки предельного тока, при чем пропорциональная зависимость предельного тока от концентрации сохраняется до $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Температурные коэффициенты изменялись от 1,15 до 1,9%/град. Предельный ток, как и для индолилнитроакрилата, зависит от скорости наложения тока.

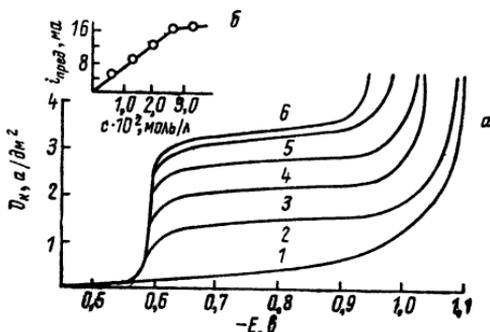


Рис. 13. а — Поляризационные кривые на свинцовом катоде при различных концентрациях метилового эфира α -нитрокоричной кислоты, моль/л: 1 — 0; 2 — $0,65 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1,3 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,9 \cdot 10^{-2}$; 5 — $2,6 \cdot 10^{-2}$; 6 — $3,25 \cdot 10^{-2}$.

Концентрация спирта — 89 об %; HCl — 1,0 г-экв/л.
 б — Зависимость $i_{\text{пред}}$ от концентрации метилового эфира α -нитрокоричной кислоты

Исследование влияния концентрации фенилаланина показало, что с увеличением его количества в растворе потенциал выделения водорода смещается к более положительным значениям, как и для триптофана.

В результате электролиза при контролируемом потенциале $-0,6 \text{ в}$ с количественным выходом, как и на ртутном катоде, получен оксим метилового эфира фенилпировиноградной кислоты. В продуктах электровосстановления при $-1,0 \text{ в}$ отсутствовали и оксим, и амин. Очевидно, этот потенциал соответствует образованию еще одного промежуточного продукта. Оксим, полученный при потенциале $-0,6 \text{ в}$, был восстановлен дальше при $1,1 \text{ в}$. После полного восстановления оксима выход фенилаланина составил лишь 20%. Выход амина возрастал до 40% при последующем электролизе без контроля потенциала, что подтверждает наличие в растворе продукта, способного восстанавливаться в амин.

Ниже на примере электровосстановления метилового эфира α -нитро- β -(3-индолил)-акриловой кислоты в гальваностатическом режиме рассмотрено влияние условий эксперимента на выход соответствующей аминокислоты—триптофана.

1.3.1. Влияние рН среды

При каталитическом гидрировании нитроолефинов увеличение кислотности среды способствует повышению выхода аминов [46]. Во всех известных работах по электрохимическому восстановлению непредельных сопряженных нитросоединений в амины также использовали сильнокислые среды [45]. Как правило, выходы аминов составляли 60—70%. При восстановлении индолилнитроакрилата в аналогичных условиях триптофан был получен с выходом 3—5%. Основную массу составляли смолистые продукты. Оптимальной оказалась концентрация соляной кислоты 0,035 г-экв/л, обеспечивающая выход триптофана 60% [13].

Как показали полярографические и поляризационные исследования, повышение кислотности среды способствует уменьшению диффузионных ограничений по донорам протонов, что облегчает протекание процесса восстановления. Этим, очевидно, объясняется большой выход триптофана в кислой среде по сравнению со слабощелочными средами (9%). Снижение выхода в слабощелочных средах частично может быть связано с гидролитическим распадом индолилнитроакрилата по реакции (2).

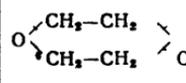
С другой стороны, повышение кислотности среды отрицательно сказывается на процессе восстановления индолилнитроакрилата, вызывая потери из-за неустойчивости в этих условиях как исходного продукта, так и образующегося на первой стадии оксима метилового эфира индолилпировиноградной кислоты. Однако, поскольку потенциал электрода довольно высок и достигает $-1,2 \div -1,6$ в, наряду с образованием оксима и его гидролизом, протекает и его дальнейшее восстановление до триптофана, причем скорости последних двух реакций, очевидно, соизмеримы, в результате чего и наблюдаются значительные выходы триптофана в кислой среде. Характерно, что при восстановлении оксима метилового эфира индолилпировиноградной кислоты в аналогичных условиях выход триптофана составляет всего 8%. Видимо, условия, в которых возможно восстановление постепенно образующегося оксима, более благоприятны для получения триптофана.

1.3.2. Влияние природы и концентрации растворителя

В отсутствие органического растворителя индолилнитроакрилат восстановить не удастся. В качестве растворителей были опробованы диоксан, спирты, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, гексаметапол (табл. 3).

Влияние природы растворителя на выход триптофана.

Концентрация индолилнитроакрилата 0,065 моль/л, 65 об.% растворителя, КСl—0,15 г/экв/л, НСl—0,035 г/экв/л, $D_k=2$ а/дм², $Q=2,4$ а-ч/г.

Растворитель		С ₂ Н ₅ ОН	С ₂ Н ₆ ОН	(СН ₃) ₂ SO	СН ₃ CN	НСОN(СН ₃) ₂	[(СН ₃) ₄ N] ₂ РO
Выход по веществу триптофана, %	40	31	25	15	Растворитель не остается инертным		

Во всех растворителях, кроме спиртов, исходное нитро-соединение в указанных количествах растворялось полностью. При хроматографическом анализе полученных после электролиза растворов было обнаружено, что ацетонитрил, диметилформамид и гексаметапол являются непригодными для электролиза, так как сами подвергаются восстановлению.

Более подробно исследовано влияние концентрации диоксана и этанола на выход триптофана (табл. 4 и 5).

Таблица 4

Влияние содержания диоксана на выход триптофана.

Концентрация индолилнитроакрилата 0,029 моль/л, КСl—0,15 г-экв/л, НСl—0,035 г-экв/л, $D_k=2$ а/дм², $Q=2,4$ а-ч/г, катод — свинец

Содержание диоксана, % (по об.)	56	70	78
Выход по веществу триптофана, %	42	62	50
Выход по току триптофана, %	16	23	19

В спиртовых растворах увеличение количества растворителя положительно сказывается на выходе триптофана [15].

Индолилнитроакрилат растворяется в диоксане лучше по сравнению со спиртами (15 и 3% соответственно). При низких концентрациях спирта (25 и 50%) значительное количество исходного вещества присутствует в растворе в виде взвеси и переходит в раствор по мере восстановления. В этих условиях, очевидно, достигается предельный ток диффузии по восстанавливаемому продукту, в результате чего доля тока

Зависимость выхода триптофана от содержания спирта в растворе.
 Концентрация вещества $2,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $Q = 2,4$ а-ч г,
 конц. HCl — 0,035 г-экв/л, $D_k = 2$ а/д.м², катод — свинец

Содержание спирта, % об.	25	50	75	92
Выход по веществу триптофана, %	20*	25*	30	42
Выход по току триптофана, %	1,0	3,8	11,4	16,0

* Количество электричества $> 2,4$ а-ч/г

на восстановление снижается и количество электричества $2,4$ а-ч/г, являющееся оптимальным для больших количеств растворителя в растворе, оказывается недостаточным для восстановления. При увеличении количества электричества до $3,6$ а-ч/г выход по веществу составил 20—25%. Как следует из данных, приведенных в табл. 4 и 5, максимальный выход триптофана получен при различных концентрациях спирта и диоксана в растворе. По-видимому, зависимость выхода триптофана от природы растворителя обусловлена не только растворимостью исходного вещества и продуктов восстановления, но и другими причинами, так как увеличение концентрации диоксана до 78% (по объему) приводит к снижению выхода триптофана (табл. 4). Такими причинами, в частности, могут быть конкурирующая адсорбция растворителя, а также снижение протондонорной активности среды.

1.3.3. Влияние количества пропущенного электричества

Влияние количества пропущенного электричества на расход индолилнитроакрилата, эффективность восстановления и выход образующегося триптофана в воднодиоксановых растворах показано на рис. 14. При теоретическом количестве электричества ($0,43$ а-ч) в расчете на триптофан индолилнитроакрилат в значительной степени израсходован, выход аминокислоты составляет при этом 18—20%. Доля тока на восстановление быстро уменьшается по мере снижения концентрации исходного вещества. Потенциал катода в процессе восстановления составляет $-1,2 \div -1,6$ в.

