

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57>

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ГИДРОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ПОРИСТЫХ СЛОЯХ ПРИВИТЫХ К МИКРОЧАСТИЦАМ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПРИШИТЫХ К ВОЛОКНАМ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ

Научная статья

Кобрин М.Р.^{1,*}, Цивадзе А.Ю.², Фридман А.Я.³, Титова В.Н.⁴, Явич А.А.⁵, Баринов Р.А.⁶, Сулейманова Э.И.⁷, Копылова Н.А.⁸^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация⁷ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Российская Федерация⁸ МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация

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

Аннотация

Синтезированы твердые донорные электролиты, которые состоят из пористого слоя глицинатных производных ПВХ, привитых к микрочастицам аэросила и к волокнам целлюлозной ткани, и растворенных в них аквакомплексов гидроксидов натрия или калия. Исследованы сорбционные характеристики растворителей по содержанию воды и титриметрическим методом установлено содержание щелочи в них. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние сорбируемых гидроксидов на состав твердого электролита, зависимость тока от напряжения в цепи Pt (+) – раствор МОН (анолит) – мостик из твердого электролита – раствор МОН (католит) - Pt (-) и внутреннее сопротивление исследуемых растворов (где М – Na или К). Лимитирующей стадией движения зарядов в цепи является их перенос через твердый электролит. Показано, что полученные твердые электролиты ведут себя как ОН-проводящие мембраны.

Ключевые слова: аэросил, слой, целлюлозная ткань, твердые электролиты, сорбция, ионная проводимость, гидроксиды, мембраны.

SOLID ELECTROLYTES OF SODIUM AND POTASSIUM HYDROXIDES IN POROUS LAYERS GRAFTED ONTO MICROPARTICLES OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE AND SEWN ONTO CELLULOSE FABRIC FIBERS

Research article

Kobrin M.R.^{1,*}, Tsivadze A.Y.², Fridman A.Y.³, Titova V.N.⁴, Yavich A.A.⁵, Barinov R.A.⁶, Suleymanova E.I.⁷, Kopilova N.A.⁸^{1, 2, 3, 4, 5, 6} The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation⁷ Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, Russian Federation⁸ MIREA — Russian technological university, Moscow, Russian Federation

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

Abstract

Solid donor electrolytes consisting of a porous layer of glycinate PVC derivatives grafted onto aerosil microparticles and cellulose fabric fibers and dissolved sodium or potassium hydroxide aqua-complexes were synthesized. The sorption characteristics of the solvents were studied in terms of water and alkali content in them was determined by the titration method. Infrared spectroscopy was used to study the effect of sorbed hydroxides on the solid electrolyte composition, the current-voltage dependence in the Pt (+) - MON solution (anolyte) - solid electrolyte bridge - MON solution (catholyte) - Pt (-) and the internal resistance of the solutions in question (where M is Na or K). The limiting stage of charge movement in the circuit is their transfer through the solid electrolyte. It was shown that the solid electrolytes obtained behave as OH-conducting membranes.

Keywords: aerosil, layer, cellulose tissue, solid electrolytes, sorption, ionic conductivity, hydroxides, membranes.

Введение

Пористые слои циклических ацетат-N-замещенных аминов, привитые к поверхности гидрофильного пирогенного диоксида кремния (далее аэросил) и химически пришитые к волокнам целлюлозной ткани, перспективны как двухфазные матричные растворители [1]. Примерами являются ионопроводящие твердые электролиты сульфатов натрия и калия [1], [2], [3]. Донорные атомы из $\rightarrow\text{N}$ и $-\text{COO}^- \text{M}^+$ групп полимера, $\rightarrow\text{Si-O-Si-}$ и $\rightarrow\text{Si-OH}$ групп аэросила и $\rightarrow\text{Si-O-C}$ групп на границе фаз координируются ионами Na^+ и K^+ . Из катионов, анионов и молекул воды образуются многоядерные комплексы с координационными фрагментами $[\text{M}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_j]_n$, в которых $j+2$ меньше координационного числа M^+ . Согласно [4], при сорбции в аэросил растворов МОН группы $\rightarrow\text{Si-OH}$ превращаются в $-\text{Si-O}^- \text{M}^+$. В нашем случае, наиболее вероятно, что продуктами сорбции будут электролиты МОН в твердом растворителе, в фазе аэросила которого будут $\rightarrow\text{Si-O-Si-}$ и $\rightarrow\text{Si-O}^- \text{M}^+$ группы, а в порах будут многоядерные комплексы с координационными фрагментами $[\text{MОН}(\text{H}_2\text{O})_j]_n$. В настоящее время такие электролиты в литературе не описаны.

