

**УДК 544.018.2:544.472.3**

## **ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ ГЛИНА-ВОДА**

*Журавлева Е.С., Коханенко Е.В., Перишина Е.Д.*

*Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Украина  
E-mail: koxanenko.ev@mail.ru*

При исследовании электрохимических свойств разбавленных суспензий природного и модифицированного бентонита выявлена корреляция между числами переноса протона и гидроксид-иона, природой электрода и влияние аниона. Установлена роль алюмосиликата в увеличении подвижности протона относительно подвижности протонов в воде. Экспериментально обнаружен эффект увеличения чисел переноса протона (относительно чисел переноса протонов в воде) в суспензиях природных и модифицированных бентонитов. Зафиксировано формирование протонного суспензионного электрода.

**Ключевые слова:** бентонит, вода, суспензия, числа переноса, протонная проводимость, суспензионный электрод

### **ВВЕДЕНИЕ**

Суспензионные системы на основе алюмосиликатов широко используются в электрохимических устройствах, таких как топливные элементы и аккумуляторы. Это направление в настоящее время продолжает развиваться, а эволюция этих устройств нуждается в электролитах с высокой проводимостью в широком температурном диапазоне.

В работе [1] впервые было сообщено о возрастании электропроводности йодид-ионов на три порядка при 25 °С в суспензиях йодида лития, легированных 35–45 мольными процентами оксида алюминия относительно чистого LiI. Однако, существующие теории для конденсированных сред, в основе которых лежит классической допинг-механизм и создание дефектов Шоттки, не смогли объяснить многие явления в таких образцах. Впоследствии исследования проводимости в системах: AgI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2], меди в CuCl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], фтора в PbF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> и PbF<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4], и лития в полимер-керамических композиционных электролитах [5], подтвердили несостоятельность такого подхода. Современные представления о механизме проводимости базируются на рассмотрении не только собственно электродных реакций, но и процессов, происходящих в объеме, которые приводят к жесткому пространственному распределению заряда и устраняют эффекты, связанные с формированием и разрушением Дебаевской атмосферы. В работах [6–8] рассматривается возможность объемного формирования каналов ионной проводимости, что объясняет резкое увеличение подвижности ионов в таких системах. Поэтому изучение факторов, влияющих на механизм ионного транспорта,

и накопление новых экспериментальных данных являются актуальными и востребованными.

Целью настоящей работы было изучение условий, влияющих на подвижность ионов водорода и гидроксид-ионов в водных суспензиях природного и модифицированного бентонита.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов использовались: природный бентонит Дашуковского месторождения марки С<sub>4</sub>Т<sub>2</sub>, его модифицированная фосфат-ионами форма и дистиллированная вода. Модификация природного бентонита проводилась в соответствии с методом, описанным в работе [9]. Из этих материалов готовились водные суспензии с содержанием дисперсной фазы 0,5 %(мас.), что соответствует максимальной устойчивости суспензий во времени. Суспензии природного и модифицированного бентонитов готовились растворением соответствующих навесок в дистиллированной воде при длительном (в течение 30 мин.) перемешивании.

Числа переноса определялись методом Гитторфа на установке, в которой в качестве мембраны и центрального отсека использовался исследуемый бентонит для сохранения постоянной концентрации ионов. Установка состояла из U-образной трубки диаметром 1 см, в которую было помещено 2 г бентонита. Для опыта использовались графитовые и платиновые электроды. Площадь видимой поверхности графитовых электродов составляла – (12,73·2) см<sup>2</sup>, платиновых – (0,81·2) см<sup>2</sup>. Измерения проводились с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциостатическом режиме. Задание потенциала осуществлялось при помощи программатора ПР-8. Для контроля количества электричества в цепь последовательно к электродам подключался миллиамперметр. В анодную камеру аппарата наливали дистиллированную воду, в катодную – 0,5% суспензию исследуемого бентонита. Электролиз проводили в различном временном интервале от 0,5 часа до 2,5 часов. Концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов определяли потенциометрически на иономере И-160.1 МП.

