

3. Smirnov M.V., Ryzhik D.A. and Kazantser G.N. // *Electrokhimiya*. – 1965. – Vol.1. – P.59.
4. White S.H. and Twardoch U.M. // *J. Appl. Electrochem.* – 1987. – Vol.17. – P.225.
5. Senderoff S. et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 1967. – Vol.114. – P.586.
6. Mellors G.W. and Senderoff S. / *Can. Patent.* – 1964. – Vol.688. – № 546.
7. McCawley F. X., Wyche C. and Schlain D. / *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – Vol.116. – P.1022.
8. Koyama K., Hashimoto Y., Omori S., Terawaki K. // *Trans. Jpn. Inst. Met.* – 1984. – Vol.25. – P.265.
9. Koyama K., Hashimoto Y., Omori S., Terawaki K. // *Trans. Jpn. Inst. Met.* – 1985. – Vol.26. – P.198.
10. Koyama K., Hashimoto Y. / *New Materials and Metallurgy Japan.* – 1986. – Vol.50. – P.303.
11. Koyama K., Hashimoto Y. / *New Materials and J. Less-Common Met.* – 1987. – Vol.134. – P.141.
12. Baruboshkin A.N., Shunailov A.F., Martynov V.A., Martemyonova Z.S. // *Trans. Inst. Electrokhim. Ural. Filial Akad. Nauk SSSR.* – 1970.. – Vol.51.
13. MchManis G.E., Fletcher A.N., Bliss D.E., Miles M.H. // *Appl J. Electrochem.* – 1986. – Vol.16. – P.229.
14. MchManis G.E., Fletcher A.N., Bliss D.E., Miles M.H. // *Appl J. Electrochem.* – 1986. – Vol.16. – P.920.
15. Phani K.L.N. // *Ph. D. thesis: Indian Institute of Technology, Madras, 1988.*

Надійшла до редакції 5.06.2011

УДК 544.018.4

Л.В. ШЕВЧЕНКО¹, Л.Е. БАЙДИЧ², Л.О. ЯРИШКІНА³, Н.Ф. ТОВМАШ³, Л.Д. ТАРАСОВА³

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ЧИСТИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ ТА ПОДВІЙНОШАРОВИХ КОНДЕНСАТОРІВ

¹Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

²Хмельницький національний університет

³Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна

Описані способи отримання фторкомплексних солей та електролітів складу $\text{Me}(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{PF}_6$ – карбонатні ефіри для літєвих джерел струму та подвійношарових конденсаторів. Досліджено деякі експлуатаційні характеристики двошарових конденсаторів(ПШК).

Вступ

У зв'язку з розвитком інформаційних технологій, виробництва енергії, медицини, сервісу та транспорту зростає зацікавлення високо енергоємними перетворювачами та накопичувачами енергії. Одним з вузьких місць розвитку цього напрямку промисловості є розробка технологій синтезу компонентів електролітів високої якості. Необхідно зауважити, що зазначені процеси синтезу мають достатньо складні технологічні операції для впровадження на вітчизняних промислових підприємствах. Головними вимогами до органічних електролітів хімічних джерел живлення є – висока електропровідність, електрохімічна стійкість, здатність до циклування, відсутність вологи та інших електрохімічно активних домішок на рівні 10–20 ppm. Такі електроліти використовують також в сучасних рідинних конденсаторах з високою питомою ємністю та накопичувачах енергії. Традиційно електроліти для пристроїв такого типу одержують розчиненням фторокомплексних солей лужних металів або солей з великим однозарядним катіоном і аніоном в апротонних розчинниках[1–2]. В якості альтернативи ми розглянули можливість створен-

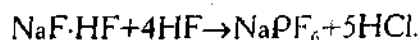
ня вищезазначених електролітів, використовуючи розчини гексафторофосфатів лужних металів для реакцій обміну в апротонному середовищі.

В методі використана реакція обміну між гексафторофосфатами натрію та калію з літій тетрафтороборатом в апротонному середовищі. При цьому, в якості вихідних компонентів, використовуються фторокомплекси, термічна стійкість яких значно більша в порівнянні з LiPF_6 [3–6], що набагато спрощує процес розроблення електролітів.

Експериментальна частина

Електроліти для подвійношарових конденсаторів

Для електролітів нами синтезовані калій та натрій гексафторофосфати. Синтез калій гексафторофосфату (KPF_6) проводили за методикою [7] з калію метафосфату й безводного гідрогену фториду (HF). Для синтезу натрію гексафторофосфату (NaPF_6), нами використовувалась реакція натрію біфториду ($\text{NaF} \cdot \text{HF}$) з пентахлоридом фосфору (PCl_5) в середовищі фториду водню:



При цьому HF виступав не лише як середовище, а і як реагент [8]. Вміст основної речовини у готовому продукті складав біля 99,6%, а залишок фториду водню досягав 0,10%. Використання цього продукту з високим вмістом фториду водню не спричиняє деградацію карбонатних розчинників, зокрема пропіленкарбонату (ПК), який використовували для електролізу. Одержаний розчин додатково фільтрувався. Для порівняння якості розробленого електроліту також отримано електроліт за класичним способом [9].

