

12. Zdrachek E. A., Nazarov V. A., Egorov V. V. Generalized diffusion parameter: main factors of influence and application for estimation of selectivity coefficients for highly selective electrodes // *Electroanalysis*. 2015. Vol. 27. P. 693–702.

13. Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised / C. Fontas [et al.] // *J. Membr. Sci.* 2007. Vol. 290. P. 62–72.

Поступила в редакцию 12.03.2015.

Елена Анатольевна Здрачек – младший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Валентин Александрович Назаров – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

УДК 544.654.076.324.2

Т. А. АВЧИННИКОВА, С. М. РАБЧИНСКИЙ, П. В. ЧУЛКИН, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ, Г. А. РАГОЙША

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРИД-АНИОНОВ НА ПЛАТИНЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ *s*-МЕТАЛЛОВ

Исследовано влияние природы катиона на анодное окисление хлорид-анионов в концентрированных водных растворах хлоридов *s*-металлов. Установлено увеличение плотности тока обмена и уменьшение тафелевского коэффициента в рядах LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl и MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂. Кинетические закономерности в указанных рядах коррелируют с изменением энтальпии гидратации катиона *s*-металла. Наибольшую скорость анодной реакции обеспечивают катионы, наименее склонные к гидратации (Cs⁺ и Rb⁺ – в первом ряду, Ba²⁺ и Sr²⁺ – во втором ряду), а катионам Li⁺ и Mg²⁺, образующим наиболее прочные гидраты, соответствуют наименьшие скорости анодной реакции в каждом из рядов галогенидов. Эффекты катионов в анодной реакции объяснены влиянием гидратации катионов на характер ионных пар, образуемых ими с хлорид-анионами. Катионы не адсорбируются на платиновом аноде, но оказывают влияние на анодную реакцию посредством взаимодействия с адсорбируемыми анионами.

Ключевые слова: хлориды; анодное окисление; катионы *s*-металлов; ток обмена; вольтамперометрия.

Effect of the cation nature has been investigated in chloride anodic oxidation in concentrated aqueous solutions of *s*-metal chlorides. The exchange current density increases, while the Tafel coefficient decreases in the two series of chlorides: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl and MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂. Cations with the lowest capacity for hydration (Cs⁺ and Rb⁺ – in the first series, Ba²⁺ and Sr²⁺ – in the second series) are efficient promoters of the anodic reaction, while the cations that form the most stable hydrates (Li⁺ and Mg²⁺) provide the lowest anodic oxidation rate in each series of the chlorides. The effects of cations have been attributed to differences in ion pairing with chloride of the differently hydrated cations. Cations do not adsorb on Pt anode, but affect the anodic reaction by their interaction with the adsorbing anions.

Key words: chlorides; anodic oxidation; *s*-metal cations; exchange current; voltammetry.

Большое практическое значение хлорного электролиза обуславливает поиск стабильных и электрокаталитически активных анодов, а также изучение механизма и кинетических особенностей реакции анодного окисления хлорид-анионов [1–3]. Механизм электрохимического выделения молекулярного хлора детально исследовался прежде всего на поверхности платины, графита и на оксидно-рутениевых анодах (ОРТА). На Pt-электроде наиболее вероятным является механизм, включающий стадии разряда и электрохимической десорбции [1, 2]: Cl[–] – e[–] = Cl_{ad}; Cl_{ad} + Cl[–] – e[–] = Cl₂.

В зависимости от степени заполнения поверхности электрода адатомами хлора (Cl_{ad}) и кислорода, а также ряда других параметров лимитировать процесс могут как первая, так и вторая стадия. Выделение хлора на графитовом электроде является примером процесса с безбарьерным протеканием медленной стадии при небольшой степени заполнения поверхности анода адатомами хлора [4]. На ОРТА электрохимическое выделение хлора включает три стадии: Cl[–] – e[–] = Cl_{ad}; Cl_{ad} – e[–] = (Cl_{ad})⁺¹; Cl[–] + (Cl_{ad})⁺¹ = Cl₂, причем медленной является вторая стадия [3].

