

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Andris Actiņš

**FIZIKĀLĶĪMISKIE PROCESI UZ MAINĪGA
SASTĀVA FĀŽU ROBEŽVIRSMĀM**

Promocijas darbs



Vadītājs doc., ķ.z.k.

Gunārs Slaidiņš

Rīga
1998

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedrā laika posmā no 1971. līdz 1998. gadam.

Darba raksturs: promocijas darbs ķīmijas nozarē fizikālās ķīmijas apakšnozarē

Darba recenzenti:

1. Dr.habil.chem., prof. I.Vītiņa
2. Dr.habil.chem., prof. S.Trusovs
3. Dr.habil.phys., prof. J.Tiliks

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes ķīmijas nozares Habilitācijas un promocijas padomes atklātā sēdē 1998. gada 19. martā plkst. 17.30 Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē, Kr. Valdemāra ielā 48, 21. telpā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulv. 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā Rūpniecības ielā 10.

SATURS

1. IEVADS	5
2. LITERATŪRAS APSKATS	8
2.1. MnO ₂ elektroķīmija	8
2.1.1. MnO ₂ struktūra	8
2.1.2. γ-MnO ₂ elektrosintēze	11
2.1.3. MnO ₂ elektroķīmiskā reducēšanās sārmainā vidē	18
2.2. Nātrija polisulfīda elektroķīmija	25
2.2.1 Aktualitāte	25
2.2.2. Nātrija – sēra stāvokļa diagramma	27
2.2.3 Nātrija polisulfīda Na ₂ S _x fizikālās īpāšības	29
2.2.4. Elektrodu procesu kinētika	33
2.3. Akmens materiālu korozija	35
2.3.1. Pieminekļu celtniecībā izmantojamo akmens materiālu raksturojums	35
2.3.2. Karbonātiežu korozija	37
3. DARBA METODIKA	40
4. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE	45
4.1. MnO ₂ elektroķīmija	45
4.1.1. Skābekļa reducēšanās uz MnO ₂ elektroda	45
4.1.2. Strāvu aditivitātes principa pārbaude	53
4.1.3. γ-MnO ₂ elektroķīmiskās reducēšanās šķīstošo produktu noteikšana	55
4.1.4. γ-MnO ₂ elektroķīmiskās reducēšanās pētījumi ar hronoamperometrijas metodi	62
4.1.5. Mn ²⁺ anodiskā oksidēšanās	66
4.2. Elektrodu procesu kinētika kausētā nātrija polisulfīdā Na ₂ S _x	74
4.2.1. Sēra ķīmiskais potenciāls kā sastāva funkcija	74
4.2.2. Koncentrācijas polarizācijas vienādojumi stacionārā režīmā	76
4.2.3. Polarizācijas līknes kausētā nātrija polisulfīdā	78
4.2.4. Difūzijas impedance	82
4.2.5. Sistēmas Na–S stāvokļa diagramma un Na ₂ S _x sastāva noteikšana	86
4.3. Šūnakmens un tā korozijas produktu pētījumi	90
4.3.1. Kalcīta kā mainīga sastāva cietā šķīduma kristālrežģa parametri	90
4.3.2. Šūnakmens pieminekļu materiālu korozija	97
5. SECINĀJUMI	106
6. LITERATŪRAS SARAKSTS	107

SAĪSINĀJUMI

CHVA – cikliskā hronovoltamperometrija

HA – hronoamperometrija

HP – hronopotenciometrija

HVA – hronovoltamperometrija

MKM – mazāko kvadrātu metode

RDE – rotējošais diska elektods

RDGE – rotējošais diska elektods ar gredzenu

1. IEVADS

Tehnikas nozaru daudzveidīgā attīstība nosaka nepieciešamību pētīt procesus, kas notiek uz dažādu fāžu robežvirsmām.

Promocijas darbā ir ietvertas 3 tēmas, kas atbilst LU Fizikālās ķīmijas katedras zinātnisko pētījumu virzieniem dažādos laika periodos:

1. Mangāna dioksīda (MnO_2) elektroķīmija.
2. Elektrodu procesu kinētika kausētā nātrija polisulfīdā Na_2S_x .
3. Kultūrvēsturisko pieminekļu akmens materiālu korozija.

Pirmās divas tēmas attiecas uz mainīga sastāva – nestehiometrisko un polistehiometrisko sistēmu elektroķīmiju, taču veikto pētījumu satura un arī pētījumu objektu būtisko atšķirību dēļ šīs tēmas tiek izdalītas atsevišķi, bet trešā – uz dabīgo akmens materiālu, kas parasti ir cietie šķīdumi, koroziju un ar to saistītām problēmām.

Pētījumi **MnO_2 elektroķīmijā** tika veikti doc., ģ.z.k. G.Slaidiņa vadībā, sadarbojoties ar PSRS ZA Elektroķīmijas institūtu (prof. V.Bagockis), un bija orientēti uz MnO_2 elektroda raksturlielumu uzlabošanu daudzās elektroķīmiskajās sistēmās, galvenokārt ķīmiskajos strāvas avotos. Tika izvirzīti vairāki mērķi:

- * MnO_2 kā katodmateriāla taupīgāka un pilnīgāka izmantošana ķīmiskajos strāvas avotos;
- * MnO_2 reducēšanas mehānisma izpēte;
- * MnO_2 elektroizgulsnēšanās mehānisma izpēte.

Sērijveida ražotās zinātniskās pētniecības aparatūras (potenciostatu) pieejamība un jaunu pētniecības metožu attīstība (rotējošais diska elektrods) 80. gados ļāva paplašināt iegūstamās informācijas veidu un apjomu, kā arī paplašināt priekšstatus gan par MnO_2 iegūšanu elektrosintēzes procesā no Mn^{2+} skābos ūdens šķīdumos, gan par MnO_2 elektroķīmisko reducēšanos. Svarīgākais darba rezultāts – tiešu pierādījumu iegūšana par šķīstošu Mn(II) un Mn(III) savienojumu veidošanos, reducējot MnO_2 sārmainā vidē. Par pētījumiem MnO_2 elektroķīmijā ir publicēti 6 zinātniskie raksti, par rezultātiem ir sniegti ziņojumi 3 zinātniskajās konferencēs.

Pētījumu rezultātiem ir praktiska nozīme ne tikai ķīmisko strāvas avotu ar sārmu elektrolietiem pilnveidošanā, bet arī analītiskajā ķīmijā, lai noteiktu Mn ar inversās hronopotenciometrijas (stripings) metodi, un elektrotehnikā, lai vizualizētu elektriskos signālus.

Pētījumi par **elektrodu procesu kinētiku kausētā nātrija polisulfidā Na_2S_x** tika veikti doc., ģ.z.k. G.Slaidiņa un doc., ģ.z.k. A.Vosekalna vadībā, sadarbojoties ar Saratovas ķīmisko strāvas avotu zinātniskās pētniecības institūtu (НИИХИТ), un saistīti ar Na–S augsttemperatūras akumulatoru radīšanu. 80. gadu beigās un 90. gadu sākumā Na–S sistēmas pētījumi tika forsēti visā pasaulē, lai radītu elektroautomobiļu akumulatoru ar izciliem raksturlielumiem, piem., augstu īpatnējo jaudu. Veiktie pētījumi ļāva apstiprināt masas pārnesei noteicošo lomu inertu elektrodu procesu kinētikā kausētā nātrija polisulfidā. Tika attīstīta vispārināta pieeja, lai analītiski saistītu galvaniskā elementa $\text{Na}/\text{Na}_2\text{S}_x/\text{C}$ termodinamiskos parametrus ar masas pārnesei parametriem un ar galvaniskā elementa voltampērraksturlielumiem. Tālāka pieejas attīstīšana ļāva saistīt voltampērlīknes formu ar sistēmas Na–S stāvokļa diagrammu. Rezultātā tika piedāvāts un eksperimentāli apstiprināts paņēmieni Na–S sistēmas likvidusa līnijas stāvokļa noteikšanai, lietojot viena, zināma sastāva nātrija polisulfīdu, un otrādi, nātrija polisulfīda sastāva noteikšanai, kombinējot stacionārās polarizācijas līknes parametrus ar kādu relaksācijas metodi (hronopotenciometriju), par zināmu pieņemot likvidusa līnijas stāvokli. Par polisulfīdu pētījumiem ir publicēti 3 zinātniskie raksti, par pētījumu rezultātiem ir ziņots 3 Vissavienības konferences. Pētījumiem ir teorētisks raksturs un to rezultāti var tikt izmantoti citu sistēmu aprakstā, lai saistītu termodinamiskos un masas pārnesei parametrus.

Sākot ar 1990. gadu ir veikti **kultūrvēsturisko pieminekļu akmens materiālu korozijas** pētījumi. Pētījumu virzienu Ķīmijas fakultātē vada doc., Dr.ķīm. A.Spricis un tiem ir praktiska nozīme kultūrvēsturisko pieminekļu konservācijā un restaurācijā, pieminekļu materiālu korozijas aizkavēšanā. Darba uzdevums bija iegūt pētījumu rezultātus, kuri var tikt izmantoti, izstrādājot konservācijas un restaurācijas projektus.

Lai gan visā Eiropā, t.sk. Latvijā, pēc 1990. gada ir ievērojami samazinājies vides un tieši atmosfēras piesārņojums ar akmens materiāliem kaitīgām vielām (sēra

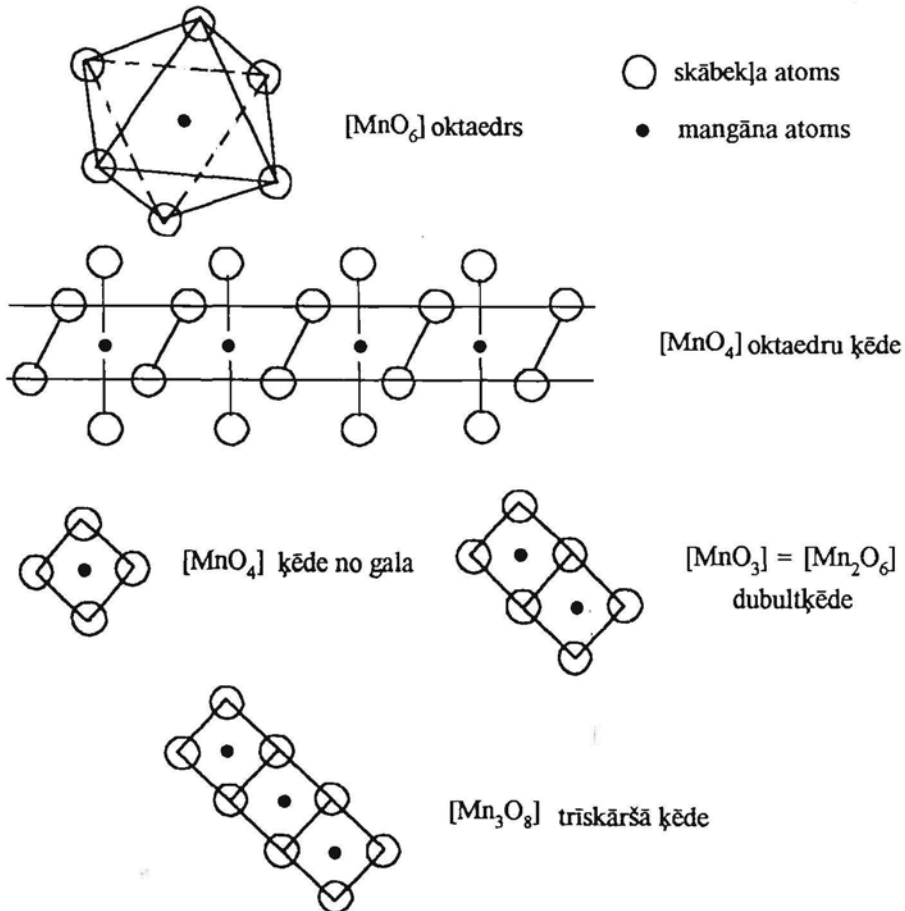
oksīdiem), jau agrākajos gados radītie piesārņojuma kaitējumi ir saglabājušies. Bez tam pēdējos gados uzmanība pamatoti tiek akcentēta uz citu, gan dabīgo, gan tehnogēno vielu (ūdenī šķīstošo sāļu), gan bioapauguma kaitīgo ietekmi uz akmens materiāliem. Pētījumi ir vērsti uz pieminekļu materiāliem svešo vielu identifikāciju un izpēti. Par pētījumu rezultātiem ir sniegti ziņojumi 7 starptautiskās un republikas konferencēs.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. MnO₂ ELEKTROĶĪMIJA

