

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.41>

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ПОРИСТЫХ СЛОЯХ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И АМИНОАЦЕТАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ НА ВОЛОКНАХ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ

Научная статья

Кобрин М.Р.^{1,*}, Фридман А.Я.², Цивадзе А.Ю.³, Титова В.Н.⁴, Явич А.А.⁵^{1, 2, 3, 4, 5} Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (kobrin92[at]ya.ru)

Аннотация

Синтезированы две линейки твердых электролитов, которые состоят из донорного растворителя в виде пористого слоя из глицинатных производных ПВХ, привитых к микрочастицам аэросила и к волокнам целлюлозной ткани, и растворенных в нем аквакомплексов сульфата натрия в первом случае и сульфата калия во втором. Сорбционный объем растворителя и растворимость сульфата натрия и калия возрастают с увеличением массовой доли аэросила. Для каждого растворителя содержание сульфата калия оказалось больше, чем сульфата натрия. Исследована зависимость тока от напряжения в цепи Pt (+) – раствор K₂SO₄ – мостик из твердого электролита – раствор K₂SO₄ Pt (-) и внутреннее сопротивление исследуемых растворов. Длина мостика 20 см, ширина 10 см. В исследуемых областях напряжений (до 25 В) получившиеся электролиты – линейные ионные проводники. Показано, что лимитирующей стадией движения зарядов в цепи является их перенос через электролит. Для каждого растворителя с сульфатом калия напряжение начала движения ионов оказалось ниже, а скорость движения ионов выше, чем у электролитов с сульфатом натрия.

Ключевые слова: Аэросил, слой, целлюлозная ткань, твердые электролиты, сорбция, ионная проводимость, сульфат натрия, сульфат калия.

SOLID ELECTROLYTES OF POTASSIUM AND SODIUM SULFATE SOLVATOCOMPLEXES IN POROUS LAYERS OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE AND AMINOACETATE DERIVATIVES OF PVC ON CELLULOSE FABRIC FIBERS

Research article

Kobrin M.R.^{1,*}, Fridman A.Y.², Tsivadze A.Y.³, Titova V.N.⁴, Yavich A.A.⁵^{1, 2, 3, 4, 5} The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (kobrin92[at]ya.ru)

Abstract

Two lines of solid electrolytes were synthesized which consist of a donor solvent in the form of a porous layer of glycinate PVC derivatives grafted to aerosil microparticles and to cellulose fabric fibers, and aqua complexes of sodium sulfate dissolved in it in the first case and potassium sulfate in the second. The solvent sorption amount and solubility of sodium and potassium sulfate increase with increasing mass fraction of aerosil. For each solvent, the content of potassium sulfate was found to be greater than that of sodium sulfate. The dependence of current on the voltage in the circuit Pt (+) - K₂SO₄ solution - solid electrolyte bridge - K₂SO₄ Pt (-) solution and the internal resistance of the studied solutions were studied. The length of the bridge is 20 cm, the width is 10 cm. In the investigated voltage ranges (up to 25 V) the resulting electrolytes are linear ionic conductors. It was found that the limiting step of charge movement in the circuit is their transfer through the electrolyte. For each solvent with potassium sulfate, the voltage of the beginning of ion motion was found to be lower and the speed of ion motion higher than that of the electrolytes with sodium sulfate.

Keywords: Aerosil, layer, cellulose tissue, solid electrolytes, sorption, ionic conductivity, sodium sulfate, potassium sulfate.

Введение

Сформированные на волокнах целлюлозной ткани пористые слои из микрочастиц аморфного диоксида кремния, к развитой поверхности которых привиты аминоацетатные производные ПВХ, и сульфата натрия, сорбированного из водного раствора, представляют собой твердые электролиты [1], [2]. Их электропроводность и поляризуемость зависят от состава раствора и растворителя и возрастают пропорционально массовой доле оксида кремния в растворителе и содержанию соли [2]. Аналогом Na₂SO₄ является K₂SO₄. В этом аспекте представлял интерес проследить влияние природы катиона на электропроводность твердых растворов 2:1 электролитов в донорном растворителе [2]. Интересующие нас данные в литературе отсутствуют.