Несмотря на большое количество работ, посвященных процессу анодного выделения молекулярного хлора, многие фундаментальные вопросы по данной тематике требуют дальнейших исследований. В частности, не исследовался вопрос об электрокаталитическом влиянии природы катионов металлов на процесс окисления хлорид-анионов. Отчасти это связано с тем обстоятельством, что, исходя из общих представлений, следует считать маловероятным взаимодействие положительно заряженных ионов металлов с поверхностью анода, находящейся под высоким положительным потенциалом в условиях электрохимической поляризации. В то же время исследования, проведенные нами ранее [5], показали, что введение катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ в раствор KCl приводит к снижению плотности тока обмена анодного разряда ионов хлора на Pt-электрод и изменению тафелевских наклонов поляризационных кривых, что свидетельствует об изменении механизма реакции. Изучение Pt-электрода в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов методом потенциодинамической импедансной спектроскопии

показало существенную зависимость емкости двойного электрического слоя и сопротивления переноса заряда от природы катиона при потенциалах, предшествующих анодному выделению хлора [6].

Цель настоящей работы – изучение закономерностей выделения молекулярного хлора на поверхности платины в концентрированных водных растворах хлоридов *s*-металлов I и II групп и, в частности, получение информации о влиянии природы катиона на плотность анодного тока, на величины токов обмена, на тафелевские наклоны поляризационных кривых, а также выяснение роли процессов гидратации катионов в процессах их ионной ассоциации с хлорид-анионами.

В качестве рабочих электродов использовалась платиновая (Pt) пластина с геометрической поверхностью $1,58 \text{ см}^2$. Перед измерениями поверхность Pt механически полировали, затем обрабатывали концентрированной HNO_3 и окончательно промывали бидистиллятом. Поляризационные измерения проводили на потенциостате Gamry G300 с компенсацией омического падения напряжения в электролите. Использовалась трехэлектродная ячейка с разделенным катодным и анодным пространством. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, снабженный капилляром Луггина. Все потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Поляризационные кривые получали при температуре электролита $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворах хлоридов металлов с концентрацией хлорид-анионов 3 моль/дм^3 . Растворы подкисляли соляной кислотой до pH 2. Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с . Рабочие растворы готовили из реактивов квалификации «х. ч.», которые дополнительно подвергали перекристаллизации.

На рис. 1 приведены квазистационарные поляризационные кривые в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов. Отчетливо видно, что плотность анодного тока зависит от природы катиона металла и возрастает в ряду $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{RbCl} \rightarrow \text{CsCl}$.

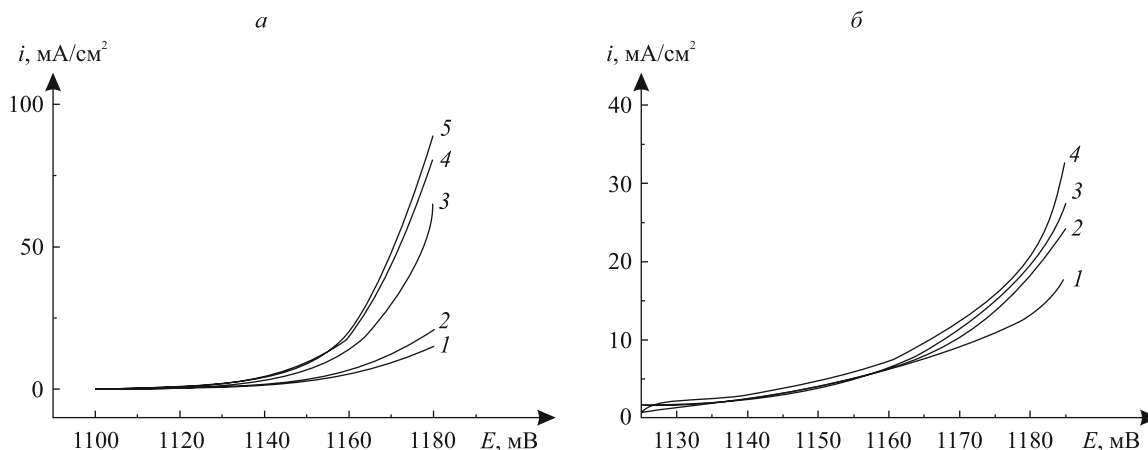


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в растворах хлоридов щелочных металлов (а):