2.1.1. MnO₂ struktūra

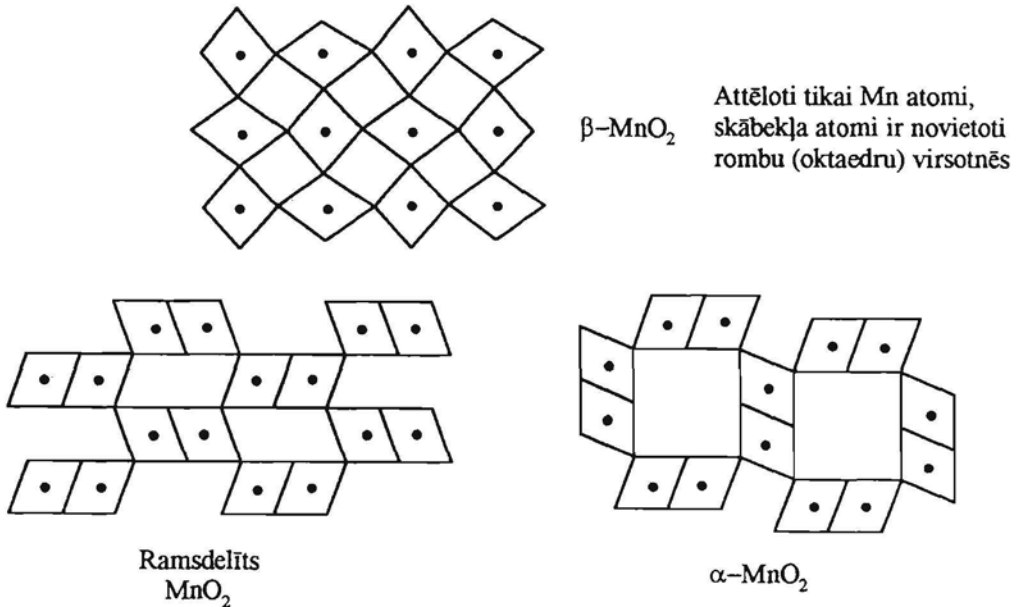
Mangāna dioksīda katalītisko un elektroķīmisko aktivitāti lielā mērā nosaka tā kristāliskā struktūra. Ir pazīstamas vairākas kristāliskās modifikācijas (α , β , γ , δ , ρ , ramsdelīts, nsutīts) un dažas no tām tiek dalītas sīkāk (γ , γ' , γ'') [1-7]. β 'un γ modifikācijām ir raksturīga struktūru nesakārtotība. Tā izpaužas tādējādi, ka skābekļa atomi veido blīvajam heksagonālajam pakojumam tuvu sakārtojumu, bet mangāna atomi aizpilda pusi no oktaedriskajiem tukšumiem starp skābekļa atomiem. Šim aizpildījumam ir varbūtējs raksturs.



2.1. zīm. Pamatelementi MnO₂ struktūru atvasināšanai

Visu modifikāciju pamatelements ir $[\text{MnO}_6]$ oktaedrs (2.1. zīm.). Ja oktaedrus savā starpā savieno tā, ka šķautnes divi skābekļa atomi ir kopīgi ar vienu blakus oktaedru, bet pretējās šķautnes divi skābekļa atomi ir kopīgi ar otru blakus oktaedru, iegūst bezgalīgu oktaedru ķēdi $[\text{MnO}_4]$. Savukārt divas oktaedru ķēdes var savienot tā, lai vienas ķēdes oktaedram būtu 3 kopīgi skābekļa atomi ar blakus ķēdes diviem oktaedriem, iegūstot dubultķēdi $[\text{Mn}_2\text{O}_6]$. Līdzīgi var iegūt trīskāršo ķēdi $[\text{Mn}_3\text{O}_8]$ un pat bezgalīgu ķēžu slāni $[\text{MnO}_2]$, kā tas, domājams, realizējas $\rho\text{-MnO}_2$ struktūrā.

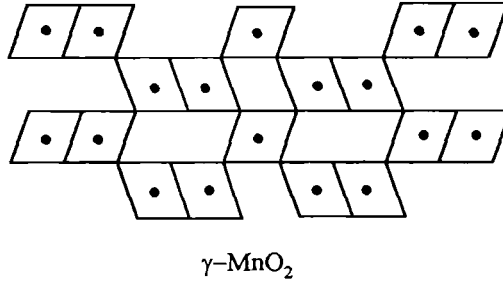
Savukārt šīs dažādās oktaedru ķēdes var tikt savienotas savā starpā ar kopīgiem oktaedru virsotnēs esošiem skābekļa atomiem. Savienojot šādi monoķēdes, iegūst $\beta\text{-MnO}_2$ struktūru (2.2. zīm.). Savienojot dubultķēdes tā, lai veidotos 1×2 ar mangāna atomiem neaizņemti "caurumi", iegūst ramsdelīta struktūru [8-10]. Ja dubultķēdes savieno tā, lai veidotos 1×1 un 2×2 "caurumi" – iegūst $\alpha\text{-MnO}_2$ struktūru.



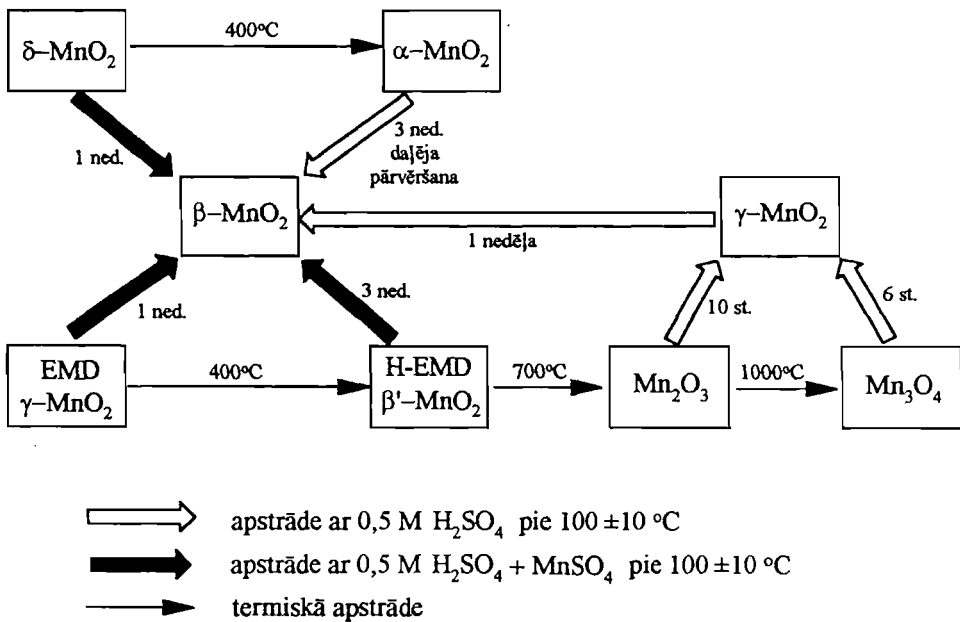
2.2.zīm. $\beta\text{-MnO}_2$, ramsdelīta un $\alpha\text{-MnO}_2$ struktūru projekcijas oktaedru ķēžu garenvirzienā

$\alpha\text{-MnO}_2$ struktūras un psilomelāna (ar 1×1 un 2×3 caurumiem) struktūras stabilizēšanai ir nepieciešama liela izmēra joni (K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+}) un šķīdinātāja molekulu novietošanās 2×2 vai 2×3 caurumos.

Ja dubultķēdes un monoķēdes savā starpā savienojas tā, lai veidotos 1×1 un 1×2 “caurumi” ar nejausu monoķēžu sadalījumu struktūrā, veidojas nesakārtota struktūra ar vāji izteiktu rentgendifrakcijas ainu (2.3 zīm.). Šādu oksīdu pieņemts apzīmēt kā $\gamma\text{-MnO}_2$ [11]. $\gamma\text{-MnO}_2$ veidojas, skābos šķīdumos elektroķīmiski oksidējot Mn^{2+} .



2.3. zīm. $\gamma\text{-MnO}_2$ struktūras projekcija oktaedru ķēžu garenvirzienā



2.4. zīm. Mangāna oksīdu pārveidošanās pēc [12-15]. EMD – elektrolītiskais mangāna dioksīds, H-EMD – MnO_2 ar difūziem $\beta\text{-MnO}_2$ difrakcijas refleksiem

No $\gamma\text{-MnO}_2$ elektrosintēzes un tā elektroķīmiskās reducēšanas izpētes un izpratnes viedokļa svarīgas ir mangāna oksīdu savstarpējās pārvērtības karstos atšķaidītos (0,5 M) sērskābes šķīdumos ar vai bez MnSO_4 klātbūtnes [13, 14]. Šo

pārvērtību un termisko pārvērtību shēma ir dota 2.4. zīmējumā [12-15]. Iespējams, ka, apstrādājot Mn_2O_3 vai Mn_3O_4 ar karstu sērskābes šķīdumu, daļa oksīda tajā izšķīst, veidojot $MnSO_4$, līdz ar to praktiski šo oksīdu apstrāde notiek $H_2SO_4 + MnSO_4$ šķīdumā. Elektrolītiskais γ - MnO_2 (EMD) jau ir veidojies Mn^{2+} jonus saturošā šķīdumā un ir bijis ar to līdzsvarā, tāpēc EMD karsēšana sērskābes šķīdumā neizsauc papildus Mn^{2+} veidošanos.