Исходный продукт восстанавливается полностью при 1,5-кратном избытке электричества по сравнению с теоретическим (в расчете на триптофан), однако выход последнего при этом составляет всего 28%, а при увеличении количества

пропущенного электричества до 2,4 а-ч на 1 г исходного вещества повышается до 40%.

С повышением плотности тока до 7 а/дм² доля тока на восстановление снижается и для получения выхода триптофана по веществу 35—45% количество электричества должно быть увеличено до 11 а-ч/г индолилнитроакрилата.

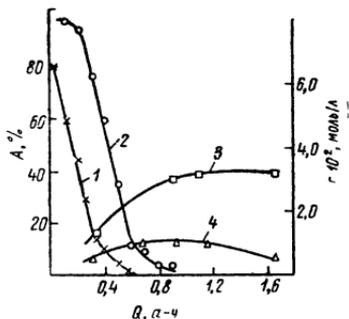


Рис. 14. Зависимость 1 — концентрации индолилнитроакрилата, 2 — доли тока на восстановление и 3 — выхода триптофана по веществу и 4 — по току от количества пропущенного электричества. Катод—свинец, концентрация индолилнитроакрилата—0,065 моль/л диоксана—65 об.%; КС1—0,15 г-экв/л, НС1—0,035 г-экв/л, $D_K=2$ а/дм²

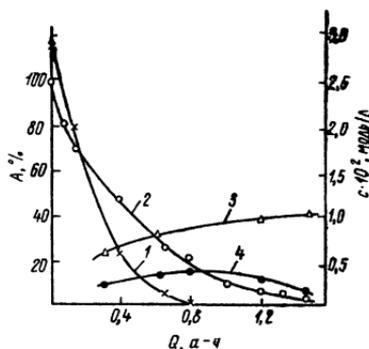


Рис. 15. Зависимость 1 — концентрации индолилнитроакрилата, 2 — эффективности его восстановления и 3 — выхода триптофана по веществу и 4 — по току от количества пропущенного электричества. Катод—свинец; $D_K=4$ а/дм²; этиловый спирт—89 об.%; НС1—0,035 г-экв/л, концентрация индолилнитроакрилата $2,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

В водноспиртовых растворах (рис. 15) также в соответствии с уменьшением концентрации исходного вещества снижается доля тока на его восстановление. При анализе раствора в процессе восстановления оксим метилового эфира индолилпировиноградной кислоты не был обнаружен ни в один из моментов времени. Как и в воднодиоксановых растворах, образование триптофана наблюдается с самого начала опыта, когда индолилнитроакрилат присутствует в растворе в значительных количествах. В момент полной переработки нитросоединения (0,8 а-ч) на восстановление расходуется еще 20% пропускаемого электричества, и выход амина, достигающий 35%, продолжает увеличиваться.

Приведенные данные, видимо, свидетельствуют о том, что при сравнительно низких концентрациях исходного продукта, которые обычно использовались при восстановлении, потенциал электрода достигает значений, достаточных для образования триптофана, и, наряду с нитросоединением, в реакции участвуют также и промежуточные продукты. Тот факт, что выход триптофана продолжает увеличиваться, ког-

да в растворе отсутствуют индолилнитроакрилат и оксим очевидно, связан с образованием еще одного промежуточного продукта — гидросиламинопроизводного или имина, доля тока на восстановление которых невелика. Действительно, восстановление метилового эфира α -гидросиламино- β -(3-индолил)-пропионовой кислоты при количественном выходе по веществу протекает с выходом по току 12% [15].

1.3.4. Влияние плотности тока

Как видно из рис. 16, зависимости выхода триптофана от плотности тока проходят через максимум, лежащий при 2–3 $\text{a}/\text{дм}^2$. Более низкие выходы триптофана при меньших плотностях тока связываются со снижением потенциала электрода и затруднением восстановления неустойчивых промежуточных продуктов. В этих условиях за счет увеличивающейся продолжительности процесса в большей степени сказываются побочные химические реакции, приводящие к потерям исходного индолилнитроакрилата и промежуточных продуктов восстановления. При высоких плотностях тока, как видно из данных, представленных на рис. 17, выбранное количество электричества 2,4 $\text{a}\cdot\text{ч}/\text{г}$ оказывается недостаточным из-за снижения доли тока на восстановление и его приходится в значительной степени увеличивать для повышения выхода триптофана.

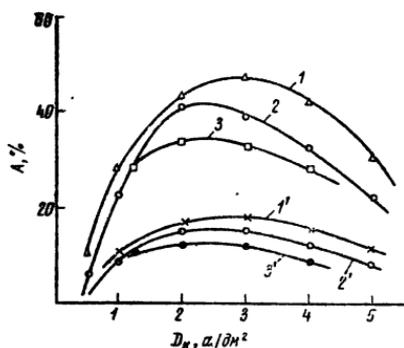


Рис. 16. Влияние плотности тока на выход триптофана по веществу 1, 2 — на свинцовом и 3 — ртутном катодах в водноспиртовых растворах.

Концентрация индолилнитроакрилата $2,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $Q=2,4$ $\text{a}\cdot\text{ч}/\text{г}$.
1 — концентрация $\text{HCl} = 0,014$ г-экв/л;
2 и 3 — концентрация $\text{HCl} = 0,035$ г-экв/л;
кривые со штрихом — соответствующие значения выходов по току

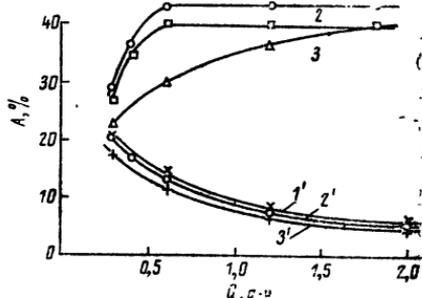


Рис. 17. Влияние количества пропущенного электричества на выход триптофана по веществу (1, 2, 3) по току (1', 2', 3') на свинцовом катоде при разных плотностях тока

Концентрация индолилнитроакрилата $2,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $D_k=2$ $\text{a}/\text{дм}^2$: 1 — концентрация $\text{HCl} = 0,014$ г-экв/л; 2 — концентрация $\text{HCl} = 0,035$ г-экв/л; $D_k=5$ $\text{a}/\text{дм}^2$: 3 — концентрация $\text{HCl} = 0,14$ г-экв/л

Характер зависимости выхода от плотности тока одинаков для свинцового и ртутного катодов, а также для растворов с разной кислотностью (рис. 16 и 17). Приведенные данные еще раз подчеркивают, что повышение кислотности электролита неблагоприятно сказывается на выходе триптофана.

1.3.5. Влияние концентрации исходного нитросоединения

Зависимости выхода триптофана от концентрации индолилнитроакрилата в водноспиртовых и воднодиоксановых растворах имеют аналогичный характер (рис. 18 и 19). Зависимости проходят через максимум, положение и высота которого определяются условиями электролиза. При более высокой плотности тока он смещен в сторону больших концентраций нитросоединения. При низких концентрациях нитросоединения, видимо, быстро достигается предельный ток диффузии по восстанавливаемому веществу. Так, площадка предельного тока при концентрации $1,14 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответствует плотности тока $1,2 \text{ а/дм}^2$ (рис. 12). Снижение доли вещества в растворе иллюстрируется также рис. 14 и 15.

Наблюдающееся снижение выхода триптофана при более высоких концентрациях индолилнитроакрилата как в воднодиоксановых, так и в водноспиртовых растворах может быть связано с дефицитом водородных ионов, что подтверждается результатами поляризационных измерений. Кроме того, увеличивается концентрация продуктов восстановления, представляющих собой соединение катионного типа, которые могут

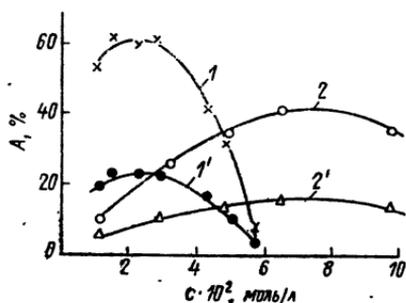


Рис. 18. Зависимость выхода триптофана от концентрации индолилнитроакрилата при различных плотностях тока в воднодиоксановых растворах.