Эффективные числа переноса рассчитывались следующим образом:

Убыль концентрации в катодном или анодном пространствах пропорциональна подвижности иона с противоположным знаком, следовательно

$$\Delta a / \Delta k = l_+ / l_- \quad (1)$$

Прибавляя единицу к обеим частям равенства, найдем

$$t_- = \Delta k / (\Delta a + \Delta k) \quad (2)$$

и соответственно

$$t_+ = \Delta a / (\Delta a + \Delta k) \quad (3)$$

Результаты экспериментов рассчитывались и обрабатывались с использованием программы SigmaPlot 11.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено значительное отличие в подвижности ионов водорода и гидроксид-ионов в ячейке с платиновыми электродами относительно графитовых электродов. В случае платиновых электродов (рис. 1, рис. 2) подвижность протонов как в природном бентоните, так и в фосфатированном образце очень высока. Но в модифицированном образце в течение 30 минут с момента начала электролиза наблюдаемая подвижность протонов и гидроксид-ионов соизмерима, что обусловлено более жестким координированием катионной и анионной подрешеток друг относительно друга фосфат-ионами. Со временем происходит разрушение этих подрешеток, однако модифицированный образец сохраняет свою структуру на протяжении всего времени электролиза, но при этом отличается более низкими числами переноса протона и сохраняет незначительную миграционную составляющую гидроксид-иона относительно природного образца.

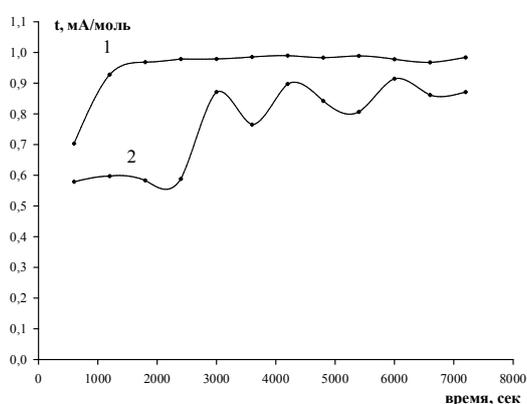


Рис. 1. Зависимость чисел переноса протона от времени. 1 – природный бентонит, 2 – бентонит, модифицированный фосфат-ионами

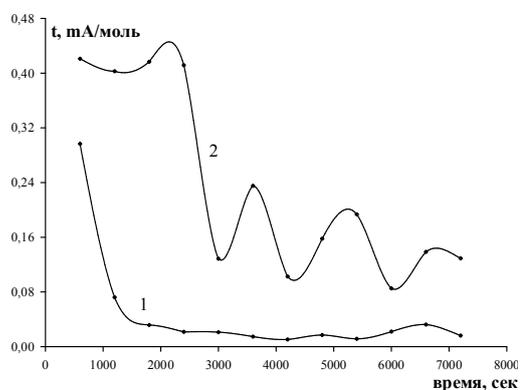


Рис. 2. Зависимость чисел переноса гидроксид-ионов от времени. 1 – природный бентонит, 2 – бентонит, модифицированный фосфат-ионами

В модифицированном бентоните движение протона осуществляется в основном за счет миграции, так как числа переноса не зависят от концентрации протонов (рис. 3), а движение гидроксид-ионов имеет в основном диффузионный характер, отличающийся концентрационной зависимостью (рис. 4).

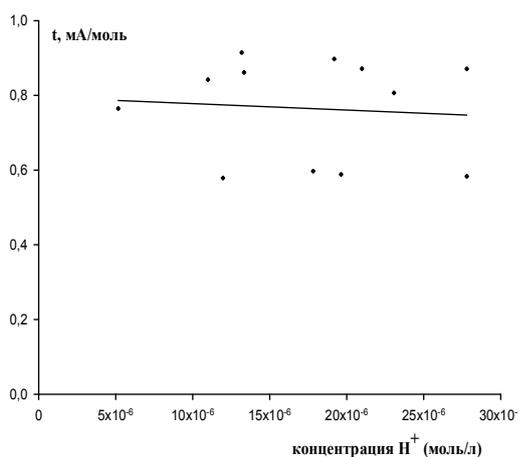


Рис. 3. Зависимость чисел переноса протона от концентрации протонов для бентонита, модифицированного фосфат-ионами