Līdzīgos rūpnieciskās γ - MnO_2 elektrosintēzes apstākļos ($MnSO_4 + H_2SO_4$ šķīdumi, temperatūra ap $90\text{ }^\circ\text{C}$) šāda pārveidošanās par β - MnO_2 netiek novērota. Papildus nozīme šajā gadījumā varētu būt elektroda elektroķīmiskajai polarizācijai.

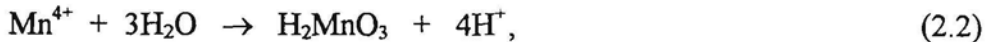
2.1.2. γ - MnO_2 elektrosintēze

Pētījumi par γ - MnO_2 veidošanās procesu, elektroķīmiski oksidējot Mn^{2+} skābā vidē, bija sākti jau 1916.g. [16], un bija piedāvāts trīsstadiju mehānisms:

1. stadija – tiešā Mn^{2+} elektroķīmiskā oksidēšana par Mn^{4+} :



2. stadija – hidrolīze:



3. stadija – dehidratācija:



Sakarā ar pāreju uz masveida elektrolītiskā MnO_2 izmantošanu ķīmisko strāvas avotu ražošanā, interese par elektrosintēzes reakcijas mehānismu strauji pieauga 60. gados.

Tika konstatēts [17], ka MnO_2 veidošanās process ir sarežģītāks un oksidējoties no Mn^{2+} rodas starpprodukts



kas tālāk disproporcionējas



bet Mn^{4+} hidrolizējas



Ieviešot procesa stadiju apzīmējumus:

E – viena elektrona pārnese,

2E – divu elektronu pārnese vienā stadijā,

D – disproporcionēšanās,

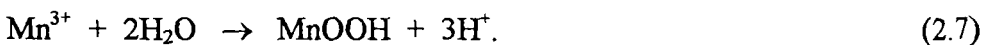
H – hidrolīze + dehidrogenēšanās,

tad MnO_2 veidošanos, notiekot reakcijām 2.1, 2.2 un 2.3, saīsināti var apzīmēt kā (2EH), bet, notiekot reakcijām 2.4, 2.5 un 2.6, – kā (EDH).

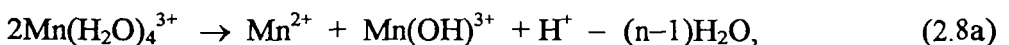
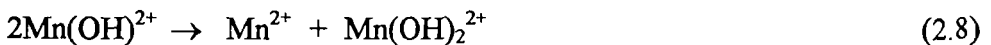
Hidrolīzes reakciju vienādojumu (2.3) un (2.6) pieraksts neatspoguļo patieso procesa norisi, piemēram, reakcija (2.6) var būt salikta no 5-6 stadijām.

Izvērtējot polarizācijas mērījumus, potenciometriskās titrēšanas līknes un pieelektroda zonas gaismas absorbcijas spektrus, ir apstiprināta Mn^{3+} veidošanās. Koncentrētās skābēs tiek pieļauta tieša Mn^{3+} oksidēšanās par Mn^{4+} (EEH), bet atšķaidītās – Mn^{3+} disproporcionēšanās (EDH). Abos gadījumos MnO_2 veidojas kā hidrolīzes produkts. Tiek pieļauta arī Mn^{3+} hidrolīze par Mn_2O_3 [18], pie tam Mn^{3+} un Mn^{4+} stabilitāte hidrolīzes procesā ir līdzīga.

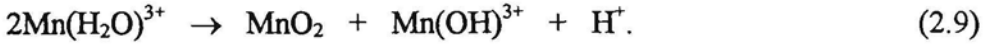
Darbā [19], analizējot elektroizgulsnēta $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda potenciāla buferšķīdumā pie $\text{pH}=7,0$ atkarību no izgulsnēšanas šķīduma pH , konstatēts, ka iespējama arī Mn^{3+} hidrolīzes reakcija (2.7) un līdzsvara potenciāla samazināšanās, gulsnējot $\gamma\text{-MnO}_2$, taču MnOOH tiek uzskatīts par MnO_2 elektroizgulsnēšanas reakcijas blakus produktu intervālā $3 < \text{pH} < 5$



Tā kā ir pierādīta $\text{Mn}(\text{OH})^{2+}$ jona pastāvēšana ūdens šķīdumos [20], tad $\text{Mn}(\text{III})$ disproporcionēšanās reakcija var notikt dažādās hidrolīzes pakāpēs [19], piemēram:



kas noved pie mehānisma (EHD) iespējamības un MnO_2 veidošanās ar mazāku kopīgo stadiju skaitu. Līdzīgi rezultāti var būt arī hidratēta Mn^{3+} disproporcionēšanās gadījumā



Varbūtīgāks ir process ar mazāku stadiju skaitu.

Potenciālu apgabalā, kurā notiek ūdens sadalīšanās, var notikt reakcija:



Reakcijā (2.11) rodas atomārais skābeklis uz virsmas absorbētā stāvoklī:



Molekulārais skābeklis skābos šķīdumos neoksidē Mn^{2+} . Mn(III), kas radies ķīmiski, tālākās reakcijās var piedalīties līdzīgi kā Mn^{3+} , kas ģenerēts elektroķīmiski.

Tā kā $\gamma\text{-MnO}_2$ iegūšana notiek sērskābes šķīdumos, tad nav izslēgta arī persulfāta rašanās:

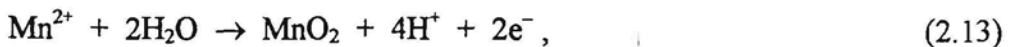


kas var piedalīties Mn^{2+} oksidēšanā (arī šķīdumā) vai arī sadalīties par sērskābi un peroksīdu.

Ir konstatēts [21], ka Mn^{2+} oksidēšanās notiek ātri un galvenais produkts ir MnO_2 , ja $\text{pH} < 5$, bet pie $\text{pH} > 5$ oksidēšanās process ir lēns un rodas divas fāzes – MnO_2 un MnOOH .

Potenciodinamiskās metodes un rotējošā diska elektroda ieviešana MnO_2 elektroķīmijas pētījumos ļāva daudzveidot iegūstamo informāciju [22-27].

Novērots, ka 0,002 M MnSO_4 šķīdumā I-E atkarība nav atkarīga no elektroda rotācijas ātruma, ja pH ir 1–2, bet pie $\text{pH}=3$ parādās strāvas atkarība no rotācijas ātruma. Strāvas difūzijas un kinētikas kontroles raksturu apstiprina arī aktivācijas enerģijas mērījumi [22, 23]. Ir tikai mēģināts izskaidrot divas pakāpes potenciodinamiskajās līknēs. Pirmajai pakāpei atbilst MnO_2 veidošanās saskaņā ar vienādojumu:



bet otrai pakāpei



Cikliskajās voltampērlīknēs tiek novēroti arī divi $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanas strāvas maksimumi [23, 24] un to skaidro ar MnOOH kā starpprodukta veidošanos pat pie

pH 1–2!. Oksidējot Mn^{2+} 0,001 M šķīdumā 60 °C temperatūrā, ir konstatēta MnO_4^- jona veidošanās [25]. MnO_4^- veidošanās nav izslēgta arī zemākās temperatūrās un pie lielākām Mn^{2+} koncentrācijām, taču ar lietotajām metodēm to nav bijis iespējams konstatēt. Nav izslēgta pat Mn^{3+} kompleksa veidošanās ar MnO_4^- [27].

MnO_2 anodiskās oksidēšanas reakciju jau izgulsnētais oksīds ietekmē divējādi. Mangāna sulfāta un sērskābes šķīdumā izgulsnēšanas sākumstadijā tas Mn^{2+} oksidēšanas reakciju katalizē, bet, oksīda kārtiņai augot, reakcijas ātrums samazinās [28, 29]. Lietojot rotējošā diska elektrodu ar gredzenu (RDGE), tika noskaidrots, ka Mn^{2+} oksidēšanas reakcijā rodas šķīstoši starpprodukti, kas uz gredzena elektroda tiek reģistrēti kā Mn(III) savienojumi [28]. Diska un gredzena elektrodu strāvu neatkarību no elektroda rotācijas ātruma potenciodynamisko līkņu sākumposmā ir iespējams izskaidrot ar Mn^{2+} oksidēšanos par Mn^{4+} ar divu elektronu pārneši vienā elementāraktā un sekojošu Mn(IV) ķīmisko reakciju ar Mn^{2+} difūzijas slānī. Mn(IV) pāreja šķīdumā un hidrolīze uz virsmas ar $\gamma\text{-MnO}_2$ veidošanos (2EH) ir konkurējoši procesi un to ātrumi nav būtiski atkarīgi no elektroda potenciāla.

Pie potenciāla, lielāka par 1,4 V, kas mērīts pret normālo ūdeņraža elektrodu (NŪE), potenciodynamiskajās līknēs tiek novērota gredzena elektroda strāvas atkarība no elektroda rotācijas ātruma. Tas liecina par $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroizgulsnēšanas reakcijas mehānisma izmaiņu.

Ir vairākkārtīgi veikti krāsas maiņas novērojumi šķīdumam pieanoda zonā [30]. Ja arī pieņem, ka pieanoda zonā novērotais rozā krāsojums atbilst Mn^{3+} , nav iespējams izdarīt nekādus secinājumus par lādiņa pārnesei procesiem uz elektroda virsmas, bet Mn^{3+} var veidoties ķīmiskajās reakcijās jau šķīdumā.

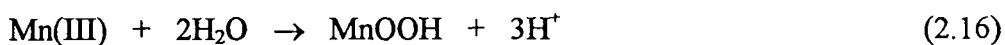
Analizējot pētījumus ar cikliskās hronovoltamperometrijas (CHVA) metodi platīna elektrodam dažāda sastāva MnSO_4 un H_2SO_4 šķīdumos pie dažādām temperatūrām un dažādiem potenciāla izvērse ātrumiem, t.sk. ar izvērse apstādīnāšanu [31], var izdarīt šādus secinājumus:

1. Oksīda kārtiņas veidošanās ar augstu iznākumu pēc strāvas notiek, ja sērskābes koncentrācija nav lielāka par 20 masas %. 30% sērskābes šķīdumā un pie vēl

lielākas koncentrācijas dominē anodiskās oksidēšanas reakcijas šķīstošie produkti.

2. Temperatūru intervālā no 10 līdz 80 °C augstāks iznākums pēc strāvas ir intervāla galos, pie tam pie 10 °C un 80 °C iegūto oksīdu elektroķīmiskās reducēšanās notiek atšķirīgi.
3. Pētījumi ar dažādiem izvēršes ātrumiem, ja MnSO_4 koncentrācija ir 0,5 M/l, bet temperatūra 10 vai 70 °C, liecina, ka abās temperatūrās biežāka oksīda kārtiņa inhibē Mn^{2+} oksidēšanos.

Rezultāti tiek apspriesti saistībā ar diviem MnO_2 veidošanās mehānismiem: (EHE), kombinējot secīgi reakcijas (2.4), (2.16) un (2.15)



un (EDH), pirmo (EHE) uzskatot par varbūtīgāku, neatkarīgi no procesa apstākļiem [31].

