

11. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. — М.: Советское радио, 1977. — Т. 1. — 664 с.
12. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. — М.: Высшая школа, 1989. — 110 с.
13. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. — М.: Наука, 1983. — 239 с.
14. Гуревич М.М. Фотометрия. — Л.: Энергоатомиздат, 1983. — 272 с.
15. Афанасьев В.А. Оптические измерения. — М.: Высшая школа, 1981. — 229 с.
16. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. — Л.: Энергоатомиздат, 1990. — 256 с.
17. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термической обработки // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 1. — С. 86–90.
18. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В., Титов И.В. Релаксация тока в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI) // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 3. — С. 102–106.
19. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 2. — С. 79–83.
20. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. — Киев: Наукова думка, 1981. — 340 с.
21. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1972. — 399 с.

Поступила 04.12.2006 г.

УДК 543.226:541.123.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ И АММОНИЯ

А.С. Трунин, А.Ф. Макаров, И.В. Юлина, Д.В. Зипаев

Самарский государственный технический университет
E-mail: dvz7@mail.ru

Методами визуально-политермического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии изучено взаимодействие безводных двухкомпонентных систем $\text{NaClO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4NO_3 ; $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$ — ингредиентов альтернативных топлив.

Потребление традиционных горючих нефтяного происхождения в инфраструктуре промышленности сегодня значительно и достигает порядка 80 % его производства. Интенсивное потребление нефтяных углеводородов, связанное с бурным ростом транспорта и другой техники, истощаемость запасов нефти, возможность более рационального ее использования (для производства смазочных масел, синтетических материалов, ароматических соединений, искусственного белка и др.) остро ставят проблему замены горючих нефтяного происхождения на возобновляемые источники альтернативной энергетики [1].

Сжигание топливовоздушной смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания в условиях высоких температур при локальном или общем недостатке окислителя в смеси приводит к значительному загрязнению природной среды токсичными веществами и сажей. В крупных городах и промышленных центрах только на долю транспорта приходится до 40...60 % загрязнения воздушного бассейна. Техногенный углекислый газ CO_2 — один из факторов («парниковый» эффект) приближающегося глобального потепления климата.

Останутся источники углеводородного сырья в энергетике XXI века, или нет — зависит, в том числе, и от достижений в области альтернативной

энергетики, в первую очередь — снижения «углеродной» доли техногенных выбросов, то есть, насколько успешно будет решена проблема «чистого» малотоксичного топлива на *неуглеводородной* основе. Сложность этой проблемы — в её противоречивости, в нежелательной корреляции между токсичностью и экономичностью существующих воздушно-тепловых двигателей: с увеличением экономичности, как правило (но не всегда), возрастает вредность отработавших газов (ОГ) по выходу наиболее токсичного вещества — оксидов азота NO_x . Это объяснимо тем, что наиболее высокий КПД цикла воздушных двигателей внутреннего сгорания достигается при сжигании *бедных* смесей, с избытком воздуха до 1,5...2,0 — сверх стехиометрического количества (например, в дизелях). Массовая доля воздуха в составе рабочей топливовоздушной смеси составляет свыше 90...95 %, но основными компонентами воздуха являются азот (77 мас. %) и кислород (23 мас. %) — исходные компоненты образующихся окислов NO_x при высокой температуре в камере сгорания.

Кроме того, природные углеводороды содержат органические серо- и азотосодержащие соединения, при окислении (сгорании) которых в кислороде воздуха выделяются окислы углерода, азота, серы, что экологически опасно.

Последние исследования показали, что ряд многокомпонентных физико-химических систем типа «горючее + окислитель» с элементами органических и неорганических соединений способны к экзотермическому взаимодействию (без доступа воздуха), выделяя при этом значительное количество химически неактивных газов (рабочих тел), способных к эффективной работе расширения. В рамках поиска решения поставленной задачи был выполнен анализ перспективных горючих водородоносителей на основе водород-азот-кислородных соединений и др. В качестве недефицитного окислителя *монотоплив* наиболее перспективен нитрат аммония NH_4NO_3 , образующий легкоплавкие и высокорастворимые эвтектические молекулярно-гомогенизированные системы с некоторыми горючими аминной природы, в частности, с карбамидом (мочевинной) [2, 3].