Цель исследования - синтезировать и измерить электропроводность твердых электролитов сульфатов калия и сульфата натрия, сорбированных из водных растворов, в растворителе с разным содержанием аэросила.

Материалы и методы исследования

Материалы и реактивы: тетрагидрофуран, бензиловый спирт «ч», глицин «ч», гидроокись калия «хч», натрий серноокислой безводный «чда», калий серноокислый, смола ПВХ, марка SG-7, содержание ПВХ 88% пластификатор –

эфире терефталевой кислоты – около 10 %, хлопковая марля, медицинская, отмытая в ТГФ, содержание целлюлозы 97,0-97,5%, плотность 1,45 г/см³, аморфный оксид кремния (аэросил марки А300).

Были приготовлены: 3,33 моль/л раствор глицината калия, 1,5 моль/л сернокислого натрия и 0,6 моль/л сернокислого калия.

Методы исследования - химический анализ, измерение сопротивления (мультиметр Robiton Master DMM-850, погрешность измерения $\pm 0,8\%$), вольт-амперометрия по методике [1], [2], погрешность измерения тока при заданном напряжении 0.5 мкА.

Основные результаты

По методике [2] были синтезированы три растворителя ГАІ, ГАІІ и ГАІІІ: масса слоя на волокнах ткани и массовая доля оксида кремния в слое указаны в [2].

Электролиты синтезированы по методике [1], [2] путем выдержки образцов в растворах 1,5 моль/л сульфата натрия или 0,6 моль/л сульфата калия, с последующим удалением окклюзированной жидкости с помощью фильтровальной бумаги, сушкой до постоянной массы при 110-115°C и выдержкой на воздухе со 100 % влажностью. Электролиты сульфата натрия обозначены как ГАІН, ГАІІН и ГАІІІН, а сульфата калия - как ГАІК, ГАІІК и ГАІІІК. Содержание сульфатов ($C_{\text{сул}}$) и воды ($C_{\text{ақ}}$) в ГАІК – 3.11 и 2.04 ммоль/г, в ГАІІК – 5.22 и 3.90 ммоль/г, а в ГАІІІК – 6.84 и 5.85 ммоль/г. Соответствующие показатели для электролитов с сульфатом натрия приведены в [2].

Во всех случаях $C_{\text{сул}}$ и $C_{\text{ақ}}$ возрастает с увеличением массовой доли оксида кремния. Для каждого растворителя содержание сульфата натрия меньше, чем сульфата калия.

Измерение электропроводности электролитов, как электрохимических мостиков проводили по методике [2]. Была сформирована электрохимическая ячейка из двух стаканов с 1.5 М раствором сульфата натрия или с 0.6 М раствором сульфата калия с платиновыми электродами, соединенными с источником постоянного тока и мостиком из твердого электролита (длина 20 см, ширина 10 см), концы которого опущены в растворы на 0.3 см. Задавали напряжение U и измеряли ток J в цепи. Зависимости J от U приведены на рисунке 1. Предварительно были измерены внутренние сопротивления растворов между электродом и концом мостиков. Сопротивление раствора сульфата натрия 2,9 кОм, а раствора сульфата калия 3.6 кОм. Сопротивление мостиков ГАІН - 5 кОм, ГАІК – 9 кОм, ГАІІН – 9.8 кОм, ГАІІК – 12 кОм, ГАІІІН – 10.6 кОм, а ГАІІІК – 15 кОм.