Цель исследования: Синтезировать электролиты МОН в твердом матричном растворителе с $\rightarrow\text{Si-O}^-$ группами, измерить их ионную проводимость и зависимость тока от напряжения в цепи: катод - анолит - электролит (мостик) - катлит - анод, в которой мостик находится на воздухе.

Экспериментальная часть и результаты

Матричные растворители были синтезированы по методике [1]. Использовались 3М водные растворы гидроокиси натрия и калия (х.ч.).

Методы исследования:

- препаративный, химический анализ;
- ИК-Фурье спектроскопия (ИК -Фурье спектрометр Perkin-Elmer 2000), отнесение полос проводили согласно [4], [5], [7], [8];

- измерение электропроводности твердых электролитов проводили по методике [1], [2], используя прямоугольные отрезки твердых электролитов: длина 10 см, ширина 10 см. Погрешность измерения не более 100 Ом;

- измерения напряжения величины E_0 , при которой начинается перенос зарядов в цепи катод - раствор МОН - электролит (мостик) - раствор МОН – анод, и константы скорости переноса проводили методом вольтамперометрии согласно [1], [3], используя 3 моль/л растворы МОН и отрезки твердого электролита длиной 20 см и шириной 10 см, концы которого опущены в растворы на 4 см каждый.

Погрешность измерения тока J в цепи при заданном напряжении составила 0.05 мА.

Для синтеза твердых электролитов образцы матричных растворителей известной массы (m_0) выдерживали в растворах NaOH или KOH, удаляли окклюдированную жидкость с помощью фильтровальной бумаги и сушили при 110-115°C до постоянной массы (m_1), по ходу синтеза периодически записывая их ИК-спектры. Процесс считали законченным, когда в ИК- спектрах исчезали полосы 1004 и 690 см^{-1} колебаний $(-\text{O})_3\text{Si}-\text{OH}$ групп и появились полосы 1100, 1040-1050, 770 см^{-1} , в которых находятся полосы колебаний $(-\text{O})_3\text{Si}-\text{O}^-$ групп. Электролиты, содержащие гидроокись натрия обозначены как I(NaOH), II(NaOH), III(NaOH), с гидроокисью калия - I(KOH), II(KOH) и III(KOH), где I, II и III - твердые электролиты с содержанием аэросила 24,3%, 45,9%, и 76,1% соответственно.

Для определения содержания МОН и j (среднего числа молекул воды, приходящихся на один катион), образец электролита массы m помещали в воду, добавляли раствор фенолфталеина, титровали 0.01 н раствором соляной кислоты, кипятили в воде и сушили при 110° до постоянной массы m_1 . Содержание гидроокиси (ммоль/г) рассчитывали по формуле $C_{\text{МОН}} = 0.01V/m_1$, где V – число мл раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование. Содержание воды рассчитывали по формуле $C_{\text{aq}} = (m - m_1 - C_{\text{МОН}} Mr)$, где Mr – молекулярная масса гидроокисей, после чего рассчитывали значения $j = C_{\text{aq}}/C_{\text{МОН}}$ (табл. 1).