Как известно, перхлораты – более мощные окислители, чем нитраты (селитры). Они находят применение в твёрдых ракетных топливах, как компоненты газогенерирующих составов, химических источников кислорода и водонаполненных взрывчатых веществ. В то же время недостатком перхлоратов как топливных окислителей является образование твёрдых остатков (NaCl) и возможных соединений хлора (HCl). Перхлоратные энергонасыщенные системы могут быть использованы как пиротехнические аккумуляторы высокого давления газов в некоторых технологических циклах (без компрессоров), для создания давления и распыления воды в пожаротушении, во взрывном деле, для создания окислительной или восстановительной газовой среды, в том числе с высокой температурой, как окислители в химической промышленности и окислители твёрдых топлив для гидрореактивных двигателей некоторых подводных аппаратов.

Наиболее недефицитными перхлоратами являются перхлораты натрия и аммония. Их можно отнести к возобновляемым веществам-окислителям, поскольку перхлорат натрия NaClO_4 получают электросинтезом растворов обычной поваренной соли NaCl , а при разложении перхлората натрия вновь образуется хлорид NaCl . При условии использования в электросинтезе электроэнергии от экологически чистых источников (ветер, волны, Солнце), или даже энергии АЭС, перхлорат натрия можно рассматривать как удобный способ хранения топливного кислорода (52 % по массе от NaClO_4).

В качестве технологичных топливных систем представляют интерес легкоплавкие системы соразмеримых горючих и окислителей, пригодные также для гражданского применения. Взрывопожароопасность окислительсодержащих систем резко снижается в присутствии воды-растворителя. Известно, что горение раствора наполненных перхлоратных систем, даже в присутствии взрывчатого горючего, возможно лишь при весьма высоком давлении (при обычной температуре зарядов $T \sim 300^\circ\text{K}$) [4].

В рамках поиска пути решения поставленной задачи (нахождения компонентов и смесей, как ингредиентов альтернативного топлива) был выполнен анализ некоторых перспективных систем, изучены их физико-химические свойства, изучены гетерогенные равновесия ряда актуальных двухкомпонентных систем (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики компонентов

Компонент	Чистота	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	Источник информации
NH_4NO_3	х.ч.	169,6	442,6	[5]
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	осч	132,7	405,7	[6]
NH_4ClO_4	х.ч.	240	513	[7]
NaClO_4	ч.	469	742	[8]

Система $\text{NaClO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$ представляет интерес в качестве окислительной фазы безатмосферных топлив, где горючий компонент – недефицитный карбамид. В доступной нам литературе данные по исследуемой системе отсутствуют. Несмотря на это, система является актуальной. Эксперимент проводился методом визуально-политермического анализа (ВПА) [9], сущность которого заключается в определении температуры плавления (кристаллизации), визуальном наблюдении температуры появления первых кристаллов, которые выделяются при медленном охлаждении (нагревании) и энергичном размешивании расплава, до получения воспроизводимых результатов. Отслеживание температуры осуществляется посредством термометра с диапазоном температур от 0 до $+500^\circ\text{C}$ и точностью до 1°C .

На основании полученных данных была построена диаграмма зависимости состава системы от температуры (рис. 1).

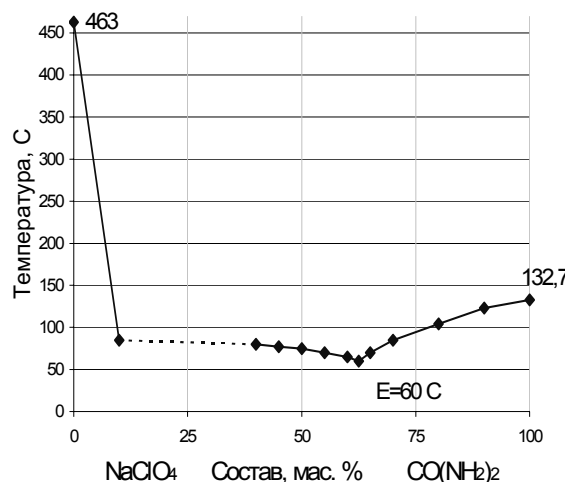
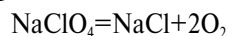


Рис. 1. Диаграмма состояния системы перхлорат натрия – карбамид

В присутствии дополнительных окислителей: нитратов аммония, металлов или других перхлоратов температура плавления многокомпонентной эвтектической смеси будет дополнительно понижаться. В зависимости от избытка окислителей или горючих, продукты-газы будут иметь окислительный или восстановительный характер.

В продуктах реакций горения или взрыва с горючими веществами образование конденсированной фазы NaCl из перхлората натрия не превысит 48 %, в соответствии с уравнением разложения перхлората натрия:



Для системы перхлорат натрия – карбамид были экспериментально определены состав и температура эвтектики – температура плавления соответствует 60 °С – состав – 62,5 % карбамида. Впервые построена диаграмма состояния.