1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – RbCl, 5 – CsCl;

хлоридов *s*-металлов II группы (б):

1' – MgCl_2 , 2' – CaCl_2 , 3' – SrCl_2 , 4' – BaCl_2

Аналогичные закономерности наблюдаются и при электролизе хлоридов *s*-металлов II группы – плотность анодного тока возрастает в ряду $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{SrCl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2$ (см. рис. 1, б). Необходимо отметить, что в ПА-группе по сравнению с группой щелочных металлов происходит существенное уменьшение плотности анодного тока (в 2–3 раза при сопоставимых потенциалах электрода).

Поляризационные кривые в области перенапряжений до 100 мВ в растворах всех хлоридов линеаризуются в тафелевских $\eta - \lg i$ -координатах (η – перенапряжение, i – плотность тока). Определенные из $\eta - \lg i$ -зависимостей значения плотности тока обмена i_0 и коэффициентов b представлены на рис. 2. Анализ изменения данных величин свидетельствует, что в ряду $\text{LiCl} \rightarrow \text{CsCl}$ происходит увеличение плотности тока обмена приблизительно на порядок, а тафелевский коэффициент b уменьшается приблизительно на 8 мВ . Для *s*-металлов II группы, как и для хлоридов щелочных металлов, по группе сверху вниз также происходит возрастание плотности тока обмена (в 1,2 раза при переходе от MgCl_2 к BaCl_2) и уменьшение тафелевского коэффициента (приблизительно на 10 мВ).

Обнаруженный эффект влияния природы катиона металла на кинетику и механизм анодного окисления хлорид-анионов в водных растворах хлоридов металлов I и II групп можно рассматривать как более общее проявление описанного ранее в работе [5] эффекта уменьшения анодной плотности тока выделения хлора в растворе KCl при введении в него добавок CaCl_2 и MgCl_2 . Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , образуя ионные пары с хлорид-анионами, влияют таким образом на концентрацию разряжающихся электроактивных частиц.

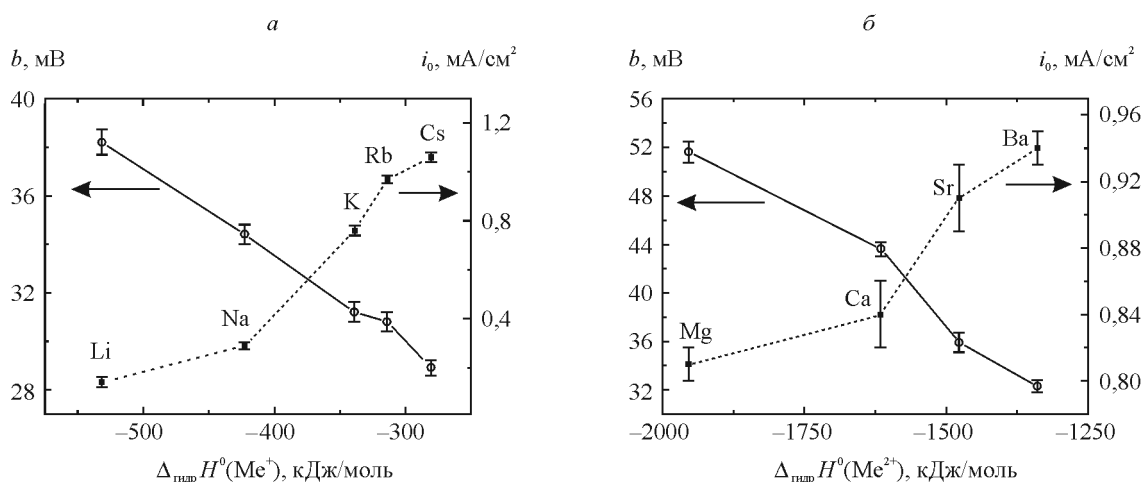


Рис. 2. Зависимость токов обмена i_0 (а) и тафелевских коэффициентов b (б) хлорного электролиза от величины энтальпии гидратации катиона s -металла

Следует отметить, что процессы ионной ассоциации оказывают заметное влияние на механизм и кинетику многих фарадеевских процессов. Классическим примером является влияние природы катиона щелочного металла на процесс электронного переноса в редокс-системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на платиновом электроде, который также связан с процессами ионной ассоциации электроактивных анионов и индифферентных катионов [7, 8].