Катод—свинец; диоксан—70 об.%; КС1—0,15 г-экв/л; НС1—0,035 г-экв/л; $Q=2,4 \text{ а-ч/г}$. 1 и 1'—выходы по веществу и по току при $D_k=2 \text{ а/дм}^2$; 2 и 2'—при 7 а/дм^2

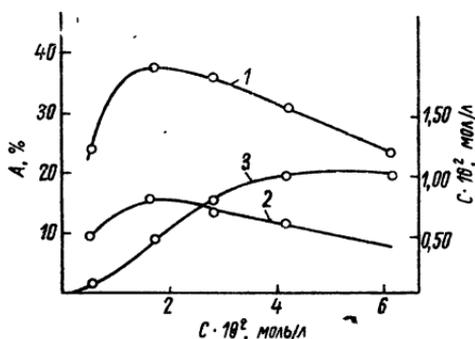


Рис. 19. Зависимость выхода триптофана 1—по веществу и 2—по току и 3—концентрации его в растворе от концентрации индолилнитроакрилата. Катод—свинец; $D_k=2 \text{ а/дм}^2$; $Q=2,4 \text{ а-ч/г}$, содержание спирта $89 \text{ об.}\%$ НС1—0,035 г-экв/л.

адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности свинцового электрода, уменьшая скорость восстановления.

Концентрация амина, как видно из рис. 18 и 19, достигает предела, соответствующего $1,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л и не изменяется при увеличении концентрации индолилнитроакрилата выше $4,23 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Выше отмечалось, что триптофан, как и другие амины [47], катализирует процесс выделения водорода, затрудняя восстановление нитросоединения.

Более низкие выходы триптофана при плотности тока 7 а/дм^2 с сохранением характера зависимости, полученной для 2 а/дм^2 , объясняются, видимо, меньшей эффективностью восстановления при более высоких плотностях тока.

1.3.6. Влияние материала электрода

По влиянию на электровосстановление индолилнитроакрилата изученные металлы можно условно разделить на три группы (табл. 6).

На металлах, объединенных в первую группу и обладающих низким перенапряжением водорода, индолилнитроакрилат восстанавливается, но триптофана среди продуктов электролиза не наблюдалось. Как было показано [16], в кислой среде на свинцовом катоде триптофан образуется при потенциалах выше $-1,25 \text{ в}$, а его выход достигает максимального значения при потенциале $-1,5 \text{ в}$.

Как видно из поляризационных кривых, приведенных на рис. 12, потенциал никелевого электрода не достигает значений, необходимых для образования триптофана. В результате электролиза на гладком и губчатом никелевых катодах при плотности тока 2 а/дм^2 и количестве пропущенного электричества $1,2 \text{ а-ч}$ на 1 г индолилнитроакрилата полярографически обнаружено небольшое количество оксима метилового эфира индолилпировиноградной кислоты, а также возможные продукты его разложения, в частности, хлоргидрат гидроксилamina по реакции (4), выход которого в расчете на исходное нитросоединение составил 42%. По-видимому, продуктом восстановления на никелевом катоде в кислой среде, как и на свинцовом при низких потенциалах [16], является неустойчивый оксим метилового эфира индолилпировиноградной кислоты.

Во вторую группу объединены катодные материалы, на поверхности которых в процессе электролиза наблюдается образование губчатого осадка металла. Низкий выход триптофана на этих металлах, очевидно, связан с развитием поверхности. Подтверждением этого предположения может служить факт резкого снижения выхода триптофана на губчатом свинце по сравнению с гладким.

Таблица 6

Зависимость выхода триптофана от материала электрода.
 Концентрация индолилнитроакрилата — 0,028 моль/л, диоксана — 70% об.,
 HCl — 0,04 г-экв/л, KCl — 0,15 г-экв/л, $D_K = 2$ а/дм²

Материал катода	Выход триптофана		Значения констант для реакции выделения водорода			Условная группа
	по веществу	по току	α	ν	литература	
Никель гладкий	0	0	0,63	0,11	48	I
Никель губчатый	0	0	—	—	—	
Платина	0	0	0,3	0,14	48	
Графит	0	0	—	—	—	
Олово	следы		1,24	0,116	48	II
Свинец губчатый	10	4	—	—	—	
Сплав Вуда	19	7	—	—	—	
Кадмий	22	8	1,40	0,126	48	
Медь	0—40	0—15	0,80	0,115	48	III
Таллий*	24	9	1,55	0,140	48	
Германий	35	13	1,33	0,12	49	
Цинк	50	19	1,24	0,118	48	
Медь амальгамированная	50	19	—	—	—	
Свинец амальгамированный	50	19	—	—	—	
Галлий	58	22	1,02	0,1	50	
Свинец	62	23	1,56	0,11	48	

* В сернокислой среде.

К третьей группе отнесены металлы со сравнительно высоким перенапряжением водорода, на которых в данной среде визуально не наблюдалось образование губки. За исключением меди и таллия, выход на металлах третьей группы значительно выше, чем второй, и увеличивается сравнительно закономерно с повышением перенапряжения водорода. Наибольшие выходы триптофана получены на свинце и галлии. Осталась невыясненной причина резких колебаний вы-

хода триптофана на медном электроде. Установить определенную связь между выходом продукта и предварительной подготовкой электрода не удалось. Следует заметить, что изменение условий, способствующее увеличению выхода триптофана на свинцовом катоде, благоприятствовало и повышению его выхода на других электродных материалах, например, амальгамированных меди и свинце.

Таким образом, при восстановлении метилового эфира α -нитро- β -(3-индолил)-акриловой кислоты на свинце, амальгамированных электродах и галии удалось получить выход триптофана около 60%.

Уже отмечалось, что один из возможных путей получения аминокислот, в частности, триптофана [10], включает стадию восстановления эфиров насыщенных α -нитрокарбоновых кислот. Описано электровосстановление метилового и этилового эфиров α -нитро- β -(3-индолил)-пропионовой кислоты. Восстановление осуществлялось в воднодиоксановом растворе, подкисленном соляной кислотой, на свинцовом катоде при плотности тока 2 а/дм^2 . Из обоих эфиров был получен триптофан с выходом около 90% [51]. На никелевом катоде его выход составлял 60%.

Как уже было отмечено выше, промежуточным продуктом восстановления эфиров насыщенных α -нитрокарбоновых кислот являются гидроксиламинопроизводные. Последние соединения устойчивы в условиях электролиза и практически количественно восстанавливаются до амина.

Более низкий выход аминов при восстановлении эфиров непредельных нитрокарбоновых кислот по сравнению с насыщенными связан с протеканием реакции через другие промежуточные стадии, приводящие к образованию менее устойчивых продуктов (оксимы и имины).

2. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА АМИНОКИСЛОТ

К числу других методов электросинтеза аминокислот можно отнести восстановление дикарбоновых кислот, сопровождающееся оксимированием промежуточных продуктов в процессе восстановления.

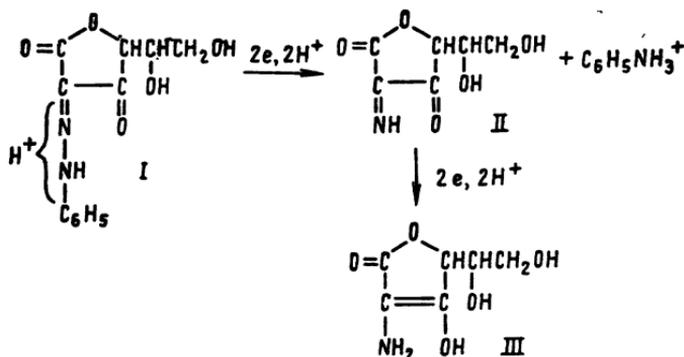
Таким образом получают, например, глицин [52]. Щавелевую кислоту в сернокислом растворе подвергают электровосстановлению на свинцовом или свинцовом амальгамированном катодах при плотности тока $4,5 \text{ а/дм}^2$ в присутствии сульфата гидроксилamina. Выход глицина в расчете на загруженную щавелевую кислоту составляет 75%. Глицин может быть также получен электровосстановлением оксима глиоксала, образующегося при совместном электролизе растворов щавелевой и азотной кислот в результате взаимо-

действия непосредственных продуктов реакции — глиоксильной кислоты и гидроксилamina [53]. Электровосстановление щавелевой и азотной кислот — хорошо изученные процессы. Однако оптимальные условия получения глиоксильной кислоты и гидроксилamina, а также дальнейшего восстановления оксима глиоксила не совпадают. Поэтому потребовалось специальное исследование для выбора условий электросинтеза глицина из щавелевой и азотной кислот.