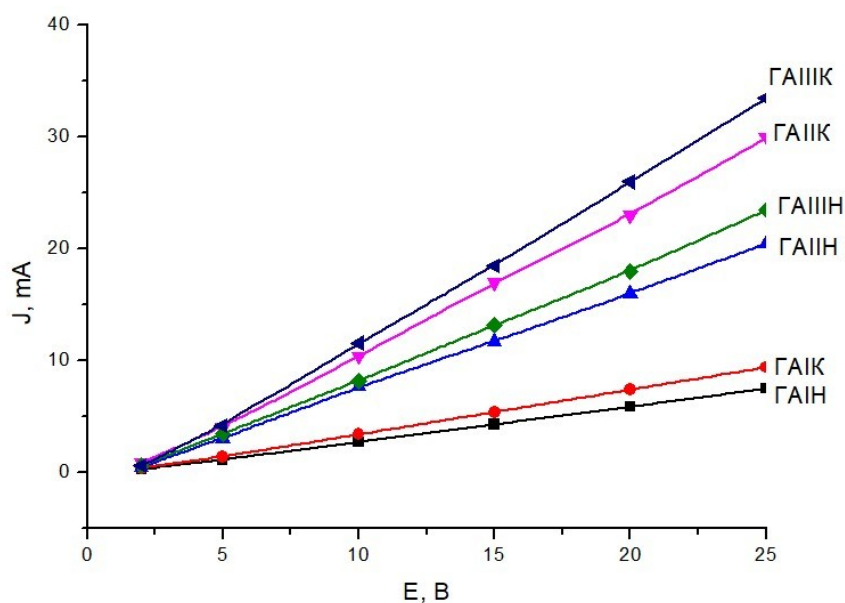


Рисунок 1 - Электропроводность полученных электролитов.

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.41.1>

В изученном диапазоне напряжений (до 25 В) величины J/U практически зависят от U , это означает, что электролиты как электрохимические мостики ведут себя как линейные проводники. Поскольку внутреннее сопротивление растворов меньше, чем у электролитов, то лимитирующей стадией движения зарядов в цепи является их перенос через электролит. В таком случае величина тока в цепи соответствует скорости переноса зарядов через электролит и равна $V_{\text{пер}} = J/F$, где F – число Фарадея. Установлено, что зависимость V от U отвечает уравнению $V = k_{\text{ск}}(U - U_0)$, где U_0 – напряжение, при котором начинается перенос зарядов в электролите, $k_{\text{ск}}$ – константа скорости переноса зарядов. Их значения приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Напряжение начала движения зарядов в цепи и константа скорости переноса заряда в твердом электролите

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.124.41.2>

Электролит	U_0 , В	$K_{ck} * 10^6$, г-эКВ/В*сек
ГАИН	0,12	1,86
ГАПН	0,21	2,90
ГАШН	0,28	3,83
ГАИК	0,1	3,94
ГАПК	0,2	8,08
ГАШК	0,22	12,4

Видно, что для каждого растворителя напряжение начала движения зарядов в цепи меньше у сульфата калия, а константа скорости переноса заряда в электролите с сульфатом калия выше, чем с сульфатом натрия. С увеличением доли оксида кремния одновременно возрастают как U_0 , так и K_{ck} .