CHVA katodiskajās līknēs kā elektroķīmiskās reducēšanās limitējošā stadija pie temperatūras, mazākas par 20 °C, tiek uzskatīta Mn(III) reducēšanās



bet pie temperatūras, lielākas par 60 °C – pirmā elektrona pārnese un šķīšana ar disproporcionēšanos [31]



Analizējot rezultātus, nav apspriests tas, ka atšķaidītākos H_2SO_4 šķīdumos (20 un 10%) un pie mazākās MnSO_4 koncentrācijas (0,02 M) Mn^{2+} oksidēšanas strāvas ir lielākas, bet MnO_2 elektroķīmiskā reducēšanās notiek vienā stadijā kā praktiski apgriezenisks process (katodiskā polarizācija ap -100 mV).

Nav izslēgts, ka Mn^{2+} anodiskās oksidēšanas procesā kāda loma kā starpsavienojumam varētu būt Mn(VII)–(MnO_4^-). Ir noteikts, ka Mn^{2+} anodiskā oksidēšana līdz MnO_4^- notiek temperatūrās, ne augstākās par 20–25 °C, bet maksimālais iznākums ir gadījumā, ja H_2SO_4 koncentrācija ir 30 masas %. Procesu katalizējošā Ag(I) klātbūtne būtiski pārdala iznākumu pēc strāvas starp MnO_2 un MnO_4^- par labu MnO_4^- [32].

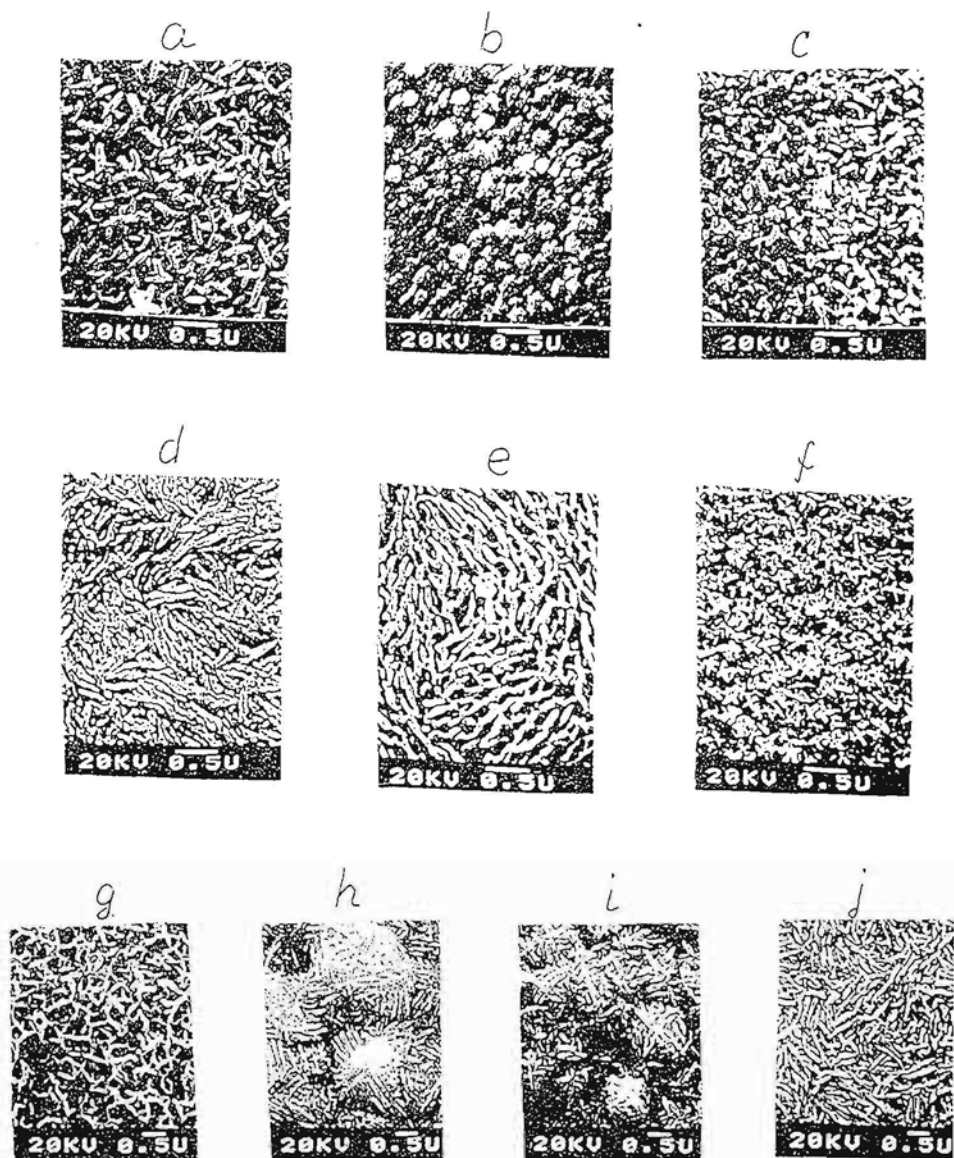
Par mangāna dioksīda strukturālajām atšķirībām, paaugstinot elektroizgulsnēšanas temperatūru no 70 uz 90 °C, liecina iekšējo spriegumu virziena maiņa pārklājuma kārtiņā [33]. Elektrolīze veikta šķīdumos, kas satur MnSO_4 120 g/l un H_2SO_4 20–80 g/l. Pie zemākas sērskābes koncentrācijas (20 g/l) pie 70 °C ir novērota iekšējo spriegumu rakstura maiņa elektrolīzes gaitā, kas var netieši liecināt par oksīda kārtiņas pārveidošanos vai secīgi izgulsnētā MnO_2 īpašību atšķirībām elektrolīzes laikā.

Ar skanējošo elektronmikroskopu (SEM) izdarītie elektroizgulsnētā mangāna dioksīda uzņēmumi liecina, ka oksīdam ir izteikta sīkporaina struktūra un ka pat neliela izgulsnēšanas apstākļu maiņa (strāvas blīvums, elektrolīta sastāvs) izraisa submikrokristālu (?) formas un tekstūras maiņu. Pat viena pārklājuma robežās dažādos (punktos) apgabalos ir redzamas atšķirības [34] (2.5. zīm.)

Pārklājuma daļiņu ārējā formā kaut kādā pakāpē izpaužas mikrostruktūra. Formu daudzveidība var liecināt par lielo mikrostruktūru daudzveidību, kas savukārt var būt kā sekas Mn atomu sadalījuma pa skābekļa atomu blīvā heksagonālā pakojuma oktaedriskajiem tukšumiem varbūtējam raksturam. Ja $\gamma\text{-MnO}_2$ kristāliskā nesakārtotība ir par cēloni elektroizgulsnēta $\gamma\text{-MnO}_2$ daļiņu formu daudzveidībai un ķīmisko un fizikālo īpašību atšķirībām, tad tas lielā daudzveidībā izpaužas gan elektroizgulsnēšanas procesa gaitā un arī elektroķīmiskās reducēšanas procesā un traucē noteikt reakciju mehānismu.

Analizējot pētījumus par Mn^{2+} elektroķīmisko oksidēšanos, var secināt, ka:

- piedāvāti vairāk vai mazāk pamatoti vairāki reakcijas mehānismi (2EH), (EHE), (EEH), (EDH), (EHD);
- oksidēšanās-reducēšanās mehānismi nav pilnībā noskaidroti un tie ir sarežģīti ar dažādu starpproduktu varbūtēju veidošanos;
- ir iespējama mehānisma maiņa, variējot $\gamma\text{-MnO}_2$ elektrosintēzes apstākļus.



2.5. zīm. Uz Ti-Pt elektroda pie 95 °C 30 minūšu ilgā elektrolīzē iegūto γ -MnO₂ pārklājumu virsmu attēli, kas iegūti ar skanējošo elektronmikroskopu:

- | | |
|---|-----------------------|
| a) 0,66 M MnSO ₄ + 0,3 M H ₂ SO ₄ | 3,5 A/dm ² |
| b) 0,66 M MnSO ₄ + 0,3 M H ₂ SO ₄ | 2,2 A/dm ² |
| c) 0,66 M MnSO ₄ + 0,3 M H ₂ SO ₄ | 1,3 A/dm ² |
| d) 1 M MnNO ₃ + 1M HNO ₃ | 3,5 A/dm ² |
| e) 1 M MnNO ₃ + 1M HNO ₃ | 1,3 A/dm ² |
| f) 0,66 M MnSO ₄ + 0,3 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl | 2,2 A/dm ² |
| g, h, i, j) dažādās pārklājuma vietās izdarītie uzņēmumi, gulsnējot no 1 M MnCl ₂ + 0,2 M HCl pie strāvas blīvuma 3,5 A/dm ² [34] | |

2.1.3. MnO₂ elektroķīmiskā reducēšanās sārmainā vidē

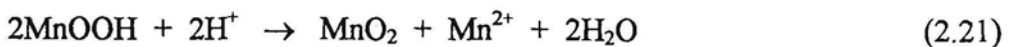
60. gados mangāna dioksīda – cinka galvanisko elementu rūpnieciskajā ražošanā NH₄Cl–ZnCl₂ elektrolīta vietā sāka ieviest KOH elektrolītu. Galvaniskajiem elementiem ar sārma elektrolītu ir lielāka izlādes kapacitāte, labāka saglabājamība. Bija arī izstrādāta γ-MnO₂ rūpnieciskā elektrosintēze, bet γ-MnO₂ sārma elementos uzrādīja visaugstāko aktivitāti. Vienlaicīgi tika veikti pētījumi par mangāna dioksīda elektroda raksturlielumu optimizāciju un par tā reducēšanas mehānismu. Tas sekmēja vispusīgu dažādu mangāna oksīdu struktūru un citu īpašību izpēti.

Elektroķīmiskās reducēšanās mehānisma pētījumiem galvenokārt tika izmantotas β un γ modifikācijas. Agrīnajos pētījumos ir lietota izlādes līkņu metode, izlādējot galvanostatiski [35, 38-42] vai caur patstāvīgu pretestību [37] ar ogli presētus MnO₂ elektrodus tāda sastāva elektrolītu šķīdumos, kādi varētu tikt izmantoti vai jau izmanto rūpnieciski ražojamos ķīmiskajos strāvas avotos.

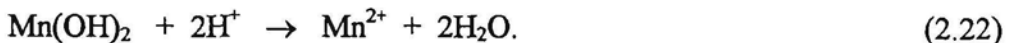
Dažādi iespējamie reakcijas mehānismi pirmo reizi ir analizēti 1959. gadā [36] un viens no piedāvātajiem ir elektronu–protonu mehānisms, saskaņā ar kuru pirmā elektroķīmiskās reducēšanās stadija notiek cietajā fāzē:



Kad uz virsmas ir uzkrājies pietiekams daudzums MnOOH cietā šķīduma veidā mangāna dioksīdā, notiek tā tālākā reducēšanās par Mn(OH)₂, veidojoties jaunai fāzei. Daļēja Mn(II) pāriešana šķīdumā sekmē tālāku reducēšanos. Iespējama ir arī disproporcionēšanās:



un arī šķīšana



Šķīduma sastāvs, temperatūra, oksīda kristāliskā struktūra un citi fizikālķīmiskie apstākļi var mainīt dažādu stadiju norisi un padarīt neatšķiramus dažādus formulētos mehānismus.