Аналогично получают глутаминовую кислоту при электролитическом восстановлении 2-оксииминоглутаровой кислоты и ее солей [54]. Исходным продуктом является дикальциевая соль 2-оксоглутаровой кислоты, которую в результате взаимодействия с сульфатом гидроксилamina переводят в 2-оксииминоглутаровую кислоту. Последнюю восстанавливают на свинцовом катоде при плотности тока 3—4 a/dm^2 . Выход глутаминовой кислоты по веществу 93%, по току 60%.

При электрохимическом восстановлении цистина получают цистеин. Описаны два варианта проведения этого процесса [55, 56]. В одном случае [55] цистин восстанавливают в солянокислом или сернокислом растворе на различных катодных материалах: свинце, ртути, цинке, серебре, угле при катодной плотности тока 1,7—7 a/dm^2 . Выход цистеина составляет 55%. По второму варианту, цистин восстанавливают в присутствии аммиака, пиридина, пиперидина и их карбонатов [56]. Катодом является свинец. Катодная плотность тока 1—3 a/dm^2 , выход по току 80%.

Описано восстановление монофенилгидразона дегидроаскорбиновой кислоты (I) в скорбаминовую кислоту (III), близкую по свойствам к аскорбиновой кислоте [57]:



На основании исследования полярографического поведения монофенилгидразона дегидроаскорбиновой кислоты установлено, что в буферных растворах с рН от 1 до 8 он дает одну четырехэлектронную катодную волну с $E_{1/2} = -0,30$ в при рН 4,52. $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ составляет 0,062 в. Электролизом при контролируемом потенциале $-1,0$ в на стационарном ртут-

ном электроде при рН 4,7 и концентрации восстанавливаемого вещества $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л подтверждено, что продуктом восстановления является скорбаминовая кислота. При этом предполагается промежуточное образование дегидроскорбаминовой кислоты (II) с участием двух электронов и с отщеплением анилина. Скорбаминовая кислота, подобно аскорбиновой, легко окисляется, образуя на полярограмме двухэлектронную анодную волну, которая позволяет контролировать ее концентрацию в растворе. $E_{1/2}$ для скорбаминовой кислоты +0,160 в при рН 4,7, а для аскорбиновой +0,037 в.

Образующаяся при восстановлении скорбаминовая кислота из раствора не выделялась и выход ее не приведен.

Описано также полярографическое поведение некоторых нитропиримидинов: 5-нитробарбитуровой кислоты [58], 5-нитрооротовой кислоты [59], 5-нитроурацила [60].

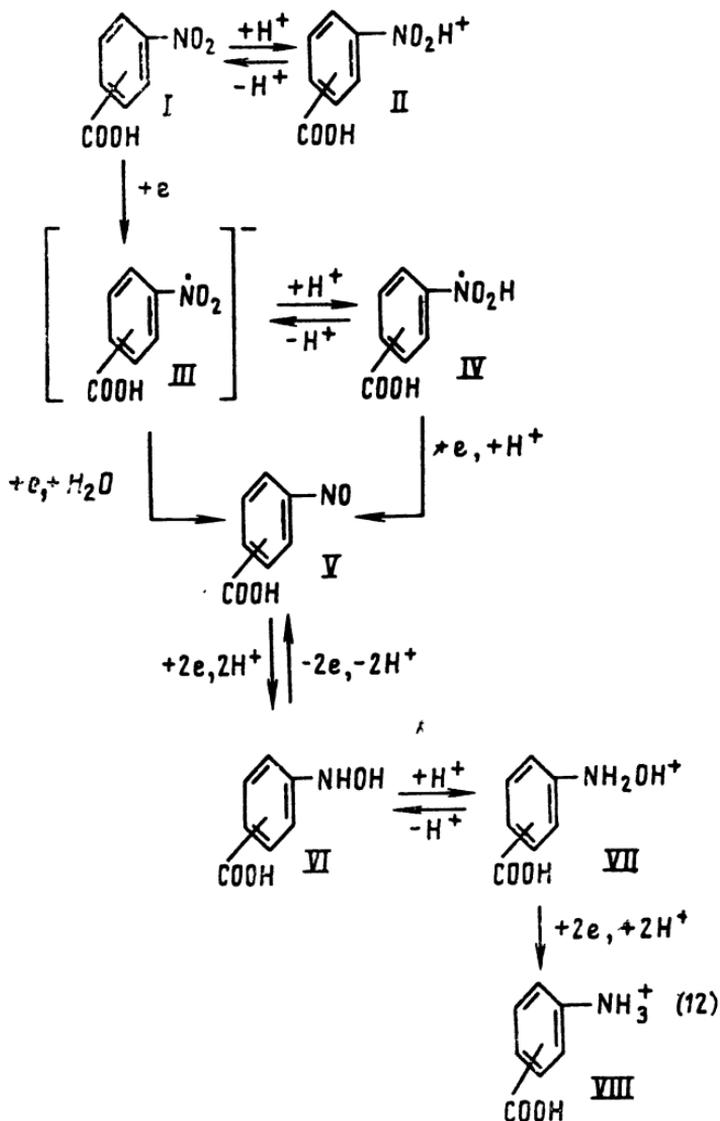
3. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Исходными продуктами при электрохимическом получении аминопроизводных ароматических кислот являются соответствующие нитропроизводные. Ниже будут рассмотрены некоторые данные по полярографическому поведению нитропроизводных ароматических кислот, возможные продукты их восстановления, а также условия получения аминопроизводных.

3.1. Полярографическое поведение и электровосстановление при контролируемом потенциале нитропроизводных ароматических кислот

Полярографическое поведение нитробензойных кислот обобщено в [20]. Интересной особенностью в полярографическом поведении нитробензойных кислот является раздвоение четырехэлектронной волны при рН 7 [61]. Как одно из возможных объяснений этого явления, было выдвинуто предположение, что оно обусловлено значительным различием в потенциалах восстановления нитрогрупп, входящих в состав недиссоциированной молекулы кислоты и аниона нитробензоата.

Однако в более поздних работах было предложено другое объяснение этому явлению [62, 63]. В отличие от водной среды уже в 10%-ном спиртовом растворе при рН 7,5 наблюдается раздвоение волны *m*- и *n*- нитробензойных кислот [63]. При этом высота четырехэлектронной волны не падает ниже одноэлектронного уровня. Для производных нитробензольного ряда предложена следующая схема протекания процесса восстановления:



Совокупность полученных экспериментальных данных позволила предложить другое объяснение раздвоению волны нитробензойных кислот. По мнению Пирсона [62], оно связано с замедленной протонизацией первично образующегося анион-радикала III вследствие его десорбции. Десорбции этих соединений способствует их существование в виде анионов. Для анионов нитробензойных кислот волна падает до одноэлектронной в условиях, в которых замедлена рекомбинация анионов с донорами протонов в приэлектродном слое.

Восстановление нитробензойных кислот до аминов протекает через стадию гидросиламинопроизводного [64, 65].

что подтверждено электровосстановлением при контролируемом потенциале. В табл. 7 приведены условия электролиза и значения потенциалов, отвечающие образованию различных продуктов восстановления. Как и при восстановлении нитробензола [48], в более концентрированных растворах кислот образующиеся гидроксиламинопроизводные перегруппировываются в соответствующие аминофенолы. Продукт восстановления 2-нитробензойной кислоты — 2-гидроксиламинобензойная в результате дегидратации может дать бициклический продукт типа изоксазола.

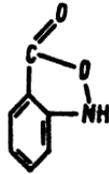
Динитробензойные кислоты в зависимости от потенциала также образуют различные продукты восстановления (табл. 7) [66].

Установлены определенные закономерности в характере промежуточных продуктов в зависимости от положения заместителя при восстановлении динитробензойных кислот. Во-первых, отмечается, что гидроксиламины не претерпевают перегруппировки Гаттермана в соответствующие аминофенолы, что связывается либо с тем, что пара-положение по отношению к группе NHON занято, либо с наличием группы NO_2 в орто-положении. Если группы NO_2 и NHON в гидроксил-аминах находятся в орто- или пара-положениях по отношению одна к другой, восстановление протекает прямо до диамина. Только 2,4-динитробензойная кислота образует продукт восстановления с участием 8 электронов — соответствующий дигидроксиламин. Когда группа NO_2 находится в орто-положении по отношению к карбоксильной, можно ожидать образования продуктов циклизации типа изоксазолонов. Однако их не удалось зафиксировать при восстановлении динитро-кислот. Они были получены в результате восстановления амидов этих кислот.