Построение диаграммы состояния системы $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{--NH}_4\text{NO}_3$ так же представляет интерес для легкоплавких энергонасыщенных систем. Данные по этой системе в доступной нам литературе обнаружены не были.

В ходе эксперимента методом ВПА (рис. 2), были проведены единичные эксперименты на установке ДСК-500 [10, 11]. Средняя масса навески – 0,02 г. Скорость нагрева 4 °С/мин. Кривая нагревания системы в интервале температур от 20 до 200 °С эвтектического состава 90 % NH_4NO_3 – 10 % NH_4ClO_4 (мас. %) представлена на рис. 3.

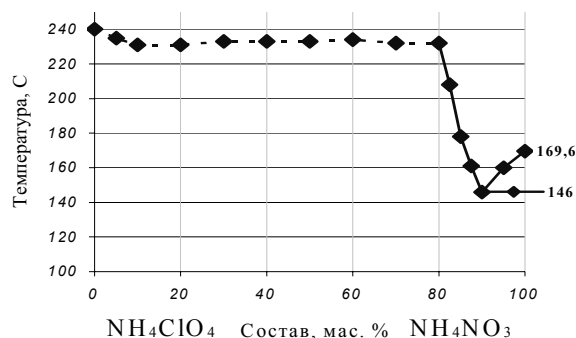


Рис. 2. Диаграмма состояния системы перхлорат аммония – нитрат аммония

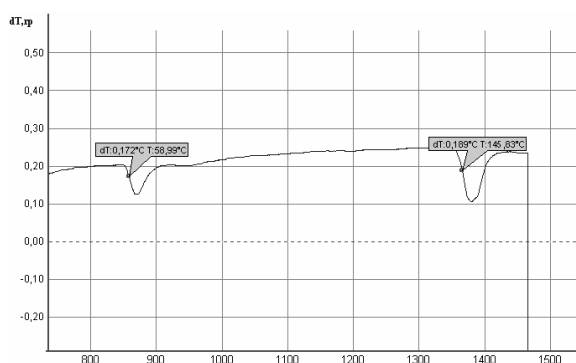


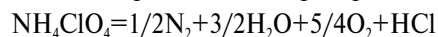
Рис. 3. Кривая нагревания системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_4\text{ClO}_4$ эвтектического состава

Температура эвтектики системы – 146 °С. Представленный на рис. 3 тепловой эффект при температуре 59 °С – предположительно полиморфный переход NH_4NO_3 .

Во время проведения эксперимента было установлено, что при концентрации NH_4ClO_4 в системе

начиная с 20 и до 90 мас. % наблюдается вспенивание. Это свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции.

Из эвтектической окислительной смеси $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 90/10 в продуктах реакций горения или взрыва с горючими веществами образование конденсированной фазы (в отличие от продуктов разложения NH_4ClO_4) – отсутствует, но выделяется примерно 3,6 % хлористого водорода HCl от начальной массы эвтектики – в соответствии с уравнением полного разложения перхлората аммония:



Впервые была исследована система нитрат аммония – перхлорат аммония. Данная система относится к ряду окислительных. Эвтектика наблюдается при температуре 146 °С и 10 мас. % перхлората аммония.

Система $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NaClO}_4$ представляет интерес как система из весьма высокорастворимых солей, при нагревании образующей окислительные газы, где основной компонент – недефицитный нитрат аммония. В доступной нам литературе данные по системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NaClO}_4$ не обнаружены.

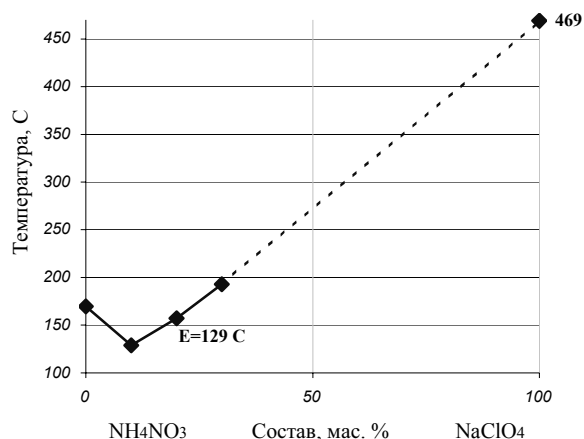


Рис. 4. Диаграмма состояния системы нитрат аммония – перхлорат натрия

Эксперимент проводился методом ВПА. В ходе исследования наблюдалось обильное пенообразование в пределах от 30 до 99 мас. % NaClO_4 , что свидетельствует об окислительно-восстановительной реакции. Исследуемая смесь имела эвтектику 10 % NaClO_4 при температуре плавления 129 °С (рис. 4). Масса твёрдого остатка (NaCl) не превысит 5 % от массы сплава окислительных солей.