Izlādējot jebkuras modifikācijas γ-MnO₂ elektrodu sārmainā vidē, galīgais izlādes produkts ir Mn(OH)₂ [35-44]. Nav uzskatu atšķirību arī par γ-MnO₂ reducēšanās pirmo stadiju, kas notiek kā homogēna cietās fāzes reakcija saskaņā ar (2.20),

pakāpeniski samazinoties vidējai oksidēšanās pakāpei n formulā $\text{MnO}_{2n-2}(\text{OH})_{n-2}$ līdz pat MnOOH , un pakāpeniski palielinoties elementāršūnas tilpumam. Elementāršūnas tilpums palielinās, vienu Mn(IV) aizstājot ar Mn(III) un protonu. Notiekot reakcijai cietā fāzē, elektroda līdzsvara potenciālu pie nemainīga šķīduma pH nosaka oksidētās un reducētās fāzes aktivitāšu attiecība tajā [39]

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Mn(IV)}}}{a_{\text{Mn(III)}}} \quad (2.23)$$

un izlādes līkne ir lēzena.

Izlādējot $\beta\text{-MnO}_2$ elektrodu, arī iegūst lēzenu izlādes līkni, taču nenovēro elementāršūnas tilpuma palielināšanos. Līdz ar to uzskati par $\beta\text{-MnO}_2$ izlādes mehānisma pirmo stadiju atšķiras. Tā Kozava ar līdzautoriem [43] uzskata, ka reducēšanās notiek cietajā fāzē, bet MakBrīns [44] uzskata, ka reducēšana ir heterogēna reakcija, un izlādes līkne ir lēzena tāpēc, ka potenciālu nosaka divi redokspāri $\beta\text{-MnO}_2 / \text{MnOOH}$ un $\text{MnOOH} / \text{Mn}_3\text{O}_4$ ar mainīgu fāžu daudzumu attiecību izlādes laikā.

Izdarot $\gamma\text{-MnO}_2$ izlādes produktu rentgenfāzu analīzi, ir atrasts $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ vai pat nedaudz Mn_3O_4 [36, 40, 41], taču paraugu sagatavošanas procedūra līdz rentgendifraktogrammas uzņemšanai ir ilga un sarežģīta un nav izslēgta izlādes produktu oksidēšana ar gaisa skābekli.

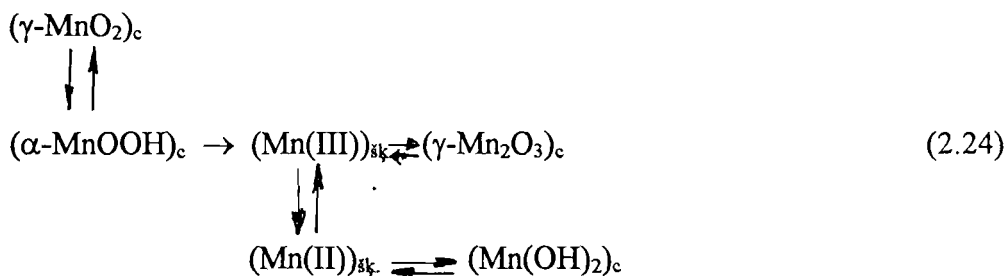
$\gamma\text{-MnO}_2$ elektrodu izlādes līknēm tiek novērotas 2 [39, 40], 3 [36] vai pat 4 [43] pakāpes. Četrus pakāpju izlādes līkne tiek iegūta, izdarot izlādi ar maziem strāvas blīvumiem vai vairākkārtēju izlādes pārtraukšanu. Otrajā un ceturtajā izlādes pakāpē novēro it kā polarizācijas inversiju. Izlādējot ar maziem strāvas blīvumiem, polarizācija ir lielāka. Tas tiek izskaidrots ar katodiskās reducēšanās reakciju starpproduktu rekristalizāciju. Rekristalizācijas produkti nav noteikti.

Vidējās oksidācijas pakāpes n maiņa un pārejas potenciāli (mērīti pret Hg/HgO elektronu 9 M KOH šķīdumā) 4 pakāpēs ir šādi:

- | | | |
|-----------|---------------------------|------------------------------------|
| 1. pakāpe | $2 (1,9) \div 1,75 (1,7)$ | $+ 0,15 \div \sim -0,15 \text{ v}$ |
| 2. pakāpe | $1,75 (1,7) \div 1,5$ | $-0,35$ |

3. pakāpe	1,5 ÷ 1,35	-0,40
4. pakāpe	1,35 ÷ 1,1	-0,60

Katodiskās reducēšanās mehānisms ir cieši saistīts ar elektroķīmiskās oksidēšanas mehānismu [41] un var noteikt pēdējās iespējamību vai neiespējamību. Pētot γ - MnO_2 izlādi un uzlādi 1–10 M KOH šķīdumos, tika atrasts, ka koncentrētākos KOH šķīdumos reducēšanās produkti oksidējas grūtāk, Mn(III), kas rodas reakcijā (2.20), ir aktīvāks par Mn(III), kas rodas oksidējot Mn(II). γ - Mn_2O_3 ir neaktīvs. Kopumā piedāvātā reakcijas shēma ir šāda (2.24):



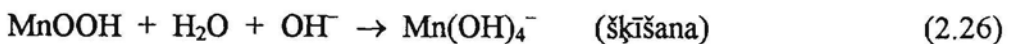
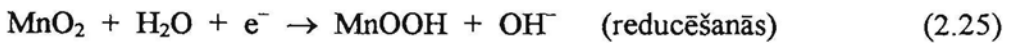
Pirmo reizi ir minēti [43] divi dažādi MnOOH (cietajā šķīdumā) reducēšanās mehānismi – cietajā fāzē un “caur šķīdumu”.

Izlādējot uz grafīta elektroda elektrolītiski izgulsnētas γ - MnO_2 plānas kārtiņas 0,01, 0,1 un 1,0 M KOH šķīdumos, ir noteikts, ka šķīduma koncentrācija maz ietekmē reducēšanās reakcijas 1. stadiju, toties būtiski ietekmē 2. stadiju – reducējot 0,01 un 0,1 M KOH šķīdumos, tās praktiski nav. Otrajā stadijā noteicošā varētu būt Mn(III) šķīšana, kas palielinās, palielinot KOH koncentrāciju [41, 44, 45]. Mn(III) šķīdība ir 3–10 reizes lielāka par Mn(II) šķīdību.

Šķīdības būtiskās nozīmes pamatošanai ir veikta Mn_2O_3 un Mn_3O_4 izlāde KOH šķīdumos un atrasts, ka nav stadiju, kas atbilstu reducēšanai “caur šķīdumu” [45]. Šeit gan nav ņemts vērā, ka Mn_2O_3 vai Mn_3O_4 iegūšanas procesā, termiski apstrādājot MnO_2 , bija iespējama pulvera kristāliskuma un tā īpatnējās virsmas izmaiņa un līdz ar to šķīšanas ātruma samazināšanās.

Rentgenfluorescences mikroanalīzes rezultāti ir interpretēti ar skābekļa satura samazināšanos γ - MnO_2 elektroda izlādē [48, 49], taču ķīmisko analīžu rezultāti to nespēj apstiprināt, bet nepieciešamība paraugus vakuūmēt pirms analīzes, padara rezultātus apšaubāmus iespējamo izmaiņu dēļ.

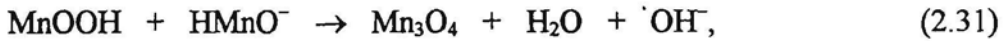
Cikliskās hronovoltamperometrijas līknēs ir novērots, ka ciklējot samazinās uzlādes – izlādes kapacitāte un ka γ - MnO_2 elektroda neapgriezeniskumu, iespējams, nosaka $\text{Mn}(\text{OH})_2$ veidošanās [46]. Pirmais maksimums katodiskajās potenciometriskajās līknēs tiek skaidrots ar MnOOH veidošanos, otrs pie $-0,37\text{ V}$ – ar Mn_3O_4 veidošanos, bet trešais pie $-0,85\text{ V}$ ar daļēju Mn_3O_4 reducēšanos par $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Optisko pētīšanas metožu izmantošana nav devusi papildus informāciju [47]. Fotometrējot izlādes laikā plānas oksīda kārtiņas, ir apstiprināts, ka, izlādējot γ - MnO_2 elektrodu sārmainā vidē (1 M KOH) optiskā blīvuma maiņa notiek, izlādējot līdz $n=1,5$, kas liecina par to, ka līdz $n=1,5$ praktiski viss $\text{Mn}(\text{IV})$ ir reducējies par $\text{Mn}(\text{III})$. Turpretī, izlādējot γ - MnO_2 elektrodu skābā vidē (0,1 M H_2SO_4 + 0,9 M Na_2SO_4), optiskais blīvums mainās lineāri līdz $n=1,0$. Tas liecina, ka visā izlādes laikā notiek pakāpeniska MnO_2 reducēšanās līdz $\text{Mn}(\text{II})$ [46]. Pētot mikroskopiski graudu izmērus, graudu izzušanu un veidošanos, arī ir apstiprināts trīs stadiju process [50]. Tā pie potenciāliem, kas atbilst otrajam strāvas maksimumam, tiek novērota $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kristalizēšanās, 10 M KOH šķīdumā reakcijas atsevišķās stadijas varētu būt šādas:



Skaidrību par γ - un β - MnO_2 elektroķīmiskajām īpašībām sārmainā vidē ir devis MakBrīna pētījums [51]. Lietojot potenciodynamiskās metodes CHVA variantu, ar ogli presētiem MnO_2 paraugiem un par elektrolītu lietojot 7 M KOH, ir noteiktas savstarpējās fāžu pārejas reducēšanās oksidēšanās un atkārtotas reducēšanās ciklos (2.6. zīm.)

Svarīgākie secinājumi par β - un γ - MnO_2 elektroķīmiskajiem procesiem ir šādi:

1. β - MnO_2 reducēšanas ir neapgriezeniska.
2. γ - MnO_2 reducēšanās notiek apgriezeniski līdz apm. $-0,3\text{ V}$ (pret Hg/HgO elektrodu 7 M KOH šķīdumā).



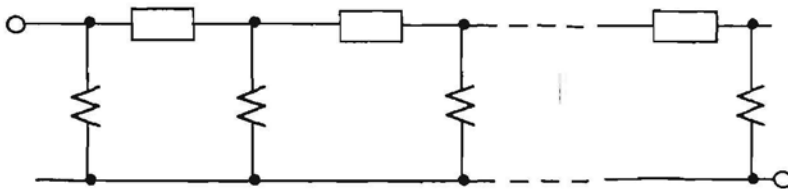
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ oksidēšanās notiek galvenokārt potenciālu apgabālā, kas ir pozitīvāks par Mn_3O_4 un HMnO_4^- stabilitātes apgabaliem, tātad Mn_3O_4 nevar rasties oksidēšanās laikā.