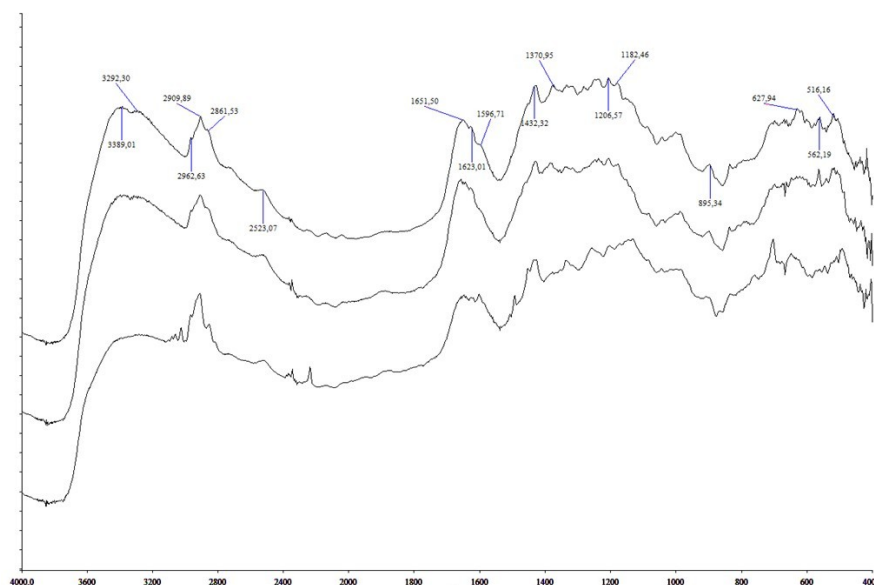


Рисунок 1 - ИК-спектры, сверху вниз III(KOH), II(KOH), I(KOH)

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.1>

В спектрах (рис. 1) имеется плечо около 3500 см^{-1} , которое можно отнести к колебаниям OH^- , полосы 3402 и 3292 см^{-1} O-H колебаний в целлюлозе, а так же размытую полосу 3210 -3180 см^{-1} и две полосы 1625 и 1598 см^{-1} , валентных и деформационных колебаниям молекул воды в звеньях $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}-\text{O}^-$. По сравнению со спектрами растворителей, описанных в [2], полосы 1450 см^{-1} симметричных колебаний COO^- групп и 1183 см^{-1} C-N колебаний в растворителе в спектре электролитов сместились до 1436 и 1177 см^{-1} , а в области скелетных колебаний аэросила полосы 694, 629, 550 и 514 см^{-1} сместились до 706, 623, 568 и 520 см^{-1} . Смещение вызвано координацией amino-, карбоксильной и кремнеоксидных групп.

Таблица 1 - Содержание МОН и среднее число молекул воды, приходящихся на один катион в электролитах

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.2>

Электролит	C_{NaOH} , ммоль/г	j , ммоль/г	Электролит	C_{KOH} , ммоль/г	j , ммоль/г
I(NaOH)	1,03	3,63	I(KOH)	0,98	2,61
II(NaOH)	3,79	2,99	II(KOH)	2,94	2,86
III(NaOH)	6,95	2,38	III(KOH)	3,76	2,79

Из таблицы видно, что значения $j+2$ меньше координационного числа катиона в акваионах, равного 6 для Na^+ и 6-8 для K^+ [9], [10], [11], [12]. В таких условиях OH^- и H_2O выступают как мостиковые лиганды, объединяя центральные атомы через донорные атомы кислорода. В электролитах остальные места в координационных сферах занимают донорные атомы из групп растворителя. Следовательно, в порах находятся многоядерные комплексы с координационными фрагментами $[\text{MОН}(\text{H}_2\text{O})_j]_n$. Значения $C_{\text{МОН}}$ возрастает с увеличением массовой доли аэросила. Для каждого растворителя $C_{\text{NaOH}} > C_{\text{KOH}}$. В случае NaOH значения j падает с увеличением массовой доли аэросила, а KOH – мало зависит от этих величин.

Таблица 2 - Электропроводность электролитов

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.3>

Электролит	σ , 10^{-5} , См	Электролит	σ , 10^{-5} , См
I(NaOH)	2,22	I(KOH)	3,57
II(NaOH)	2,54	II(KOH)	3,84
III(NaOH)	3,33	III(KOH)	4,00

Судя по значениям σ (табл. 2) полученные твердые электролиты являются диэлектриками. Значениям σ электролитов уменьшается с увеличением доли аэросила, то есть подвижность ионов в комплексах в фазе аэросила меньше, чем в фазе полимера. Это связано с тем, что структура пор полимера не жесткая со множеством конформаций, тогда как пор аэросила – жесткая. В каждом случае подвижность ионов в электролитах KOH больше, чем в электролитах NaOH, а электропроводность возрастает при увеличении доли аэросила.