Методами классической и переменноточковой полярографии изучено восстановление *n*-нитрофенилуксусной кислоты [67]. Установлено значительное влияние pH среды на характер электродного процесса. В кислой среде восстановление протекает необратимо и становится обратимым при pH 10,6. Степень заполнения поверхности при потенциале пика при pH 10,6 составляет 0,48; при pH 9,4—0,79. Авторы [67] предполагают, что в менее щелочных растворах деполаризатор в значительной степени адсорбирован на электродной поверхности и меньшее его количество остается в объеме раствора для восстановления. Это и вызывает частичную необратимость реакции. Количество электронов, принимающих участие в восстановлении при pH 10,6, рассчитано по уравнению Ильковича и равно двум.

Исследовалось полярографическое поведение 3-нитро-4-хлорбензолсульфоновой кислоты [68]. В результате восстановления нитрогруппы образуется соответствующее гидроксиламиновое производное.

**Препаративное электровосстановление нитробензойных кислот
(катод—ртуть)**

Исходное соединение	$E_{1/2, в}$ (н. к.э.)	Продукт восстановления	Условия электролиза		
			температура, °C	состав раствора	E , в (н. к.э.)
4-Нитробензойная кислота	—0,10	а) —NHOH	25	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—0,20
		б) —NH ₂	25	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—0,75
3-Нитробензойная кислота	—0,19	а) —NHOH	15	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (3:1)	—0,15
		б) —NH ₂	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (3:1)	—0,85
		в) 1-NH ₂ —4-OH	95	2 н. H ₂ SO ₄	—0,20
2-Нитробензойная кислота	—	а) NHOH	20	{ 30% C ₂ H ₅ OH в смеси HCl+KCl 50% H ₂ SO ₄ 2 н. H ₂ SO ₄	—0,30
		б) NH ₂	20		—0,90
		в) 2-NH ₂ 5-OH	100		—0,10
		г) 	60		—0,25
2,3-Динитробензойная кислота	—	а) 2-NO ₂ 3-NHOH	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	+0,02
		б) 2,3-NH ₂	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—0,40
2,4-Динитробензойная кислота	—	а) 2-NO ₂ 4-NHOH	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	0,0
		б) 2,4-NHOH	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—0,40
		в) 2,4-NH ₂	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—1,0
2,5-Динитробензойная кислота	—	а) 2-NHOH 5-NO ₂	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	+0,05
		б) 2,5-NH ₂	20	2 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—0,40
3,4-Динитробензойная кислота	—	а) 3-NO ₂ 4-NHOH	20	1 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	0,0
		б) 3,4-NH ₂	20	2 н. H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ OH (1:1)	—0,40

3.2. Условия электросинтеза аминопроизводных ароматических кислот

Электрохимический синтез аминопроизводных ароматических кислот в течение многих лет служил объектом исследований. Было изучено восстановление в соответствующие аминокислоты — *o*-, *m*-, *p*-нитробензойных кислот, нитросалициловой кислоты, нитробензолсульфоновых кислот, 3-нитроанисовой кислоты и т. д. В большинстве случаев удается подобрать условия, в которых аминокислоты образуются с высокими выходами по току и по веществу.

Старые работы по электрохимическому синтезу ароматических аминокислот и их производных цитируются в монографии [48] и в данном обзоре не рассматриваются.

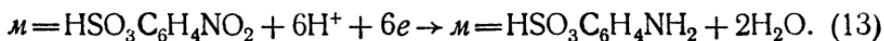
Остановимся на некоторых исследованиях последних лет, посвященных электросинтезу аминокислот некоторых ароматических кислот.

3,5-Диаминобензойная кислота является ценным полупродуктом в синтезе 3,5-диацетиламино-2,4,6-трийодбензойной кислоты (триамбрина), которая используется в медицине. Существующий промышленный метод восстановления 3,5-динитробензойной кислоты в 3,5-диаминобензойную кислоту чугунными стружками в соляной кислоте имеет ряд недостатков — низкое качество продукта, значительная коррозия аппаратуры.

Электрохимический метод получения 3,5-диаминобензойной кислоты заключается в восстановлении 3,5-динитробензойной кислоты на катодах из свинца, меди или олова [69]. Концентрация исходного продукта в 5%-ной соляной кислоте может колебаться в пределах 10—20 г/л, катодная плотность тока — в пределах 5—15 а/дм². Оптимальный выход по току 3,5-диаминобензойной кислоты достигнут на оловянном катоде (94%).

Значительное количество исследований в последние годы было посвящено электрохимическому синтезу метаниловой кислоты (метаниловая кислота), являющейся ценным полупродуктом в производстве душистых веществ, красителей и лекарственных препаратов. Наибольшее внимание в последних исследованиях уделялось препаративным методам получения метаниловой кислоты [70—72], кинетике катодных реакций [73—76], интенсификации процесса электросинтеза [74—79].

Исходным продуктом при электросинтезе метаниловой кислоты является нитробензол-*m*-сульфо кислота, которая на катоде восстанавливается по следующей реакции:



Проведенные исследования показывают, что при низких плотностях тока ($0,35 \text{ а/дм}^2$) удается получить метаниловую кислоту с выходами по току и по веществу 90—100% [71] на стальных, никелевых и цинковых катодах. Выходы существенно зависят от температуры раствора, приближаясь к оптимальным при 75—80°. Электролизу подвергаются растворы натриевой соли нитробензол-*м*-сульфокислоты (9 г/л) в растворе серной кислоты в электролизере с диафрагмой или без диафрагмы с протоком электролита, направленным от анода к катоду с целью предупреждения попадания метаниловой кислоты на анод и окисления ее [72].

Существенным недостатком описываемого способа является низкая катодная плотность тока и разбавленные растворы исходного и конечного продуктов. Были предприняты попытки интенсифицировать электровосстановление нитробензол-*м*-сульфокислоты путем проведения процесса в электролизере типа «труба в трубе», обеспечивающем интенсивный проток раствора. Катодом служил наружный цилиндр, изготовленный из меди [78]. Авторы [78] утверждают, что за счет интенсивного движения раствора через электролизер (скорость протока до $2,5 \text{ м/сек}$), и повышения температуры удается увеличить скорость процесса восстановления, доведя ее примерно до 13 а/дм^2 . Однако электролизу также подвергаются разбавленные растворы нитробензол-*м*-сульфокислоты (4 г/л), что снижает практическую ценность достигаемого эффекта ускорения процесса электровосстановления.

Другой путь интенсификации процесса восстановления нитробензол-*м*-сульфокислоты состоит в проведении его на катоде, представляющем собой металлические частицы, например, медные размером 100—200 мкм, поддерживаемые в объеме раствора в частично взвешенном состоянии.

Однако это состояние не адекватно псевдооживленному, когда частицы под действием потока электролита свободно распределяются по всему объему раствора, образуя «псевдооживленный» электрод [80]. Отказ от режима «псевдооживления» объясняется экстремальной зависимостью силы проходящего тока, т. е. скорости процесса при постоянном потенциале, от скорости протока раствора (рис. 20, кривая 1). Если ограничить объем, который занимают взвешенные в растворе частицы, с помощью пористой перегородки, то оказывается, что скорость процесса электровосстановления нитробензол-*м*-сульфокислоты уже не будет зависеть от скорости протока (рис. 20, кривая 2). Электролизер для осуществления процесса восстановления в описываемом режиме представлен на рис. 21. Корпус электролизера 1 разделен пористой перегородкой 2, обеспечивающей свободное проникновение раствора и удерживание медных взвешенных частиц 3, образующих

катод. В верхней части переход в «псевдооживленное» состояние ограничивается пористой перегородкой 4.

По высоте электролизер разделяется диафрагмой 5 на катодное и анодное пространства. По обе стороны диафрагмы располагаются токоподвод к катоду 6 и платиновый анод 7. Подвод и отвод католита осуществляется соответственно через отверстия 8 и 9, анолита (1 M H₂SO₄) — 10 и 11.

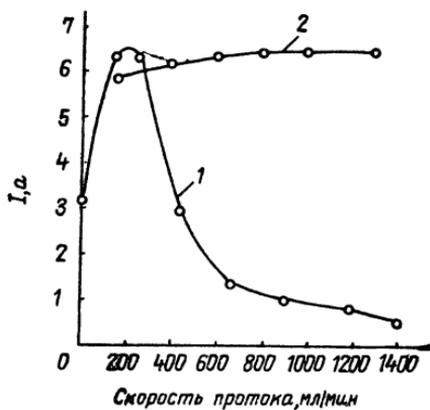


Рис. 20. Зависимость скорости процесса электровосстановления нитробензолом-*m*-сульфоукислоты от скорости протока электролита.