Izmantojot RDGE un reducējot uz diska elektroda plānas kārtiņas veidā anodiski izgulsnētu $\gamma\text{-MnO}_2$ 9 M KOH šķīdumā, ir iegūti tieši pierādījumi par šķīstošo Mn(III) un Mn(II) savienojumu veidošanos un noteikta izlādes kapacitātes daļa “caur šķīdumu” divām dažāda biezuma oksīda kārtiņām [52, 53]. Tā kā sīkdispersu, elektroķīmiski neaktīvu daļiņu (ogles) pievienošana katodmasai sekmē reducēšanos “caur šķīdumu”, tad $\gamma\text{-MnOOH}$ veidošanās grafitā un niķeļa piedevu ietekmē [51] var tikt saistīta ar procesiem, kas notiek “caur šķīdumu”.

Tiek veikti pētījumi par mangāna oksīdu dažādu fizikālķīmisko raksturlielumu saistību ar galvaniskā elementa izlādē noteikto izlādes kapacitāti vai enerģiju [54-56]. Svarīgākie nosakāmie raksturlielumi un to intervāli ir apkopoti 2.1. tabulā.

Lai gan dažādie raksturlielumi labi korelē savā starpā, režga deformācija (b/c) un H^+ apmaiņas spēja, īpatnējā virsma pēc Zn^{2+} absorbcijas, to noteicošā ietekme uz galvaniskā elementa izlādes raksturlielumiem nav pārlicinoša [56].

Pamatojoties uz $\gamma\text{-MnO}_2$ pētījumiem ar elektronmikroskopijas metodi un izejot no priekšstatiem par MnO_2 kā nepārtrauktu homogēnu porainu vidi, ir izveidota MnO_2 elektroda ekvivalentā shēma, kas ir “bezgalīga” omiskās elektrolīta pretestības (R) un ūdeņraža difūzijas cietajā fāzē pretestības (W) līnija (2.7. zīm. [57]).



2.7. zīm. Poraina $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda ekvivalentā shēma

Svarīgākie MnO₂ raksturlielumi

N. p. k.	Nosakāmais lielums	Noteikšanas paņēmieni	Skaitliskās vērtības	
			aktīvais MnO ₂	neaktīvais MnO ₂
1.	Struktūra, tās sakārtotība, režģa deformācija?	rentgenstruktūranalīze	α, γ, β-I	β
2.	Ūdens saturs	IS spektroskopija – absorbcijas joslu novietojums un intensitāte. DTA, TG – ūdens izdalīšanās, temperatūra un tās intervāls	525-600 cm ⁻¹ 110-240°	~ 630 cm ⁻¹
3.	Pārejas MnO ₂ -Mn ₂ O ₃ temperatūra un tās intervāls	DTA	510-540 °C	
4.	Īpatnējā virsma (ZIA)	pēc Zn ²⁺ absorbcijas pēc OH grupu daudzuma	30-55 m ² /g 10-30 m ² /g	~10 m ² /g 0-10 m ² /g
5.	H ⁺ jonu apmaiņas spēja	H ⁺ jonu apmaiņa KI šķīdumā dime- tilformamīdā I ₂ titrēšana ar 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃ šķīdumu	15-70 ml/g	0-15 ml/g
6.	Aktivitātes indekss	ķīmiskās reducē- šanās pakāpe ar hidrazīna sulfātu (masas %)	50-85%	ap 30%
7.	Oksīda stehiometrija MnO _{2n-4} (OH) _{4-2n} (MnO ₂) _{2n-3} (MnOOH) _{4-2n} vai MnO _{1+x} x=2n-3	“aktīvā skābekļa” un kopīgā Mn noteikšana ar dažādām ķīmiskās analīzes metodēm	n≈1,90-1,97	n = 2,00
8.	Magnētiskā uzņēmība	mērījumi magnētis- kajā laukā	(30-40)·10 ⁻⁶ g ⁻¹	20-30·10 ⁻⁶ g ⁻¹

Šāda ekvivalentā shēma ir apstiprināta ar HP metodi. Modelis nav pietiekami izstrādāts. Par cik tas principā atbilst reālajai γ-MnO₂ struktūrai, tās ņemšana vērā ļautu efektīvāk interpretēt elektroķīmiskos mērījumus.

Ožē spektroskopijas izmantošana [58] MnO_2 elektroķīmiskās reducēšanas pētījumos pagaidām nav efektīva. Tiek mērīta skābekļa atoma 1s elektrona jonizācijas enerģija, kas ir atšķirīga saitēm $\text{Mn}=\text{O}$ (529,8 eV), $\text{Mn}-\text{OH}$ vai $\text{Mn}-(\text{OH}_2)$ (531,2 eV) un absorbētajam ūdenim (532,7 eV). Mērījumu interpretācijai ir jāsadala šīs tuvu esošās enerģijas joslas un tas dod lielu rezultātu izkliedi (ap 20–30%). Palielinoties izlādes pakāpei, pieaug 531,2 eV joslas intensitāte un samazinās 529,8 eV joslas intensitāte. Mangāna atoma $2p_{1/2}$ un $2p_{3/2}$ elektronu jonizācijas enerģijas praktiski nav atkarīgas no valences elektronu stāvokļa.

Pētījumu sērija [59-62] ir veltīta MnO_2 – MnOOH cietā šķīduma termodinamikai un tās ietekmei uz γ - MnO_2 izlādes līknes 1. pakāpes formu. Apstiprinās divu dažādu cieto šķīdumu eksistence oksīdu sastāviem MnO_2 līdz $\text{MnO}_{1,75}$ un $\text{MnO}_{1,75} - \text{MnO}_{1,5}$. Izvirzīta hipotēze, ka jau pirms izlādes daļa MnOOH atrodas neaktīvā stāvoklī un nepiedalās potenciāla noteikšanas procesā.

2.2. NĀTRIJA POLISULFĪDA ELEKTROĶĪMIJA

2.2.1. Aktualitāte

Nātrija – sēra akumulatoru izstrādāšana tika uzsākta 1966.–1967.g. (General Electric, ASV) [63] un intensīvi turpinājās apmēram līdz 1990. gadam. ASV Enerģētikas ministrijas uzdevumā šo akumulatoru izstrādāšanā piedalījās firmas Ford Motor Co, Ford Aerospace and CommCorp, Ceramatic.

Lielbritānijā pirmais elektroautomobilis ar Na–S akumulatoru tika radīts 1972.g., bet 1974.g. apvienojot uzņēmumus “Chloride Group” un “Electricity Council” tiek izveidota firma “Chloride Silent Power Ltd”, lai izstrādātu un pārdotu Na–S akumulatoru licences [64, 65]. Bez tam Lielbritānijā Na–S akumulatora radīšanā ir piedalījušās vēl 4 iestādes:

- atomenerģētikas pētījumu pārvalde;
- britu dzelzceļš;
- vides departaments;

- rūpniecības departaments.

Pēc zinātnisko rakstu un patentu daudzuma intensīvākā līdzdalība izstrādēs ir bijusi:

1. Chloride Silent Power Ltd (Lielbritānija),
2. Ford Motor Co (ASV),
3. General Electric (ASV, Francija),
4. British Railway Bord (Lielbritānija),
5. "Iuasa denti" (Japāna),
6. Electric Power Research Institute (ASV),
7. Brown Boveri (Vācija).

Nātrija – sēra akumulatora īpatnējā enerģija ir 5 reizes lielāka kā svina akumulatoriem [66] un tas tika paredzēts pat lietošanai kosmosa tehnikā [67].

PSRS ar nātrija – sēra akumulatoru izstrādi nodarbojās Saratovas ķīmisko strāvas avotu zinātniskās pētniecības institūts (НИИХИТ) un Jauno ķīmijas problēmu institūts (Černogolovka). Sēra elektroda izstrādāšanā piedalījās arī LU Ķīmijas fakultāte.

Kā izriet no Tišera pārskata [68] ASV Na–S akumulatoru izstrādes valsts programmas ietvaros polisulfīdu pētījumi tika virzīti pa klasisko elektroķīmijas pētījumu ceļu. Tā kā pamatā bija noskaidrots, ka sēra elektroda procesu kinētikā noteicošā limitējošā ir masas pārnese, tad tika pieliktas visas pūles, lai, pielietojot parastos elektroanalītiskos difūzijas vienādojumus (un arī metodes), noskaidrotu:

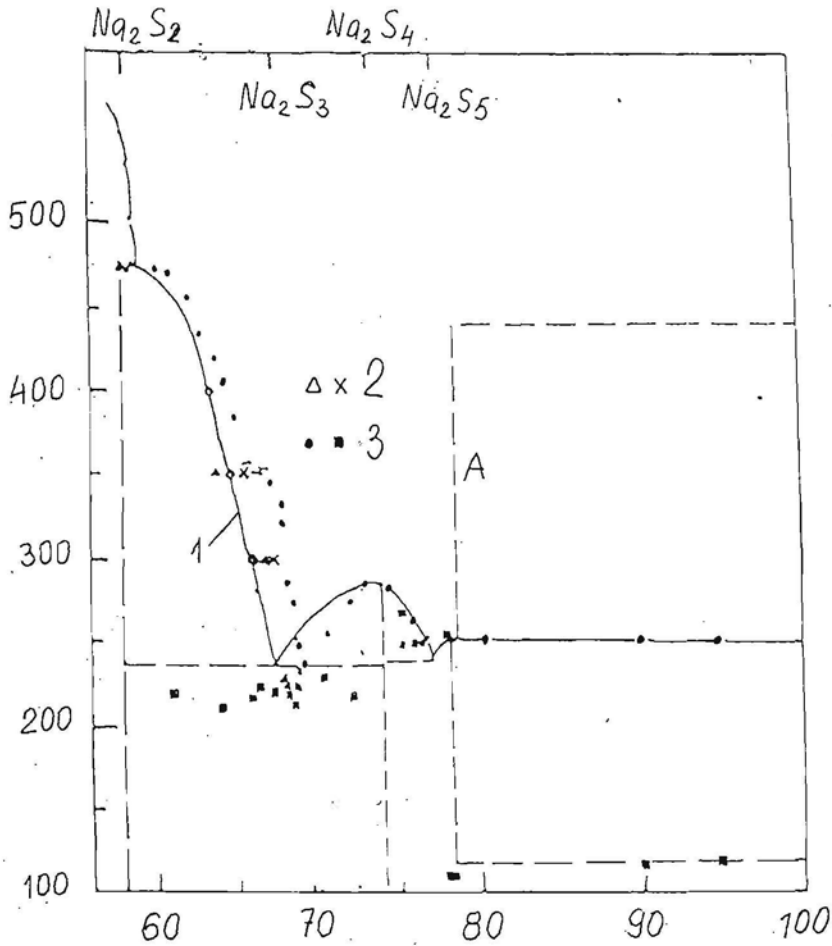
- polisulfīdu sastāvu (jonu) identificēšana;
- elektroķīmiskās reakcijas uz robežvirsmas: inerts elektrods – kausēts nātrija polisulfīds;
- klasiskos elektroķīmiskos parametrus katram jonam (S_x^{n-}): koncentrāciju (c_i) un difūzijas koeficientu (D_i) u.c.