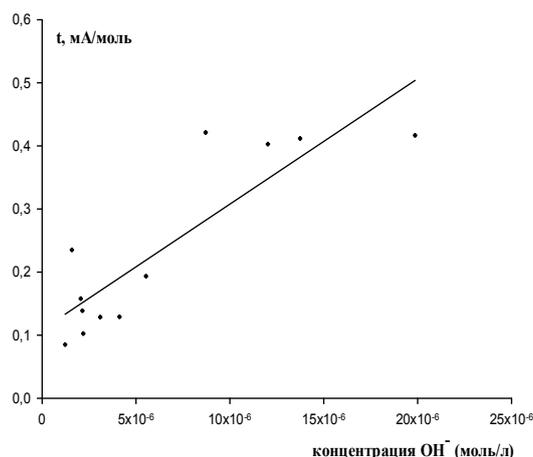


Рис. 4. Зависимость чисел переноса протона от концентрации гидроксид-ионов для бентонита, модифицированного фосфат-ионами

Наличие диффузионных ограничений на платиновых электродах в анодной области вызывается конкурентной реакцией окисления свободных ионов  $O^{2-}$ , образующихся в результате разрушения блоков  $Al_2O_3$  [10] и обратимой адсорбции кислорода [11], которая формирует устойчивый слой, препятствующий разрядке гидроксид-ионов на платине. В случае графитовых анодов такой процесс исключается в силу высокой способности графитов к окислению. В результате чего активный кислород окисляет поверхность анода и не создает концентрационных градиентов, препятствующих протеканию анодной реакции. Поэтому на графитовых электродах наблюдается монотонное увеличение подвижности протона относительно воды до 2 раз по сравнению с гидроксид-ионами в суспензиях всех образцов в течение 120 мин. (рис. 5). После этого времени соотношение подвижностей выравнивалось и соответствовало значениям в воде. В природном бентоните конечные значения чисел переноса протона и гидроксид-ионов совпадали с водой ( $H^+$  – 0,638 в воде и 0,690 в суспензии;  $OH^-$  – 0,361 в воде и 0,400 в суспензии), в то время как для фосфатированного образца число переноса  $H^+$  возрастало на 70%, а  $OH^-$  – на 50% относительно чистой воды, что связано с разрушением подрешеток бентонита и формированием лиофильных систем, имеющих каналы проводимости.

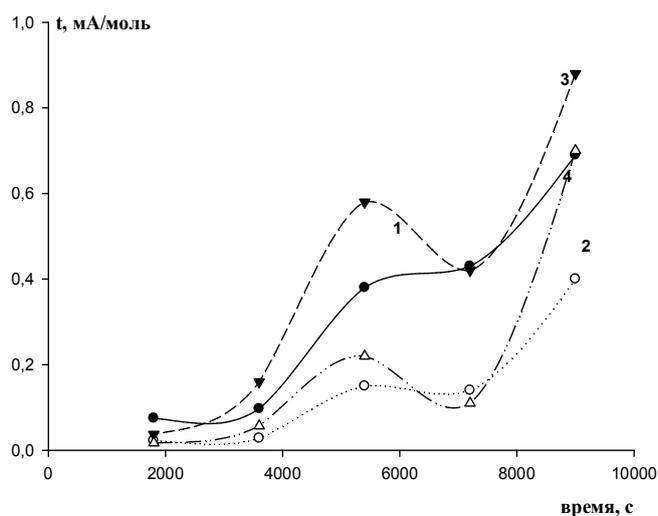


Рис. 5 Кинетика изменения чисел переноса протонов и гидроксид-ионов в суспензиях природного и модифицированного бентонита: 1 – протоны в природном бентоните, 2 – гидроксид-ионы в природном бентоните; 3 – протоны в модифицированном образце, 4 – гидроксид-ионы в модифицированном образце.

На графитовых электродах в модифицированном образце скорость движения протона превышает скорость движения гидроксид-иона, что не отмечается в природном бентоните (рис. 5). И через 1,5 часа электролиза число переноса гидроксид-иона становится соизмеримым по своему значению с числами переноса протона в суспензии природного бентонита. Отмечается, что со временем происходит оседание суспензии, но при этом наблюдается монотонное возрастание концентрации протонов и гидроксид-ионов и увеличение чисел переноса, что можно объяснить лиофильностью поверхности пористой мембраны относительно которой вода выступает слабым электролитом, то есть присутствие алюмосиликата увеличивает степень диссоциации воды. В этом случае, суспензия бентонита, как природного, так и модифицированного, может быть представлена в виде протонного суспензионного электрода, который устраняет диффузионную составляющую протонного переноса [12].