Електроліти для літійових джерел струму

Електроліт отримано з використанням реакції подвійного обміну між розчином NaPF_6 в ПК, одержаного за методом [9], та розчину літію тетрафтороборату (LiBF_4) в диметилкарбонаті (ДМК). Літій тетрафтороборат (LiBF_4) отримано нейтралізацією тетрафторборної кислоти літій карбонатом [10]. Перед використанням LiBF_4 додатково очищали шляхом перекристалізації зразка з рідкого безводного гідроген фториду. Операції виконані у фторопластовій апаратурі.

Розчинники

Пропіленкарбонат (ПК) кип'ятили з кальцій оксидом, декантували та очищали вакуумною дистиляцією, відкидаючи перші 10% відгону. (Вміст води за Фішером не більше 0,005%). Диметилкарбонат (ДМК) MERCK, Німеччина з вмістом основної речовини 99,9%, густина 1,07 г/см³, вміст води 0,01%, був використаний без додаткового очищення.

Результати дослідження та їх обговорення

З використанням одержаного електроліту були зібрані елементи живлення R2325 з катодними масами на основі MnO_2 та $(\text{CF}_3)_n$. Результати їх експлуатації надані в роботі [11]. В межах звичайних похибок вимірювань елементи мають характеристики, які не відрізняються від серійних виробів, що свідчить про достатню високу працездатність електроліту.

Нами також було здійснено дослідження основних експлуатаційних характеристик подвійношарових конденсаторів (ПШК) з вуглецевими електродами у вигляді тканини з питомою поверхнею $\approx 2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Між шарами вуглецевої тканини прокладено сепаратор з нетканого поліпропілену. Усі електродні матеріали просочені електролітом і закатані в типорозмір R2325. Типові зарядно-розрядні криві ПШК вивчені у роботі [12]. Важливим показником працездатності готових виробів є їх саморозряд, який можна характеризувати спостереженнями зміни напруги в часі або за допомогою струмів витоку. На рис. 1 зображені криві зміни напруги розімкнутого ланцюга від часу для подвійношарових конденсаторів з електролітами, отриманими класичним (крива 1) і запропонованим нами (крива 2) способами. Різниця між положеннями кривих знаходиться в межах похибок

експерименту, найбільш різкий спад напруги спостерігається в перші години після зарядки. Через 100 год зміна напруги складала градієнт зміни $U_{\text{роб}} \sim 0,01 \text{ В/год}$; через 200 год $\sim 0,5 \text{ В}$ (середній градієнт $\sim 0,0025 \text{ В/год}$); через ще 100 год середній градієнт зміни $U_{\text{роб}} \sim 0,0025 \text{ В/год}$; через 500 год робоча напруга на ПШК повільно, залишаючись практично незмінною. Таким чином, час утримання заряду при напрузі 1,5 В складає кілька десятків годин. Напруга 2,5–1,0 В – орієнтовно біля половини задовольняє більшість споживачів.

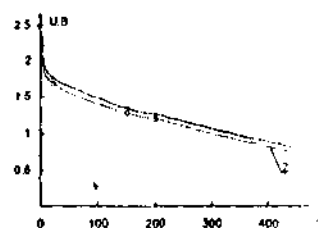


Рис. 1. Залежність спаду напруги від часу для ПШК (маса – 1,55 г) електроліт ск (0,6 моль/кг-ПК): $U_{\text{заряд}} = 2,5 \text{ В}$; $U_{\text{роб}} = 1,5 \text{ В}$ (600 год): 1 – електроліт, одержаний класичним способом; 2 – електроліт, одержаний за патентом [12].

Також вивчена залежність напруги ПШК від експлуатаційної температури. Можна зробити висновок, що в досліджуваному інтервалі є достатньо стабільною, так при температурі -20°C ємність становить 82% (1) і 74% (2) від ємності при кімнатній температурі, при чому найкращим показником експлуатації в широкому діапазоні температур. Величина досліджуваного інтервалу температур, що складає 70°C , дозволяє рекомендувати електролітну систему для використання в ПШК від -20°C до 50°C .

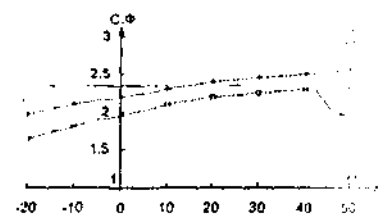


Рис. 2. Залежність ємності ПШК від температури на основі NaPF_6 -ПК (0,6 моль/кг-ПК): 1 – електроліт, одержаний класичним способом; 2 – електроліт, одержаний за патентом [12].