Как показали дальнейшие исследования, введение горючего-карбамида в двойную систему окислительных солей $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NaClO}_4$ до стехиометрического количества ~25 % понижает температуру плавления тройной системы ниже 100 °С. Однако образуемый сплав обладает чрезвычайной гигроскопичностью и при обычном давлении 1 атм. не поджигается, даже с использованием найденных катализаторов, присутствие которых обеспечивает сгорание двойного сплава NH_4NO_3 /карбамид 80/20.

Таким образом, предлагаемые разнообразные перхлоратные композиции могут быть использованы как энергоносители и газогенераторы в различных технических областях, в том числе и в решениях по возобновляемой (неуглеводородной) энер-

гетике. Физико-химические исследования составов большей мерности (три и более) дают предпосылки для перехода на новый технологический уровень при разработке энергонасыщенных материалов с комплексом заданных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. — М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 34–37.
2. Макаров А.Ф., Трунин А.С. Альтернативные азото-водородные топлива и окислители // Известия Самарского научного центра РАН. — 2004. — Спецвыпуск. — С. 230–242.
3. Макаров А.Ф., Трунин А.С. Уникальная разновидность водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. — 2005. — № 4. — С. 42–49.
4. Анников В.Э., Кондриков Б.Н., Корнеев С.А. и др. Детонация и горение растворов на основе перхлората натрия // Взрывное дело. — 1982. — № 84/41. — С. 38.
5. Термические константы веществ. Выпуск 111 / Под ред. В.П. Глушко и др. — М.: АН СССР, 1968. — С. 30.
6. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1983. — С. 242.
7. Термические константы веществ. Вып. 111 / Под ред. В.П. Глушко и др. — М.: АН СССР, 1968. — С. 42.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Выпуск X. — Ч. 1. / Под ред. В.П. Глушко и др. — М.: АН СССР, 1981. — С. 132.
9. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. — Куйбышев: КнТИ, 1977. — Рукопись представлена ВИНТИ 16 февраля 1978. № 548-78. — 64 с.
10. Мошенский Ю. В., Трунин А.С., Космынин А.С. Система термического анализа для калориметрических исследований. — Самара: Научное издание, 1999. — С. 64.
11. Космынин А.С., Кирьянова Е.В., Трунин А.С. Исследование фазовых равновесий конденсированных систем методом высокотемпературной калориметрии. — Самара: Научное издание, 1999. — С. 56.

УДК 543.253

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БУТАНОЛА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина

Алтайский государственный университет
E-mail: stas@chem.asu.ru

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено воздействие высокочастотного электромагнитного поля радиочастотного диапазона на ток анодных пиков Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в присутствии бутанола, молекулы которого адсорбируются на поверхности электрода, уменьшая его свободную поверхность. Показано, что в результате воздействия поля на систему электрод-электродлит, происходит устранение ингибирования электродных процессов, что обусловлено десорбцией молекул адсорбата с поверхности электрода. Десорбирующее воздействие высокочастотного поля доказано измерением степени заполнения электрода молекулами бутанола и параметров адсорбционного уравнения Фрумкина.

Введение

Воздействие физических полей различной природы, может приводить к существенному увеличению скорости протекания электродных процессов, влиять на физико-химические свойства растворов [1–7]. Предполагается, в частности, что при действии электромагнитных полей происходят процессы изменения структуры воды и водных растворов [5–7]. Однако возможные изменения строения границы раздела фаз при наложении внешнего электромагнитного поля до сих пор не исследовались, в то время как изменение состояния компонентов, подвергшихся облучению в растворе, должно сказаться на их состоянии в поверхностном

слое и привести к изменению структуры двойного электрического слоя (ДЭС) и адсорбционной способности поверхностно-активных органических веществ (ПАВ) в случае их присутствия в растворе. Исследования в этой области позволяют расширить представления о влиянии внешних воздействий на электрохимическую систему.

Начатые нами исследования позволили установить, что при воздействии низкоинтенсивного (мощность менее 1 Вт) высокочастотного электромагнитного поля (диапазон частот от 30 до 200 МГц) наблюдается частичная десорбция поверхностно-активных катионов (тетрабутиламмония и цетилпиридиния) [8, 9] и анионов (лаурил-