Заключение

Влияние природы катиона щелочного металла на состав и электропроводность электролитов можно объяснить следующим образом. В стенках пор производных ПВХ имеются $>N-CH_2-COO^- \cdot M^+$ группы [1], [2], производные через $O=Si(-O-)-O-CH<$ группы привиты к развитой поверхности оксида кремния, в стенах пор которых имеются $O=Si(O-)_2$ и $O=Si(-O-)-OH$ группы [3]. Группы адекватны молекулам жидких неводных донорных и амфипротонных растворителей и ионных жидкостей [4], [5], [6], [7]. При сорбции сульфатов в порах образуются многоядерные сольватоккомплексы общей формулы $\{[M(H_2O)_iL]_nSO_4\}$ где $M^+ = Na^+$ или K^+ , L - группировки донорных атомов, построенные как ассоциаты контактных и сольваторазделенных ионных структур [8], [9], [10]. Вокруг Na^+ и K^+ могут находиться только донорные атомы азота аминогрупп и кислорода из SO_4^{2-} , $-COO^-$, $O=Si(O-)_2$, $O=Si(-O-)-OH$ и $O=Si(-O-)-O-CH<$ групп, причем в оболочку Na^+ может входить до 6 -, а K^+ - до 8 атомов донорных атомов. Согласно [11], в кристаллогидратах каждый SO_4^{2-} как мостик связан с двумя катионами. Судя по величинам отношения $C_{aq}/2C_{сул}$, равного среднему числу атомов кислорода из молекул воды, очевидно, что молекул воды недостаточно для насыщения первой оболочки. Катионы, связанные с группировками растворителя, дислоцированы у стенок пор. С увеличением массовой доли оксида кремния увеличивается содержание $O=Si(O-)_2$, $O=Si(-O-)-OH$. В каждом растворителе $C_{aq}/2C_{сул}$ для Na^+ больше, чем K^+ . Это указывает на то, что одни и те же группировки связывают большее K^+ , чем Na^+ . Молекулы воды и амфипротонные группы одновременно связаны с катионом и с SO_4^{2-} с образованием развитой системы водородной связи. При подключении источника тока, на платиновом катоде происходит реакция $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$, а на аноде - реакция $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$. В таких условиях движение Na^+ или K^+ от анода к катоду, а SO_4^{2-} от катода к аноду исключено. Подвижность H^+ больше OH^- [8]. Перенос H^+ из раствора с анодом в раствор с катодом происходит через систему водородных связей по эстафетному механизму. Как отмечалось выше k_{ck} растет с увеличением доли оксида кремния. Это позволяет предположить, что в электролите имеются два канала проводимости - один с участием комплексов, сольватированных группами полимера, а другой - группами оксида кремния. Подвижность H^+ в первом ниже, чем во втором. В первом систему водородных связей формируют молекулы воды, а во втором - молекулы воды и Si-O-H группы. Значение k_{ck} в электролите с сульфатом калия выше, чем с сульфатом натрия. Ионный радиус K^+ больше, чем Na^+ . Это позволяет предположить, что лабильность водородных связей в комплексах калия выше, чем натрия.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Кобрин М.Р. Материал в виде слоя аэросила с привитыми макромолекулярными циклическими аминокетатами на целлюлозной ткани / М.Р. Кобрин, А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман и др. // Наукосфера. — 2022. — № 4-2. - С. 332-336.
2. Кобрин М.Р. Матричные электролиты на основе пористых слоев аморфного диоксида кремния с привитыми аминокетатными производными ПВХ на целлюлозной ткани и аквакомплексов сульфата натрия / М.Р. Кобрин, А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе и др. // Международный научно-исследовательский журнал. - 2022. - №8 (122). - DOI:10.23670/IRJ.2022.122.70
3. Deringer V.L. Realistic Atomistic Structure of Amorphous Silicon from Machine-Learning-Driven Molecular Dynamics Noam Bernstein / V. L. Deringer, A.P. Bartok, M.J. Cliffe et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2018. - №9. - P. 2879–2885. - DOI:10.1021/acs.jpcclett.8b00902