Устойчивость ионных ассоциатов $\text{Me}^{n+}\text{Cl}^-$ во многом определяется такими параметрами катионов металлов, как заряд и ионный радиус. Последняя величина в водных растворах, в свою очередь, обусловливается процессами гидратации. Как известно, в группе щелочных металлов катион Li^+ характеризуется наименьшим кристаллографическим радиусом: чем он меньше, тем более сильное поле создает ион и тем в большей степени он гидратирован. Поэтому радиус гидратированного иона (радиус Стокса) является наибольшим для лития: $r(\text{Li}_{(\text{s})}^+) = 0,236$ нм, $r(\text{Na}_{(\text{s})}^+) = 0,180$ нм, $r(\text{K}_{(\text{s})}^+) = 0,121$ нм, $r(\text{Cs}_{(\text{s})}^+) = 0,115$ нм [1]. Уменьшение радиуса гидратированного катиона с ростом порядкового номера элемента наблюдается и для s -металлов II группы.

На рис. 2 представлены зависимости параметров электрохимического процесса анодного выделения хлора от энтальпии гидратации $\Delta_{\text{гидр}} H^0$ [9] катионов s -металлов групп IA и IIA. Отчетливо видно, что изменение величин i_0 и b хорошо коррелирует с изменением величины $\Delta_{\text{гидр}} H^0$: чем больше склонность катиона к гидратации, тем меньше плотность тока обмена и больше тафелевский наклон поляризационной кривой.

Гидратация катионов сопровождается, с одной стороны, образованием структурированных катионных аквакомплексов, а с другой – нарушением ближней структуры растворителя за счет разрыва водородных связей. Эти два процесса в основном и определяют значения величин энтальпий гидратации катионов. В рядах $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ склонность катионов к формированию преимущественно ковалентных связей с лигандами уменьшается и возрастает роль ион-дипольного взаимодействия. Вследствие этого лабильность аквакомплексов в рядах $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ возрастает, а катионы лития и магния проявляют наибольшую тенденцию выступать в роли комплексообразователя в аквакомплексах.

Полученные результаты электрохимического поведения Pt в концентрированных водных растворах хлоридов s -металлов свидетельствуют о том, что роль растворителя (воды) может быть значительно более сложной, чем адсорбция молекул (или гидроксид-ионов) на поверхности металла. Различный электрокаталитический эффект катионов s -металлов может проявляться через изменение структуры двойного электрического слоя вследствие формирования ионных ассоциатов, включающих катионы с различной степенью гидратации. Образование ионных пар с участием аквакомплексов способствует уменьшению концентрации электроактивных хлорид-ионов в двойном электрическом слое, что, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости анодного выделения молекулярного хлора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М., 2008.
2. Лукомский Ю. А., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный, 2008.
3. Trasatti S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes // *Electrochimica Acta*. 1987. Vol. 32, № 3. P. 369–382.

4. Кришталік Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М., 1979.
5. Анодное выделение хлора на платине в концентрированных растворах хлоридов калия, магния и кальция / Е. А. Стрельцов [и др.] // Вестні НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 1. С. 26–29.
6. Electrochemical impedance of platinum in chloride solutions under potentiodynamic anodic polarization: effect of alkali metal cations / G. A. Ragoisha [et al.] // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 122. P. 218–223.
7. The influence of alkali metal cations on the rate of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ electrode process / L. M. Peter [et al.] // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochemistry. 1976. Vol. 71, № 1. P. 31–50.
8. Solvent Friction Mechanism of an Elementary Charge-Transfer Step and Cation-Regulated Preequilibrium for a $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ Electrode Process / D. E. Khoshtariya [et al.] // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 7800–7806.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель. Л., 1974. С. 56.