1 — восстановление в «псевдооживленном» режиме; 2 — восстановление в «полупсевдооживленном» режиме

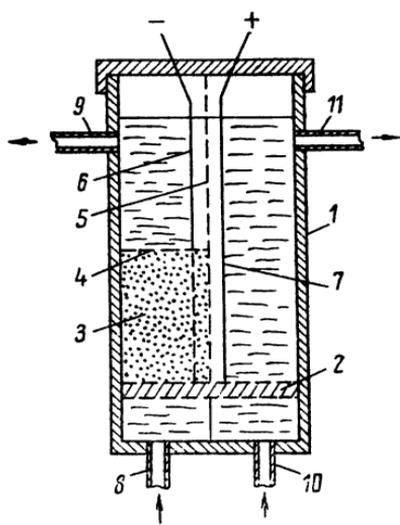
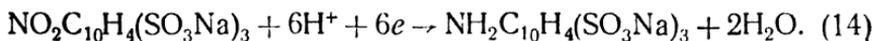


Рис. 21. Электролизер для проведения электровосстановления в «полупсевдооживленном» режиме: 1 — корпус электролизера; 2, 4 — пористые перегородки; 3 — частицы, образующие катод; 5 — пористая диафрагма; 6 — токоподвод к катоду; 7 — анод; 8, 9 — отверстия для подвода и отвода католита; 10, 11 — отверстия для подвода и отвода анолита

Электролизу при комнатной температуре подвергается 1 M раствор серной кислоты, содержащий 25,4 г/л нитробензол-*m*-сульфоукислоты. Обращается внимание на необходимость поддержания в процессе электролиза потенциала катода не выше $-0,8$ в (относительно насыщенного каломельного электрода).

Из других сульфаминокислот ароматического ряда электрохимическим методом были синтезированы 1-аминонафталин-3,6,8-трисульфоновая кислота [81]. Восстановлению на катоде подвергалась тринатриевая соль 1-нитронафталин-3,6,8-трисульфоновой кислоты, которая была растворена в 0,5 M растворе фосфата натрия.

На катоде происходит следующая реакция:



При катодной плотности тока 20 а/дм^2 и концентрации исходного нитросоединения $4,8 \text{ г/л}$ выход конечного продукта при температуре раствора 70° достигает 95% [81].

Конструкция электролизера, в котором происходило электровосстановление, схематично представлена в виде двух проекций на рис. 22. Ячейки электролизера скреплялись с помощью изолирующих концевых плит 1 и струбцин 2 в единую конструкцию. Между концевыми плитами 1 располагаются изолированные прямоугольные рамы 3, 4, 5, между которыми помещены две катионообменные мембраны 6. В центральном пространстве, образованном двумя мембранами, располагается катод 7, состоящий из четырех слоев медной сетки, соединенных друг с другом с помощью точечной сварки. Подвод тока к катоду осуществляется с помощью специальных контактов 8. Аноды из платинированного титана 9 располагаются в наружных электродных камерах. Через циркуляционные каналы 10, расположенные в рамах 3 и 5, осуществляются подача и отвод 1 М раствора серной кислоты, служащей анолитом. Католит поступает и отводится по каналам 11, находящимся в рамах 4, которые сообщаются с катодным пространством с помощью каналов 12. Электролизер установлен на специальных подставках 13. Отметим, что описываемая конструкция рекомендуется и для проведения других процессов электрохимического синтеза — получение адипонитрила, бензохинона.

Несомненный интерес представляют электрохимические методы при получении *о*-арсаниловой кислоты, относящейся к числу ценных медицинских препаратов.

Исходным продуктом при синтезе *о*-арсаниловой кислоты является *о*-нитрофениларсоновая кислота, которая получается в результате диазотирования *о*-нитроанилина. Диазотирование происходит при обработке *о*-нитроанилина нитритом натрия и арсенитом натрия в присутствии катализатора — сульфата меди [82]. При этом указывается на эффективность проведения реакции диазотирования с помощью электролиза. Отмечается, что при электрохимическом диазотировании процесс протекает в одну стадию, в отличие от химического диазотирования, и при низких температурах ($30\text{—}35^\circ$). Выход по току *о*-нитрофениларсоновой кислоты на платиновом аноде составляет $72,9\%$, а на графитовом — 69% . При этом продукт получается более высокого качества. Можно предположить, что роль электролиза при диазотировании заключается в создании у поверхности анода высоких концентраций азотной кислоты вследствие электропереноса ионов NO_2^- [48].

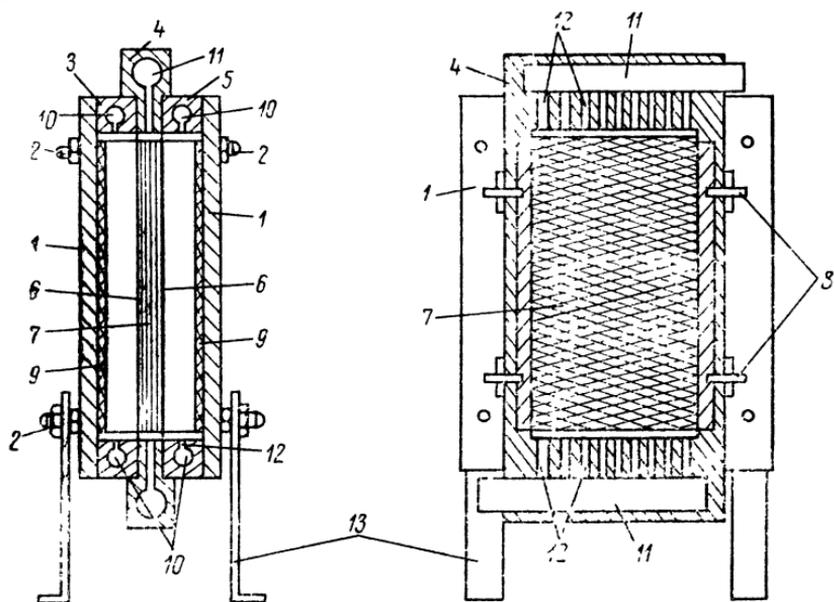
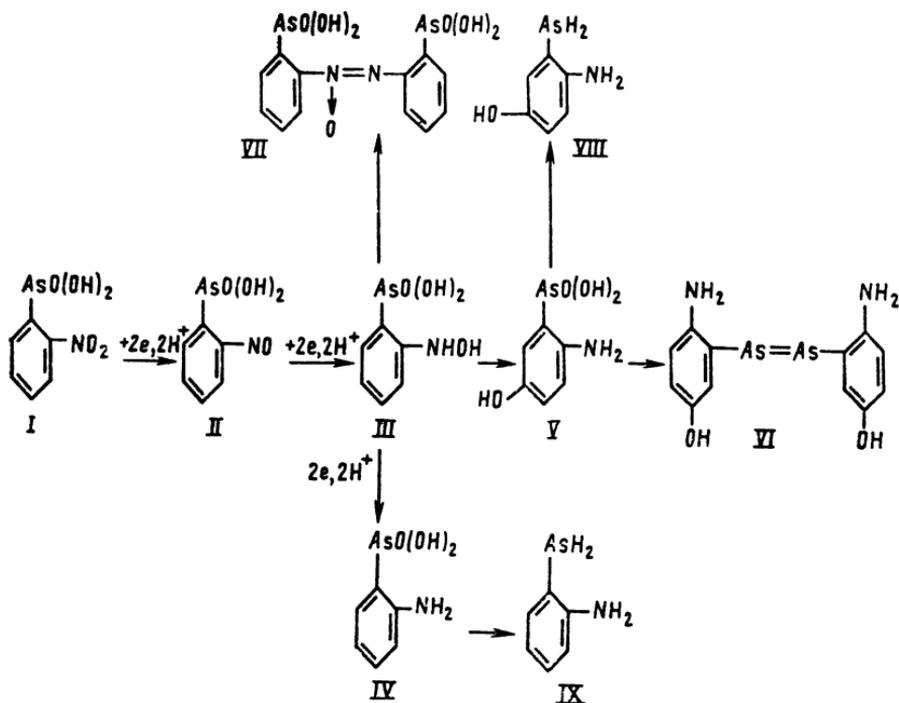