4. Sekhon S.S. Effect of donor number of solvent on the conductivity behaviour of nonaqueous proton-conducting polymer gel electrolytes / S.S. Sekhon, N. Arora, H.P. Singh // *Solid State Ionics*. – 2003. - № 160(3-4). - P. 301-307. - DOI:10.1016/S0167-2738(03)00167-X
5. Schmeisser M. Gutmann Donor and Acceptor Numbers for Ionic Liquids / M. Schmeisser, P. Illner, R. Puchta // *Chemistry a European Journal*. – 2012. - № 18. - P. 10969-10982. - DOI:10.1002/chem.201200584.
6. House J.E. *Descriptive Inorganic Chemistry* / J.E. House, K.A. House. - San Diego : Harcourt/Academic Press, 2016. – P. 87-110.
7. Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids / T. Welton // *Chem. Rev.* – 1999. - № 8 (99). – P. 2071-2084. - DOI:10.1021/cr980032t
8. Kunz W. *Electrolytes, Classification* / W Kunz, G. Kreysa, K. Ota et al. // *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. - New York : Springer, 2014. - DOI:10.1007/978-1-4419-6996-5_3
9. Degouange D. Toward the understanding of water-in-salt electrolytes: Individual ion activities and liquid junction potentials in highly concentrated aqueous solutions / D. Degouange, N. Dubouis, A. Grimaud // *J. Chem. Phys.* – 2021. - № 155. - P. 064701.
10. Suoo L. Toward the understanding of water-in-salt electrolytes: Individual ion activities and liquid junction potentials in highly concentrated aqueous solutions / L. Suoo, L. Borodintao, G. Olguin // *Science*. – 2015. - № 350. – P. 938-943.
11. Уэллс А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. - М.: Мир, 1987.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kobrin M.R. Material v vide sloja ajerosila s privitymi makromolekuljarnymi ciklicheskimy aminoacetatami na celluloznoj tkani [Material in the form of an aerosil layer with grafted macromolecular cyclic aminoacetates on cellulose fabric] / M.R. Kobrin, A.J. Tsvadze, A.Y. Fridman et al. // *Naukosfera*. - 2022. - № 4-2. - P. 332-336. [in Russian]
2. Kobrin M.R. Matrichnye jelektrolity na osnove poristyh sloev amorfnogo dioksida kremnija s privitymi aminoacetatnymi proizvodnymi PVH na celluloznoj tkani i akvakompleksov sul'fata natrija [Matrix electrolytes based on porous layers of amorphous silicon dioxide with grafted aminoacetate PVC derivatives on cellulose fabric and sodium sulfate aquacomplexes] / M.R. Kobrin, A.Y. Fridman, A.J. Tsvadze et al. // *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International Research Journal]*. - 2022. - №8 (122). - DOI:10.23670/IRJ.2022.122.70. [in Russian]
3. Deringer V.L. Realistic Atomistic Structure of Amorphous Silicon from Machine-Learning-Driven Molecular Dynamics Noam Bernstein / V. L. Deringer, A.P. Bartok, M.J. Cliffe et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. - №9. - P. 2879–2885. - DOI:10.1021/acs.jpcllett.8b00902
4. Sekhon S.S. Effect of donor number of solvent on the conductivity behaviour of nonaqueous proton-conducting polymer gel electrolytes / S.S. Sekhon, N. Arora, H.P. Singh // *Solid State Ionics*. – 2003. - № 160(3-4). - P. 301-307. - DOI:10.1016/S0167-2738(03)00167-X
5. Schmeisser M. Gutmann Donor and Acceptor Numbers for Ionic Liquids / M. Schmeisser, P. Illner, R. Puchta // *Chemistry a European Journal*. – 2012. - № 18. - P. 10969-10982. - DOI:10.1002/chem.201200584.
6. House J.E. *Descriptive Inorganic Chemistry* / J.E. House, K.A. House. - San Diego : Harcourt/Academic Press, 2016. – P. 87-110.
7. Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids / T. Welton // *Chem. Rev.* – 1999. - № 8 (99). – P. 2071-2084. - DOI:10.1021/cr980032t
8. Kunz W. *Electrolytes, Classification* / W Kunz, G. Kreysa, K. Ota et al. // *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. - New York : Springer, 2014. - DOI:10.1007/978-1-4419-6996-5_3
9. Degouange D. Toward the understanding of water-in-salt electrolytes: Individual ion activities and liquid junction potentials in highly concentrated aqueous solutions / D. Degouange, N. Dubouis, A. Grimaud // *J. Chem. Phys.* – 2021. - № 155. - P. 064701.
10. Suoo L. Toward the understanding of water-in-salt electrolytes: Individual ion activities and liquid junction potentials in highly concentrated aqueous solutions / L. Suoo, L. Borodintao, G. Olguin // *Science*. – 2015. - № 350. – P. 938-943.
11. Wells A. Структурная неорганическая химия [Structural inorganic chemistry] / A. Wells. - М. : Мир, 1987. [in Russian]