Поступила в редакцию 11.03.2015.

Татьяна Александровна Авчинникова – аспирант кафедры электрохимии химического факультета БГУ. Научный руководитель – Е. А. Стрельцов.

Сергей Михайлович Рабчинский – кандидат химических наук, доцент кафедры электрохимии химического факультета БГУ.

Павел Владимирович Чулкин – старший преподаватель кафедры электрохимии химического факультета БГУ.

Евгений Анатольевич Стрельцов – доктор химических наук, заведующий кафедрой электрохимии химического факультета БГУ.

Геннадий Антонович Рагойша – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

УДК 541.64:536.7

M. GHAZINEZHAD (IRAN), E. V. GRINYUK, E. K. FOMINA, L. P. KRUL

PREPARATION OF HYDROGELS VIA CROSS-LINKING OF POLY(ACRYLAMIDE-CO-2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANE SODIUM SULFONATE) WITH AMMONIUM PERSULFATE¹

Изучено гелеобразование поли-2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия в водных растворах в присутствии персульфата аммония (ПСА) в качестве сшивающего агента при температурах 60–80 °С. Установлено, что минимальная концентрация раствора полимера, достаточная для формирования консистентного геля, составляет около 1,5 мас. %. При этом гель образуется только при концентрации ПСА 0,35 % по отношению к массе полимера и имеет низкие величины водопоглощения и гель-фракций. Показано, что лучшими свойствами с точки зрения консистенции, водопоглощения и величин гель-фракций обладают гели, полученные при концентрации полимера в растворе 2 %. При этом увеличение концентраций и полимера, и ПСА приводит к получению более прочного геля. Установлено, что увеличение концентрации полимера в растворе с 1,5 до 2 % позволяет снизить минимальную концентрацию ПСА, необходимую для начала гелеобразования. Водопоглощение гидрогелей, полученных при концентрации полимера 2 %, снижается с увеличением концентрации ПСА, в то время как величины гель-фракций практически не меняются. Показано, что повышение температуры гелеобразования с 60 до 70 °С приводит к снижению времени начала формирования геля в 2,5–3,0 раза.

Ключевые слова: гидрогель; гель-прочность; вязкость; водопоглощение; гель-фракция.

A series of hydrogels were prepared by cross linking of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sodium sulfonate) in aqueous solutions in presence of ammonium persulfate (APS) as a cross linking agent at 60–80 °C. It was shown that the minimum concentration of the polymer solution, sufficient to form a consistent gel is about 1,5 wt %. Gel in this case is formed only at APS concentration of 0,35 % per weight of polymer and has low water absorption and gel fraction. It can be said that, gels obtained with 2 % polymer solutions exhibit the best properties in terms of consistency, water absorption and gel fraction values. It was determined that, the increase in polymer and APS concentrations results in a stronger gel. Furthermore, an increase in polymer concentration of solutions from 1,5 to 2 % reduces the minimum concentration of APS needed to start gelation. The water absorption of hydrogels, obtained with 2 % polymer solutions, is decreased with increasing the concentration of APS, whereas the gel fraction values remain almost unchanged. It was shown that, increasing in temperature from 60 to 70 °C leads to reduction in the start time of gelation by the factor of 2,5–3,0.

Key words: hydrogel; gel strength; viscosity; water absorption; gel fraction.

In recent years acrylamide homopolymers and copolymers are widely used in various industries: water treatment, paper processing, extraction and processing of minerals, medicine, agriculture, construction and oil industry [1]. In the oil industry, these polymers are used in particular to reduce excessive water production in oil wells. Non hydrolyzed and partially hydrolyzed polyacrylamides (HPAM), with varying degrees of hydrolysis and molecular weights are being used for this purpose. Anionic acrylamide copolymers such as poly(acrylamide-co-sodium acrylate), poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), and poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sodium sulfonate) (PAMPS) have considerable importance in enhanced oil recovery (EOR)/improved oil recovery (IOR) [2]. Among these copolymers, PAMPS is of more special interest because of its strongly ionizable sulfonate groups and completely

¹ Статья публикуется в авторской редакции.