При пропускании тока через цепи: катод- анолит – мостик - католит - анод, на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Это означает, что твердые электролиты с МОН ионопроводящие. Зависимости J от E приведены на рис. 2.

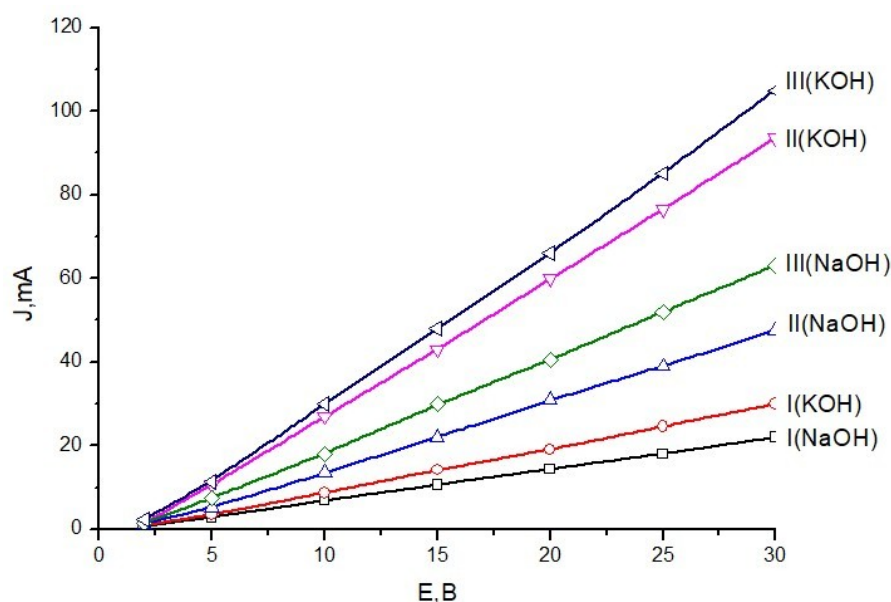


Рисунок 2 - Зависимости тока от напряжения в цепи

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.4>

Из рисунка видно, что J линейно зависит от E , что свидетельствует о наличии большой омической составляющей, поэтому движение ионов по мостику является лимитирующей стадией. Зависимость описывается уравнением $J/F = k_{\text{ск}}(E - E_{\text{нач}})$ где, $E_{\text{нач}}$ – напряжение в цепи при которой начинается перенос OH^- через электролит, $k_{\text{ск}}$ – константа скорости переноса, F – число Фарадея. Их значения приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Напряжение начала движения OH^- и константа скорости переноса в электролитахDOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.5>

Электролит	E_0 , В	$k_{\text{ск}} \cdot 10^5$, мг-экв/секВ	Электролит	E_0 , В	$k_{\text{ск}} \cdot 10^5$, мг-экв/секВ
I(NaOH)	1,05	0,76	I(KOH)	1,05	1,57
II(NaOH)	1,69	1,97	II(KOH)	1,79	3,29
III(NaOH)	2,23	2,28	III(KOH)	1,96	3,66

Из таблицы видно, что с увеличением доли аэросила возрастают как $E_{\text{нач}}$, так и $k_{\text{ск}}$. При этом для одного и то же растворителя $k_{\text{ск}}$ в электролитах NaOH меньше, чем KOH.

Заключение

Выделение водорода на катоде и кислорода на аноде в цепи: катод- раствор MOH – электролит (мостик) - раствор MOH - анод, происходят по реакциям $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ и $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. В растворе с катодом возникает избыток, в растворе с анодом – недостаток OH^- . Избыточные OH^- из раствора с катодом сорбируются в участок твердого электролита, контактирующего с раствором, а из твердого электролита в раствор с анодом происходит десорбция OH^- . На концах твердого электролита возникают отрицательный и положительный заряды, а в электролите – электрическое поле. Как было показано выше в многоядерных комплексах координированные OH^- и молекул воды образуют агрегаты с группами из фрагментов типа $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}^-\text{OH}_2^+\text{OH}-\text{M}$. При напряжении E_0 напряженность поля достигает такой величины, при которой начинается эстафетный перенос гидроксид-ионов между OH^- и H_2O через поры. Подобные процессы характерны для OH^- проводящих мембран.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Газетдинов Р.Р., Башкирский государственный университет, Бирский филиал, Бирск, Российская Федерация
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.6>

Conflict of Interest

None declared.