Рис. 22. Компактный электролизер для проведения процессов электрохимического синтеза:

1 — концевые плиты; 2 — трубины; 3, 4, 5 — изолированные рамы; 6 — катионообменные мембраны; 7 — катод; 8 — контакты для подвода тока к катоду; 9 — аноды; 10 — циркуляционные каналы для анолита; 11, 12 — циркуляционные каналы для католита; 13 — подставки

Описаны схема процесса образования *o*-арсаниловой кислоты [83] и оптимальные условия проведения этого процесса [83, 84]. *o*-Нитрофениларсоновая кислота (I), как и другие ароматические нитросоединения, восстанавливается через стадии образования *o*-нитрозофениларсоновой (II) и *o*-гидроксиламинофениларсоновой (III) кислот. Последнее соединение может реагировать по трем основным направлениям: восстанавливаться в *o*-арсаниловую кислоту (IV), перегруппировываться в *m*-окси-*o*-фениларсоновую кислоту (V), которая способна к дальнейшему восстановлению в *m,m'*-диокси-*o,o'*-диаминоарсенобензол (VI). Аналогично процессам, происходящим при восстановлении более простых ароматических нитросоединений, возможно превращение гидроксиламинопроизводного в соответствующее азооксисоединение (VII). Возможно восстановление *m*-окси-*o*-фениларсоновой кислоты в *m*-оксиаминоарсин (VIII).

Наконец, *o*-арсаниловая кислота при глубоком восстановлении может превращаться в аминоарсин (IX). Следовательно, схема процесса может быть представлена следующим образом



При всем многообразии возможных путей электровосстановления *o*-нитрофениларсоновой кислоты удается подобрать оптимальные условия, в которых выход *o*-арсаниловой кислоты достигает 96%. Процесс рекомендуется проводить в 1 М растворе NaCl, содержащем добавки FeSO₄, при температуре 60—65° [83]. Плотность тока на свинцовом катоде составляет 0,5 а/дм².

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия биологически активных природных соединений. Под ред. Преображенского Н. А. и Евстигнеевой Р. П. М., «Химия», 1970
2. Беликов В. М., Бабаян Т. Л. В сб. «Химические и физиологические проблемы создания и использования синтетической пищи». Рига, «Зинатне», 1972
3. Dunn M. S., Rockland L. B. «Adv. Protein. Chem.», 1947, 3, 295
4. Block R. J. «Chem. Rev.», 1946, 38, 501
5. Hillman G., Hillman A. «Z. physiol. Chem.», 1948, 283, 71
6. Франц. пат. 1237327 (1960)
7. Бабиевский К. К., Беликов В. М., Тихонова Н. А. Химия гетероциклических соединений. Сб. 1. Рига, 1967, с. 46
8. Абоскалова Н. И., Полянская А. С., Перекалин В. В. «Докл. АН СССР», 1967, 176, № 4, 829
9. Перекалин В. В., Тэмп А. А. Авт. свид. СССР № 209465; «Бюл. изобр.», 1968, № 5
10. Little D., Weisblat D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, 69, 2118; 1949, 71, 3079
11. Запорожец Э. В., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Беликов В. М. Авт. св. № 371222; «Бюл. изобр.», 1973, № 12

12. Запорожец Э. В., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Беликов В. М. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1972, 8, 1894
13. Запорожец Э. В., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Беликов В. М. «Электрохимия», 1972, 8, 1809
14. Запорожец Э. В., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Беликов В. М. «Электрохимия», 1973, 9, 72
15. Авруцкая И. А., Бабиевский К. К., Беликов В. М., Запорожец Э. В., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1973, 9, 1652
16. Запорожец Э. В., Авруцкая И. А., Бабиевский К. К., Беликов В. М., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1972, 8, 1243
17. Запорожец Э. В., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Беликов В. М. «электрохимия», 1973, 9, 270
18. Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Беликов В. М., Запорожец Э. В. «Электрохимия», 1973, 9, 1127
19. Авруцкая И. А., Бабиевский К. К., Беликов В. М., Запорожец Э. В., Филатова И. М., Фиошин М. Я. «Электрохимия», 1973, 9, 1363
20. Страдынь Я. Полярография органических нитросоединений Рига. Изд-во АН СССР, 1961
21. Miller E., Arnold A., Astle M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1948, 70, 3971
22. Беликов В. М., Белоконов Ю. Н. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1967, 1054
23. Беликов В. М., Майрановский С. Г., Корчемная Ц. Б., Гультай В. П. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1964, 440
24. Masui M., Sayo H., Nomura I. «Pharm. Bull. (Japan)», 1956, 4, 337
25. Masui M., Sayo H. «J. Pharm. Soc. Japan», 1958, 78, 703
26. Чурсина В. М., Литвин Е. Ф., Фрейдлин Л. Х. «Ж. аналит. хим.», 1966, 21, 365
27. Chodkowski J., Glovanoli-Jakubczak T. «Roczn. Chem.», 1970, 44, 201
28. Рейхман Г. О., Страдынь Я. П., Гавар Р. А., Гиллер С. А. «Ж. общ. химии», 1971, 41, 906
29. Seagers W. G., Elving P. I. «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, 73, 947
30. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1961, 2239
31. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М., «Наука», 1966
32. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии М., «Мир». 1965, с. 168
33. Berndt A. «Angew. Chem.», 1967, 79, 240
34. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Кравис И. Я. «Электрохимия», 1972, 8, 784
35. Майрановский С. Г., Петросян В. А., Словецкий В. И., Файнзильберг А. А. «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1969, 2390
36. Китаев Ю. П., Троепольская Е. В. В кн. «Прогресс электрохимии органических соединений». Т. 1. М., «Наука», 1969, с. 41
37. Перрин Ч. Л. В кн. «Новые проблемы физической органической химии». М., «Мир», 1969, с. 95
38. Chung-gi Shin, Masaki M., Ohta M. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1970, 43, 3219
39. Ghichtel H. «Chem. Ber.», 1970, 103, 2411
40. Lund H. «Acta chem. scand.», 1959, 13, 249
41. Lund H. «Acta chem. scand.», 1964, 18, 563
42. Неницеску К. Д. Органическая химия. Том. 1. М., ИЛ, 1963
43. Агладзе Р. И., Карчава Д. Е., Кварацхелия Р. К. «Сообщ. АН ГрузССР», 1968, 52, 75

44. Фрейдлин Л. Х., Литвин Е. Ф., Чурсина В. М. «Докл. АН СССР, сер. хим.», 1964, 155, 1144
45. Перекалин В. В., Сопова А. С. Непредельные нитросоединения. М.—Л., «Химия», 1966, с. 214
46. Фрейдлин Л. Х., Литвин Е. Ф., Чурсина В. М. «Кинетика и катализ», 1966, 7, 2039
47. Майрановский С. Г. «Успехи химии», 1964, 33, 78
48. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л., «Химия», 1968
49. Ерусалимчик И. Г. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., 1960
50. Прейс К., Сабо К., Райчева С., Багоцкая И. А. «Электрохимия», 1966, 2, 1209
51. Бабиевский К. К., Беликов В. М., Запорожец Э. В. «Ж. орг. хим.», 1973, 9, 1063
52. Японск. пат. № 1867 (1958)
53. Rapson H., Bird A. «J. Appl. Chem.», 1963, 13, 233
54. Японск. пат. № 2473 (1958)
55. Японск. пат. № 2022 (1962)
56. Японск. пат. № 3712 (1962)
57. Мапоушек «Z. Chem.», 1971, 11, 18—19
58. Jain P., Karoor R. «J. Polarogr. Soc.», 1968, 14, № 4, 145—146
59. Jain P., Karoor R. «J. Polarogr. Soc.», 1968, 14, № 4, 145—146
60. Jain P., Karoor R. «J. Polarogr. Soc.», 1968, 14, № 3, 101—103
61. Dennis S., Powell A., Astle M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, 71, 1494
62. Person M. «Bull. Soc. chim. France», 1966, 1832
63. Страдынь Я. П., Кравис И. Я. В сб. «Электрохимические процессы с участием органических веществ». М., «Наука», 1970, с. 81
64. Le Guyader M., Peltier D. «C. r. Acad. sci.», 1961, 253, 2544
65. Le Guyader M. «Bull. Soc. chim. France», 1966, 1848
66. Tallec A., Pascal P. «C. r. Acad. sci.», 1966, 263, 722
67. Agarwall H., Bhargawa M. «Indian J. Chem.», 1971, 9, 1379
68. Guula P. «Koloriszt. ért.», 1968, 10, 182—190
69. Фиошин М. Я., Авруцкая И. А., Царькова Т. Г., Быстрикова Э. Ф. Авт. свид. СССР, № 311903 (1971); «Бюл. изобр.» 1971, № 25
70. Скорнякова Т. Н. Дисс. канд. хим. наук. М., 1967
71. Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н. «Ж. прикл. химии», 1963, 36, 1521
72. Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н. «Ж. прикл. химии», 1963, 36, 1772
73. Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н. «Ж. физ. химии», 1965, 39, 195
74. Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н. «Ж. физ. химии», 1965, 39, 982
75. Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н. «Изв. высш. учебн. заведений, химия и хим. технол.», 1965, 8, 641
76. Хомутов Н. Е., Скорнякова Т. Н., Полуянова И. О. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1965, 58, 17
77. Семенихин А. М., Горбачев С. В. «Ж. физ. химии», 1965, 39, 2769
78. Горбачев С. В., Семенихин А. М. «Ж. физ. химии», 1965, 39, 3101
79. Англ. пат. № 1239983 (1971)
80. Англ. пат. № 1078704 (1967)
81. Англ. пат. № 1268182 (1972)
82. Jasukouchi K., Muttou H., Iwanaga A., Maeda T. «Denki kagaku», 1968, 36, 54
83. Maeda T. «Denki kagaku», 1967, 35, 890