Tā kā nātrija polisulfīds ir viendabīgs kausējums un dažādu iespējamo polisulfīdjonu ķīmiskie potenciāli atšķiras neievērojami, tad visu iespējamo īpašību (piemēram, EDS, blīvuma, elektrovadītspējas) maiņa ar polisulfīda sastāvu ir monotona. Pat pieņemot tuvinājumus par sastāviem, nav iespējams izšķirties starp

dažādiem šiem tuvinājumiem, līdz ar to izvirzītie pētījumu mērķi netika sasniegti. Tāpēc tika veikti pētījumi par sulfīdu un polisulfīdu elektroķīmiskajām īpašībām organiskajos šķīdinātājos [68-70], citu sāļu kausējumos [68, 71-73]. Šajā gadījumā parasto elektroanalītisko vienādojumu piemērošana parādību un procesu aprakstam šķiet piemērotāka. Lai gan izdevās oksidēšanās-reducēšanās procesus ar polisulfīdu jonu piedalīšanos sadalīt vairākās stadijās un pat noteikt iespējamās katrā stadijā notiekošās elektroķīmiskās reakcijas, šo rezultātu attiecināšana uz kausētu polisulfīdu nevarēja būt pārliecinoša, jo bija skaidrs, ka gan organisko šķīdinātāju, gan citu sāļu kausējumu gadījumā ievērojama loma ir solvatācijai. Bez tam organiskajos šķīdinātājos un kausējumos izpaužas radikālanjonu klātiene (S_4^- , S_3^- , S_2^-), bet kausētā nātrija polisulfīdā tādi nav atrasti [68].

2.2.2. Sistēmas Na-S stāvokļa diagramma

Sistēmas Na-S stāvokļa diagramma vai atsevišķas tās daļas ir konstruētas pēc mikroskopisko novērojumu rezultātiem [74], pēc dzesēšanas līknēm [75], pēc DTA rezultātiem [76], pēc galvaniskā elementa $Na|Na^+$ jonu vadītājs|(Na₂S+S)|inerts elektrods EDS atkarības no temperatūras [77-78] un pēc polarizācijas līkņu lūzuma punktu koordinātēm konstantā temperatūrā [79] (2.8.zīm.). Starp rezultātiem, kas iegūti ar dažādiem paņēmieniem, ir atšķirības. Nātrija polisulfīdam Na₂S_x, it sevišķi pie $x > 2,6$, ir izteikta tieksme uz pārdzesēšanos un kristalizācija no pārdzesēta stāvokļa notiek lēni [74]. Tā pie $x = 3,35$ kausējums par 100 °C pārdzesētā stāvoklī saglabājas ilgāk par 3 diennaktīm. Tāpēc kausējumu dzesēšanas līkņu un DTA izmantošana stāvokļa diagrammas konstruēšanai [76, 77] ir riskanta. Novērojot fāžu pārejas ar mikroskopu [74], kausējumu lielā optiskā blīvuma dēļ ir jāstrādā ar nelieliem tā daudzumiem (2–10 mg). Šajā gadījumā ir iespējama parauga sastāva maiņa, iztvaikojot sēram. Mērot EDS atkarību no temperatūras [77, 78] vai nosakot polarizācijas līkņu lūzuma punktu koordinātes [79], pārdzesēšanās ietekmi ir iespējams novērst, un šīs divas metodes dod savā starpā sakrītošus rezultātus [78, 79].



2.8. zīm. Sistēmas Na-S stāvokļa diagramma [30]

Stāvokļa diagrammā līnija A atbilst līdzsvaram starp šķidru sēru un nātrija polisulfīdu. Šī līnija neiet caur punktu, kas atbilst Na_2S_5 kušanai (258°C) un tas liecina, ka ir iespējama brīva sēra šķīšana polisulfīdā Na_2S_5 kristalizācijas temperatūru tuvumā un, atdzesējot polisulfīdu ar sēra pārākumu, kristalizējas cietais šķīdums ar sastāvu $\text{Na}_2\text{S}_{5,16}$.

Ekstrapolējot EDS atkarību no polisulfīda sastāva līdz EDS vērtībai, kas atbilst līdzsvaram ar brīvu sēru, ir iegūta sēra robežšķīdība polisulfīdā (2.2. tabula).

EDS atkarības raksturs no sistēmas kopīgā sastāva ir krasi atšķirīgs vienfāzes (Na_2S_x) un divu šķidro fāžu (Na_2S_x -S) līdzsvara apgabaliem. Tas ļauj precīzi noteikt ierobežotās šķīdības apgabala robežu (līnija A, 2.8. zīm.) un ar šķidru sēru līdzsvarā esošā polisulfīda sastāvu (2.2. tab.).

Ar sēru piesātinātu polisulfīdu sastāvu atkarība no temperatūras

Temperatūra, K	Sērs, masas %	x formulā Na ₂ S _x	K vienādojumā
280	78,28	5,168±0,001	2,480
300	78,33	5,183	2,777
330	78,40	5,205	2,475
360	78,48	5,230	2,472
390	78,50	5,236	2,470

Dati par Na–S stāvokļa diagrammu apkopoti 2.3. tabulā.

Na–S stāvokļa diagrammas raksturojums

Parametri	Sastāvs	Informācijas avots				
		[4]	[2]	[1]	[6]	[3]
Temperatūra	Na ₂ S			1168		
	Na ₂ S ₂	475		478		
	Na ₂ S ₄	285		294		
	Na ₂ S ₅	258		270		
Eitektikas sastāvs	Na ₂ S ₂ – Na ₂ S ₄	Na ₂ S ₃	Na ₂ S _{3,24}		Na ₂ S _{3,08}	Na ₂ S ₃
	Na ₂ S ₄ – Na ₂ S ₅	Na ₂ S _{4,7}				
Eitektiskā temperatūra	Na ₂ S ₂ – Na ₂ S ₄	235	235	240±2	241	235
	Na ₂ S ₄ – Na ₂ S ₅	237		249±2		

2.2.3. Nātrija polisulfīda Na₂S_x fizikālās īpašības

Nātrija polisulfīds Na₂S_x šķidrā stāvoklī veido nepārtrauktu šķīdumu rindu, kuru vidējā x vērtību robeža mainās no 2,0 līdz 5,2 atkarībā no temperatūras. Kausēts nātrija polisulfīds ir gan elektrolīts, gan elektroķīmiski aktīvā viela Na–S akumulatoros, kura galvaniskā elementa shēma ir Na|β-alumināts|Na₂S_x|C. β-aluminātam ir Na⁺ vadāmība. Grafitis (C) ir inerts elektronu vadītājs pozitīvajam elektrodam. Lai nātrija polisulfīdu izmantotu Na–S akumulatoros, svarīga nozīme ir kausējuma fizikālajām īpašībām.

Sastāvu (Na₂S₂ līdz Na₂S_{5,1}) elektrovadītspēja ir pētīta pie temperatūrām no 220 līdz 420 °C [80]. Pēc lieluma kārtas tā ir tuva citu kausējumu elektrovadītspējai.

Piemēram, pie 340 °C Na_2S_4 elektrovadītspēja ir $0,45 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, nātrija nitrātam – 1,11, nātrija rodanīdam – $0,8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Pārejot no Na_2S_5 uz Na_2S_3 , elektrovadītspēja palielinās gandrīz 2 reizes, ko var izskaidrot ar jonu formā esošo daļiņu koncentrācijas palielināšanos, palielinoties sēra reducēšanās pakāpei. Sakarība $\lg\sigma-1/T$ nav lineāra, kas arī ir raksturīgi jonu kausējumiem temperatūru intervālā no nulles kustīguma temperatūras T_0 līdz divkārtotai šai temperatūrai. Šos rezultātus var reprezentēt ar Fogeļa-Tammana-Falčera vienādojumu, kas satur trīs konstantes:

$$\sigma = A \exp(-E/R(T-T_0)). \quad (2-32)$$

Vienādojuma konstantes ir apkopotas 2.4. tabulā.

2.4. tabula

Vienādojuma 2-32 konstantes [80]

Kausējums sastāvs	Sērs, masas%	Temperatūras intervāls, K	A, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	E, J/mol	T_0 , K
$\text{Na}_2\text{S}_{2,1}$	60,0	728-840	5,478	3079	499
$\text{Na}_2\text{S}_{2,9}$	66,1	642-698	3,836	2478	458
$\text{Na}_2\text{S}_{3,0}$	67,5	582-693	7,033	5693	329
$\text{Na}_2\text{S}_{3,2}$	70,1	458-694	7,048	5854	330
$\text{Na}_2\text{S}_{3,8}$	72,3	428-694	7,056	6439	325
$\text{Na}_2\text{S}_{4,2}$	74,8	456-671	6,279	6163	341
$\text{Na}_2\text{S}_{5,1}$	77,8	477-681	5,815	6329	344

Ja aktivācijas enerģiju aprēķina temperatūras intervālā no 300 līdz 400 °C pēc Areniusa vienādojuma [28], tad iegūst 28 kJ/mol. Sēra, kas atrodas līdzvarā ar polisulfīdu, elektrovadītspēja ir 10^6 reizes mazāka.

Viskozitātes atkarību no temperatūras arī apraksta Fogeļa-Tammana-Falčera vienādojums [81]:

$$\eta = A_1 \exp(E_1/R(T-T_0)) \quad (2-33)$$

Konstanšu A_1 , E_1 un T_0 skaitliskās vērtības apkopotas 2.5. tabulā.

Kausēta nātrija polisulfīda virsmas spraiguma atkarību no temperatūras apraksta vienādojums (2-34):

$$\sigma = B + C(T-600) \quad (2-34)$$

Vienādojuma 2-33 konstantes [81]

Kausējums sastāvs	Sērs, masas%	Temperatūras intervāls, K	A, cP	E, J/mol	T ₀ , K
Na ₂ S _{3,1}	68,4	577-653	0,5647	8428	332
Na ₂ S _{3,3}	71,0	589-647	0,3344	11240	288
Na ₂ S _{3,6}	71,7	558-646	0,6351	7915	342
Na ₂ S _{3,9}	73,1	533-652	0,4055	9283	326
Na ₂ S _{4,1}	74,0	587-641	0,4079	9333	328
Na ₂ S _{4,3}	75,1	572-675	0,8021	6020	390
Na ₂ S _{4,7}	76,8	557-654	0,4733	8181	356
Na ₂ S _{5,2}	78,5	620-648	1,717	3125	465

Kausējot polisulfīdu, tā tilpums palielinās par 8–10%. Izkausēta polisulfīda blīvuma atkarību no temperatūras apraksta vienādojums

$$\rho = D + E(T-600) \quad (2-35)$$

D un E vērtības ir apkopotas 2.6. tabulā.