Review

Gazetdinov R.R., Bashkir State University, Birsk Branch, Birsk, Russian Federation
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.126.57.6>

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).
3. Кобрин М.Р. Твердые электролиты сольватоккомплексов сульфатов калия и натрия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М.Р. Кобрин, А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе и др. // Международный научно-исследовательский журнал. — 2022. — 10(124).
4. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L.T. Zhuravlev // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 173 (2000). — p. 1–38.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — Москва : Мир, 1991.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина. — М.: МГУ, 1977.
7. Hospodarova V. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials / V. Hospodarova, E. Singovszka, N. Stevulova // American Journal of Analytical Chemistry. — 2018. — 6. — p. 303 – 310.
8. Ocana M. The variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO_2 / M. Ocana V. Fornes C.J. Serna // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1989. — 107. — p. 187-192.
9. 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
10. Kunz W. Electrolytes, Classification / W. Kunz, G. Kreysa, K. Ota et al. // Encyclopedia of Applied Electrochemistry. — New York, 2014. — DOI:10.1007/978-1-4419-6996-5_3
11. Degoulange D. Toward the understanding of water-in-salt electrolytes: Individual ion activities and liquid junction potentials in highly concentrated aqueous solutions / D. Degoulange, N. Dubouis, A. Grimaud // J. Chem. Phys. — 2021. — 155. — DOI:10.1063/5.0058506
12. Дамаскин Б.Б. Электрохимия: учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — СПб.: Лань, 2015. — 672 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kobrin M.R. Material v vide sloja ajerosila s privitymi makromolekuljarnymi ciklichesкими aminoacetatami na celljuloznoj 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 celljuloznoj 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. Kobrin M.R. Tverdye jelektrolity sol'vatokompleksov sul'fatov kalija i natrija v poristyh slojakh amorfnogo dioksida kremnija i aminoacetatnyh proizvodnyh PVH na voloknah celljuloznoj tkani [Solid electrolytes of solvate complexes of potassium and sodium sulfates in porous layers of amorphous silicon dioxide and PVC aminoacetate derivatives on cellulose fabric fibers] / M.R. Kobrin, A.Y. Fridman, A.J. Tsvadze et al. // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International Research Journal]. — 2022. — 10(124). [in Russian]
4. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L.T. Zhuravlev // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 173 (2000). — p. 1–38.
5. Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij [IR and RAMAN spectra of inorganic and coordination compounds] / K. Nakamoto. — Moscow : Mir, 1991. [in Russian]
6. Pljushina I.I. Infrazrasnye spektry mineralov [Infrared spectra of minerals] / I.I. Pljushina. — M.: MGU, 1977. [in Russian]
7. Hospodarova V. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials / V. Hospodarova, E. Singovszka, N. Stevulova // American Journal of Analytical Chemistry. — 2018. — 6. — p. 303 – 310.
8. Ocana M. The variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO₂ / M. Ocana V. Fornes C.J. Serna // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1989. — 107. — p. 187-192.
9. 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
10. Kunz W. Electrolytes, Classification / W. Kunz, G. Kreysa, K. Ota et al. // Encyclopedia of Applied Electrochemistry. — New York, 2014. — DOI:10.1007/978-1-4419-6996-5_3
11. Degoulange D. Toward the understanding of water-in-salt electrolytes: Individual ion activities and liquid junction potentials in highly concentrated aqueous solutions / D. Degoulange, N. Dubouis, A. Grimaud // J. Chem. Phys. — 2021. — 155. — DOI:10.1063/5.0058506
12. Damaskin B.B. Jelektrohimiya: uchebnoe posobie [Electrochemistry: Study Guide] / B.B. Damaskin, O.A. Petrij, G.A. Cirilina. — SPb.: Lan', 2015. — p. 672. [in Russian]