### ВЫВОДЫ

1. Водные суспензии бентонитов способны резко повышать электропроводность электрохимических систем относительно классических электролитов в широком температурном диапазоне.
2. Экспериментально обнаружен эффект увеличения проводимости воды в суспензиях природных и модифицированных бентонитов.
3. В присутствии суспензий природных алюмосиликатов возможно формирование суспензионного электрода, проводящей фазой которого выступает протонированная поверхность алюмосиликата.

Список литературы

1. Smart M.C. Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance / M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi // *Journal Electrochem.* – 2002. – Vol. 149, No. 4. – P. A361–A370.
2. Liang C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid / C.C. Liang // *Journal Electrochem.* – 1973. – Vol. 120. – P. 1289–1294.
3. Shahi K. Enhanced electrical transport in multiphase systems / K. Shahi, J.B. Wagner // *Solid State Ion.* – 1981. – Vol. 3, No. 4. – P. 295–302.
4. Jow T. The Effect of Dispersed Alumina Particles on the Electrical Conductivity of Cuprous Chloride / T. Jow, J.B. Wagner // *Journal Electrochem.* – 1979. – Vol. 126, No. 11. – P. 1963–1972.
5. Hariharan K. Enhancement of the Fluoride Vacancy Conduction in  $\text{PbF}_2$ :  $\text{SiO}_2$  and  $\text{PbF}_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites / K. Hariharan, J. Maier // *Journal Electrochem.* – 1995. – Vol. 142, No. 10. – P. 3469–3473.
6. Kumar B. Ionic Conductivity of Polymer-Ceramic Composites / B. Kumar, S.J. Rodrigues, L.G. Scanlon // *Journal Electrochem.* – 2001. – No. 10. – P. A1191–A1195.
7. Agrawal R.C. Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview / R.C. Agrawal, R.K. Gupta // *Journal of material science.* – 1999. – Vol. 34, No. 6. – P.1131–1162.
8. Mikrajuddin A. Electrical Conduction in Insulator Particle—Solid-State Ionic and Conducting Particle-Insulator Matrix Composites A Unified Theory / A. Mikrajuddin, G. Shi, K. Okuyama // *Journal Electrochem.* – 2000. – Vol. 147, No. 8. – P. 3157–3165.
9. Патент на винахід № 84334. Україна. 2008. Бюл. № 19. МПК C12H 1/02. Спосіб обробки харчових матеріалів./ Першина К.Д., Каздобін К.О., Чирва В.Я., Карпушин М.О.
10. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий – М.: Высшая школа, 1978. – 239с.
11. Chemical model for dioxin destruction in aqueous medium: Electrocatalytic oxidation of dioxin-like substance simulating natural pollutant / G.A. Bogdanovsky, G.L. Vidovich, D.Yu. Kultin [et al.] // *Applied Catalysis. A: General.* – 2002. – Vol. 232. – P. 137–145.
12. Лосев А.В. Суспензионный и псевдооживленный электрод / А.В. Лосев, О.А. Петрий // в сб.: Итоги науки и техники, Электрохимия. – 1979. – Т. 14. – С. 120–167.

**Журавльова К.С. Фактори, що впливають на електропровідність системи глина–вода / К.С. Журавльова, Є.В. Коханенко, К.Д. Першина // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 196-201.**

При дослідженні електрохімічних властивостей розчинних водних суспензій природного та модифікованого бентоніту знайдена кореляція між числами переносу протону та гидроксид-іону, природой електроду та вплив аніону. Встановлено роль алюмосилікатів у збільшенні рухливості протона щодо води. Експериментально виявлено ефект збільшення чисел переносу протону в суспензіях природних і модифікованих бентонітів. Зафіксовано формування суспензійного електроду.

**Ключові слова:** бентоніт, вода, суспензія, числа переносу, протонна провідність суспензійний електрод.

**Zhuravlyova K.S. Factors affecting the conductivity in the clay-water system / K.S. Zhuravlyova, E.V. Kokhanenko, K.D. Pershina // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 1. – P. 196-201.**

In studying the electrochemical properties of dilute suspensions of natural and modified bentonites correlation between protons and hydroxyl ions transfer numbers, nature of the electrode and anions influence was found. The role of aluminosilicate in the increased mobility of the proton compared to water was determined. The effect of increasing the numbers of proton transfer in suspensions of natural and modified bentonites was experimentally observed. The formation of the protonic suspension electrode was fixed.

**Keywords:** bentonite, water, suspension, transfer numbers, proton conductivity, suspension electrode.

*Поступила в редакцію 18.03.2011 г.*