СОДЕРЖАНИЕ

Ю. Г. Чирков, Ю. А. Чизмаджев

Механизм генерации тока в гидрофобизированных электродах	
1. Изолированный гидрофобизированный электрод	6
1.1. Капиллярное равновесие в гидрофобизированных электродах	6
1.2. Эффективная электропроводность гидрофобизированных электродов	19
1.3. Отличие гидрофобизированных электродов от гидрофильных	27
1.4. Электрохимическая активность гидрофобизированных электродов	35
Литература	44

С. И. Жданов, Ю. М. Поваров

Химические источники тока с электролитами на основе органических растворителей

Введение	46
1. Общая характеристика источников тока с органическими растворителями	48
2. Органические растворители для источников тока	56
3. Физико-химические свойства растворов электролитов в органических растворителях	62
3.1. Растворимость солей в органических растворителях	62
3.2. Электропроводность растворов электролитов в органических растворителях	65
3.3. Диффузия, вязкость и числа переноса ионов в растворах электролитов	72
4. Электроды в органических растворителях	73
4.1. Ряд напряжений металлов в органических растворителях	73
4.2. Электроды сравнения в органических растворителях	77
5. Аноды химических источников тока с органическими растворителями	84
5.1. Литиевый электрод	84
5.2. Другие электроды	99
6. Катоды для химических источников тока с органическими растворителями	101
6.1. Хлориды металлов	101
6.2. Фториды металлов	108
6.3. Сульфиды металлов	114
6.4. Серный электрод	117
6.5. Катоды из других веществ	121
6.6. Растворимость катодных активных масс (солей) в органических электролитах	122
7. Разработка и испытания химических источников тока с органическими растворителями	125
7.1. Типы разрабатываемых элементов и конструкция химических источников тока с высокой удельной энергией	125
7.2. Разрядные характеристики	127
7.2.1. Система Li—NiF ₂	127
7.2.2. Система Li—CuS	130
7.2.3. Система Li—AgCl	132
7.2.4. Система Li—CuF ₂	135
7.2.5. Система Li—CuCl ₂	138
7.2.6. Система Li—CuCl	141
7.2.7. Система Li—органический деполяризатор	142
7.2.8. Другие системы	144
Литература	147

Анодное поведение металлов при электрохимической размерной обработке

Закономерности анодного растворения металлов и сплавов в растворах различного состава при высоких плотностях тока	156
1. Железо, никель, сплавы на их основе, кобальт	156
2. Алюминий, магний, бериллий	172
3. Хром, молибден, вольфрам	174
4. Титан и сплавы на его основе, цирконий	178
5. Ниобий и сплавы на его основе, тантал, ванадий	181
6. Медь, свинец, кадмий, цинк	183
Литература	184

К. М. Тютин, Н. Т. Кудрявцев

Электролитическое осаждение сплавов олова с другими металлами

1. Сплав олово—свинец	189
2. Сплав олово—кадмий	194
3. Сплав олово—никель	205
4. Сплав олово—висмут	208
5. Сплав олово—цинк	213
6. Сплав медь—олово (бронза)	216
7. Сплав олово—кобальт	221
8. Сплав олово—сурьма	221
9. Сплав олово—железо	223
10. Сплав серебро—олово	224
Литература	225

И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин

Электрохимические методы получения аминокислот

1. Получение аминокислот из эфиров нитрокарбоновых кислот	229
1.1. Полярнографическое поведение и электровосстановление эфиров α -нитрокарбоновых кислот при контролируемом потенциале на ртутном катоде	230
1.2. Электровосстановление на твердых электродах	241
1.3. Условия электросинтеза аминокислот	247
1.3.1. Влияние pH среды	248
1.3.2. Влияние природы и концентрации растворителя	248
1.3.3. Влияние количества пропущенного электричества	250
1.3.4. Влияние плотности тока	252
1.3.5. Влияние концентрации исходного нитросоединения	253
1.3.6. Влияние материала электрода	254
2. Другие методы электросинтеза аминокислот	256
3. Получение аминопроизводных ароматических кислот	258
3.1. Полярнографическое поведение и электровосстановление при контролируемом потенциале нитропроизводных ароматических кислот	258
3.2. Условия электросинтеза аминопроизводных ароматических кислот	262
Литература	267

Ю. Г. Чирков, Ю. А. Чизмаджев. Механизм генерации тока в гидрофобизированных электродах. «Электрохимия» (Итоги науки и техники), 1973, 9, с. 5—45, библиография 39. Характеризуется механизм действия гидрофобизированного электрода в топливном элементе. Освещены попытки теоретического описания этого механизма. Изложена методика расчета эффективной электропроводности моделей пористых сред.

УДК 621.352

С. И. Жданов, Ю. М. Поваров. Химические источники тока с электролитами на основе органических растворителей. «Электрохимия» (Итоги науки и техники), 1973, 9, с. 46—153, библиография 247.

Дана общая характеристика источников тока с органическими растворителями. Рассмотрены физико-химические свойства растворов электролитов в органических растворителях. Описаны разработка и испытания химических источников тока, типы разрабатываемых элементов и конструкция химических источников тока с высокой удельной энергией.

УДК 620.193 013:669

А. Д. Давыдов, В. Д. Кащеев. Анодное поведение металлов при электрохимической размерной обработке. «Электрохимия» (Итоги науки и техники), 1973, 9, с. 154—187, библиография 106.

Отражены закономерности анодного растворения металлов и сплавов в растворах различного состава при высоких плотностях тока.

УДК 621 357.7:669.65

К. М. Тюгина, Н. Т. Кудряцев. Электролитическое осаждение сплавов олова с другими металлами. «Электрохимия» (Итоги науки и техники), 1973, 9, с. 188—227, библиография 83.

Приводятся условия получения ~20 электролитических покрытий сплавами олова и другими металлами. Отмечается связь химического состава и физико-химических свойств покрытия.

УДК 621.351.3:661.717 2

И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин. Электрохимические методы получения аминокислот. «Электрохимия» (Итоги науки и техники), 1973, 9, с. 228—269, библиография 83.

Рассматриваются электрохимические методы синтеза аминокислот. Основное внимание уделено получению аминокислот из эфиров нитрокарбоновых кислот. Описано также электровосстановление нитропроизводных ароматических карбоновых кислот и сульфокислот с целью получения соответствующих аминокислотных производных.

Опечатка к ИНТ, серия «Электрохимия». Том 9

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
27	1 снизу	будет определяться	будет определяться не радиусом поры, а лишь степенью гидрофобности ее ст-

Технический редактор Г. И. Репкина

Т-00875 от 31/1-1974 г.

Формат бумаги 60×90¹/₁₆

Тираж 1200 экз.

Печ. л. 17,0

Уч.-изд. л. 16,56

Цена 1 р. 82 к.

Заказ 5232

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ, Люберцы, Октябрьский пр., 403