Висновки

Розроблені способи одержання електроліту для використання реакції обміну для літійових джерел струму можливо адаптувати до різних технологій, в яких вихідними матеріалами є стійкі фторокомплексні солі, що мають нейтральні за відношенням до органічних розчинників та літійового аноду. Одержаний за

бом електроліт виявляє високу стабільність при пробуванні у реальних елементах з катодами на основі MnO_2 та $(CF_3)_n$. В останньому випадку елементів R2325 одержана ємність 220 мА/г.

Запропонований спосіб виготовлення електроліту для ПШК відрізняється від традиційних тим, що дає змогу отримати електроліт за низькою собівартістю. Це дає можливість створення промислової технології отримання електролітів, яка не обтяжена багатьма технологічними операціями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Investigation of structural and interfacial characteristics of electrode materials for lithium batteries / M. Arrabito, N. Mazzzi, S. Panero, P. Reale // J. Power Sources. – 2001. № 94. – P.225-229.
2. Supercapacitors: Old Problems and new Trends / Min Y., Strizhakova N., Izotov V., Mironova A., Kozachkov Danilin V., Podmogilny S. // NATO – CARWC, "Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems". – Argonne National Laboratory. – 2003. – P.18.
3. Kana'an A.S., Kanamuel J.M. The thermal decomposition of lithium tetrafluoroborate. Equilibrium decomposition pressure and enthalpy of formation // High Temp. Science. – 1972. – Vol.11. – P.23-29.
4. Thermodynamics of processes of transformation in the $LiF-BF_3$ / V.N. Plakhotnyk, A.A. Evtukh, K.S. Chelchik, Y.V. Rossikhin // Proceedings of First International Workshop. – Novosibirsk. – 2003. – P.195.
5. Ehler T.C., Hsia M.-M. Thermal decomposition of alkali metal hexafluorophosphates // J. Chem. Eng. Data. – 1972. – Vol.17. – № 1. – P.17-21.
6. Плахотник В.Н., Тульчинский В.Б. О термодинамике тетрафторобората лития // Журн. неорганич. химии. – 1980. – Т.25. – В.2. – С.346-349.
7. А.с. 1150881 СССР. МКИ5 С 01 25/455. Способ получения гексафторофосфата калия / В.Н. Плахотник, Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, Н.Н. Шамахова (СССР). – № 3663772/23-26; Заявлено 21.11.1983; Опубл. 15.12.84. Бюл. № 5. – 6 с.
8. Майфат М.П. Получение и исследование гексафтороарсенатов и гексафторофосфатов щелочных металлов: Автореф. дис. к-та хим. наук: 02.00.01 / ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР. – М., 1980. – 21 с.
9. Патент № 67464 А Україна, СОІВ25/455. Спосіб отримання електроліту для суперконденсатору. Плахотник В.М., Байдиц А.Е., Ковтун Ю.В., № 2003108954; Заяв. 3.10.2003; Опубл. 15.06.2004; Бюл. № 6. – 2 с.
10. А.с. 1422573 СССР. МКИ2 С01 В 35/12. С01 Д 15/00. Способ получения тетрафторобората лития / В.Н. Плахотник, Ю.В. Ковтун, Н.Н. Никишова (СССР). – № 4097150; Заявл. 13.05.86; Опубл. 8.05.88. – 2 с.
11. Получение электролитов на основе $LiPF_6$ и карбонатных эфиров с использованием реакций двойного обмена / Плахотник В.Н., Тарасова Л.Д., Присяжный В.Д., Чернухин С.Н., Теслюк Е.О. // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т.7. – № 1. – С.17-20.
12. Електрохімічні характеристики іоністорів з електролітами складу $NaPF_6$ – пропілен карбонат / В.М. Плахотник, А.Е. Байдиц, Ю.В. Ковтун, Л.Д. Тарасова // Вісник Львівського ун-ту. Сер. Хімія. – 2002. – Вип.42. – Част.1. – С.156-158.

Надійшла до редакції 4.06.2011

1620.197.3

О.С. ШЕПЕЛЕНКО¹, В.Г. ШТАМБУРГ², В.Б. ДІСТАНОВ¹, Б.В. УСПЕНСЬКИЙ¹,
В.В. ШТАМБУРГ², К.А. БУДЬОННА¹, С.А. ЛЕЩЕНКО¹

ПОДАНДИ ЯК ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Запропоновано використання подандів – відкритоланцюгових аналогів краун-ефірів – як високоефективних інгібіторів корозії конструкційних матеріалів: сплавів алюмінію, заліза (сталі), міді у водних розчинах. Квантово-хімічними розрахунками показано вплив природи та кількості гетероатомів, довжини бічних радикалів на захисну здатність таких сполук.

Одним з найпоширеніших методів захисту металів, зокрема, багатеелектродних замкнених електроджувальних систем, є інгібування робочого електродного потенціалу. Постійно зростаючі вимоги до екологічної безпеки та економічності при експлуатації

такого обладнання стимулюють постійний пошук більш ефективних та менш токсичних інгібіторів. Серед інгібіторів корозії значне місце посідають