2.6. tabula

Vienādojuma 2-35 konstantes [81]

Polisulfīda sastāvs	Sērs, masas %	Temperatūras intervāls, K	D, g/cm ³	E·10 ⁴ , g/cm ³ ·K
Na ₂ S ₃	67,6	590-683	1,887	-5,65
Na ₂ S _{3,3}	69,7	576-689	1,901	-7,96
Na ₂ S _{3,7}	72,0	563-669	1,926	-5,47
Na ₂ S _{4,4}	75,4	571-680	1,869	-6,66
Na ₂ S _{4,8}	77,0	573-683	1,876	-7,16

Ir pētīta šādu galvanisko elementu EDS atkarība no sastāva (x) un temperatūras intervālā no 280–400 °C [82]:



Ja sēra masas daļas ir lielākas par 0,78, tad kausējums noslāņojas. Apakšējais slānis atbilst formulai Na₂S_{5,2}, virsējais slānis satur praktiski tīru sēru un E₂ nav atkarīgs no sastāva.

Vienas fāzes apgabalā no $\text{Na}_2\text{S}_{5,2}$ līdz Na_2S_3 E_1 pakāpeniski samazinās un to var skaidrot ar dažādu polisulfīda anjonu attiecību maiņu. Šajā apgabalā polisulfīdu var pieņemt arī kā sēra un nātrija sulfīda maisījumu, kuru vienlaicīgi var uzskatīt par katoda oksidēto un reducēto formu. Šādā gadījumā elementa (A) EDS atkarība no sastāva var izteikt ar vienādojumu:

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_S(x)}{a_{\text{Na}_2\text{S}}(x)} \quad (2-36)$$

Ja sēra aktivitāti pie divu šķīdno fāžu līdzsvara pieņem vienādu ar 1, tad

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Na}_2\text{S}}(y)}, \quad (2-37)$$

$$\text{un } E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{S}}(x)}{a_{\text{Na}_2\text{S}}(y)} - \frac{RT}{2F} \ln a_S(x). \quad (2-38)$$

y atbilst polisulfīdam Na_2S_y , kas ir līdzsvarā ar izkausētu sēru.

Ņemot vērā Gībsa-Dihēma vienādojumu, ir iegūta sēra aktivitātes logaritma atkarība no E_1 noteiktā integrāļa formā.

$$\ln a_S^{(x)} = - \frac{2E}{RT} \int_{E_2}^{E_1} X_{\text{Na}_2\text{S}} dE, \quad (2-39)$$

kur X – molu daļa, un

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \int_{a_S^{(x)}}^1 \frac{1}{X_{\text{Na}_2\text{S}}} d \ln a_S \quad (2-40)$$

Ekspērimētāli noteikts, ka

$$E_3 = E_2 - E_1, \quad (2-41)$$

kas, pēc autora domām [82], liecina, ka viss sērs sistēmas vienfāzes apgabalā atrodas polisulfīdijona sastāvā, t.i., polisulfīds praktiski nesatur izšķīdušu molekulāro sēru. Vienādojumam ir izšķiroša loma koncentrācijas polarizācijas analītisko vienādojumu izvedumā. Tas ļauj EDS – sastāva sakarības, kas iegūtas galvaniskajam elementam ar Na^+ jonu pārnēsi, piemērot koncentrācijas elementam $\text{C}|\text{Na}_2\text{S}_{x1}|\text{Na}_2\text{S}_y|\text{C}$ un līdz ar to ļauj koncentrācijas polarizāciju saistīt ar sastāva atšķirībām kausējuma tilpumā un uz robežvirsmas ar inerti elektrodu.

Otrs svarīgs fakts koncentrācijas polarizācijas analītiskajam aprakstam ir galvaniskā elementa Na|β-alumināts|Na₂S_x|C EDS (E) atkarība no polisulfīda sastāva. Darbā [77] ir iegūta lineāra sakarība starp E un lielumu z polisulfīda formulas (sastāva) pierakstā: Na_{2z}S_x. Ņemot vērā, ka formulu bez stehiometrijas izmaiņas var pārrakstīt kā Na₂S_{x/z} un, salīdzinot to ar pierakstu Na₂S_x, varam izteikt z:

$$z = \frac{\hat{x}}{x}. \quad (2-42)$$

Veicot datu [77] apstrādi ar MKM, iegūst vienādojumu

$$E = 2,475 - 0,004 \frac{\hat{x}}{x}, \quad (2-43)$$

kur \hat{x} atbilst polisulfīdam Na₂S _{\hat{x}} , kas ir līdzsvarā ar šķidrū sēru.

2.2.4. Elektroķīmisko procesu kinētika

Paredzot t.s. sēra elektroda ilglaicīgu darbību nātrija – sēra akumulatoros, ir svarīgi apskatīt elektroķīmiskos procesus kausētā nātrija polisulfīdā tikai inertiem elektrodiem. Uzņemot polarizācijas līknes stacionārā režīmā vai ar nelielu potenciāla izvērses ātrumu, līdzsvara potenciāla tuvumā iegūst lineāru sakarību starp strāvas blīvumu un polarizāciju [83-93], bet polarizācijas līknes forma lielas polarizācijas gadījumā ir atkarīga no eksperimenta tehniskā izpildījuma un no polisulfīda sastāva. Polarizācijas līknes linearitāte, izmantojot 4 elektrodu shēmu, ļauj noteikt omiskā sprieguma kritumu cietā elektrolīta membrānā [84]. Katodstrāva ir saistīta ar Na₂S₂ cietas kārtiņas veidošanos. Reģistrējot potenciāla izmaiņas pēc strāvas atslēgšanas, ir noteikts, ka katodstrāvas apgabalā polarizācijai ir omisks raksturs [85]. Pirmais elektrodu procesu pētījums ar RDE nav bijis veiksmīgs, jo elektroda materiāls (dzelzs) polisulfīdā ir korodējis un korozijas izpausmes nav ļāvušas interpretēt polarizācijas līkņu formu atšķirības polisulfīdiem Na₂S₃ un Na₂S₅ [87]. Strāvas blīvuma atkarība no elektroda rotācijas ātruma liecina par difūzijas kontroles noteicošo ieguldījumu. Šīs sakarības skaitliskā analīze nav veikta [87].

Elektroda orientācijas ietekme uz anodisko polarizācijas līkņu formu ļauj secināt, ka anodiski izdalītais brīvais sērs bloķē elektroda virsmu tajos gadījumos, kad elektroda orientācija neļauj sēra globulām atdalīties no elektroda virsmas [88, 89]. Pie 350 °C sēra blīvums ir 1,66 g/cm³, bet Na₂S₅ – 1,86 g/cm³, tāpēc pasivācija (bloķēšana) ir vairāk izteikta elektrodiem, kas orientēti horizontāli, ar darba virsmu uz leju. Pētījumi ar mikroskopu apstiprina sēra globulu veidošanos uz anoda [90, 91]. Pārskata ziņojumā par polarizācijas parādībām [92] ir norādīts, ka Rendlsa-Sevčika vienādojuma attiecināšana uz polarizācijas līkņu maksimumiem gan pirms anodiskās, gan pirms katodiskās pasivācijas apgabala [86] ir nekorekta. Impedances un RDE strāvas mērījumi ļauj novērtēt apmaiņas strāvas blīvumu, un tā ir 30 A/cm² gan Na₂S₃, gan Na₂S₅ gadījumā [92]. Pieņemot, ka limitējošā ir viena elektrona pārnese, piemēram, S_x²⁻ → S_x⁻ + e⁻, formāli ir aprēķinātas oksidētās un reducētās formas koncentrācijas un difūzijas koeficienti (2.7. tabula).

2.7. tabula

Oksidētās un reducētās formas koncentrācijas un difūzijas koeficienti,
izteikti ar RDE un maiņstrāvas metodi

Polisulfīds	D·10 ⁶ , cm ² /s		c, mol/l	
	Ox	Red	Ox	Red
Na ₂ S ₃	9,8	9,8	1,62	1,05
Na ₂ S ₅	14	14	1,30	0,84

Zemās c_{Ox} un c_{Red} vērtības rada šaubas par aprēķinu korektumu.

Ar RDE, kas izgatavoti no nerūsējošā tērauda, nihroma NiCr 80/20, molibdena vai grafiņa, ir pētīti sastāvi no Na₂S_{3,2} līdz Na₂S_{7,5} pie temperatūras 330 °C [93]. Pēc katodsātstrāvas atkarības no rotācijas ātruma stacionārā un nestacionārā režīmā ir noteikts D = 12·10⁻⁶ cm²/s un c = 2,2 mol/l. Katodsātstrāvai ir stingri lineāra atkarība no ω^{1/2} (ω – elektroda rotācijas ātrums, s⁻¹) un no elektroda izlādes pakāpes. Ekstrapolējot strāvas blīvuma atkarību no polisulfīda sastāva uz i=0, iegūts, ka pie 330 °C x robežvērtība ir 2,80 (Na₂S_{2,80}). Tas ir sastāvs, no kura pie 330 °C sāk kristalizēties Na₂S₂.

Reģistrējot anodstrāvas atkarību no potenciāla pie elektroda rotācijas ātrumiem 100 un 200 apgr./min. un pie izvērzes ātruma 10 m/s, sastāvam $\text{Na}_2\text{S}_{3,2}$ novēro histerēzi, bet pie 1000 apgr./min. šādas histerēzes nav. Anodstrāvai ir lineāra atkarība no potenciāla līdz pat $I = 4 \text{ A/cm}^2$ ar vāji izteiktu lūzumu pie $E \sim 0,5 \text{ V}$ pret Na salīdzināšanas elektrodu.

Lūzuma punktam skaidrojums nav dots, bet polarizācijas līknes lineāro daļu līdzsvara potenciāla tuvumā autors [93] skaidro kā procesa omiskās kontroles izpausmi. Lai gan priekšstatu par dažādu polisulfīdu anjonu stabilitāti var iegūt no Na–S stāvokļa diagrammas (2.2.2. nod.), ir mēģināts noteikt anjonu sastāvu arī, mērot pārneses skaitļus ar 4(6) elektrodu šūnu ar dažāda veida membrānām starp elektrodiem [94], kā arī veicot līdzsvara aprēķinus pēc sistēmas brīvās enerģijas atkarības no polisulfīda sastāva [95]. Aprēķināts, ka nātrija polisulfīdā pastāv nepārtraukta pāreja starp visiem iespējamiem anjoniem no S_2^{2-} līdz S_8^{2-} , palielinoties x formulā Na_2S_x , t.sk. arī S_3^{2-} , kaut gan iepriekšējos darbos [76] S_3^{2-} klātieks kausējumā ir apšaubīta.

Ar CHVA metodi ir pētīta uz ogles materiāliem sorbētā sēra elektroķīmiskā aktivitāte LiClO_4 šķīdumā acetonitrilā. Konstatēts, ka hemisorbētais sērs ($-\text{SH}$, $=\text{S}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{S}_n$) nav elektroķīmiski aktīvs. Fizikāli sorbētais sērs reducējas līdz polisulfīdiem [96].

2.3. AKMENS MATERIĀLU KOROZIJA

2.3.1. Pieminekļu celtniecībā izmantojamo akmens materiālu raksturojums

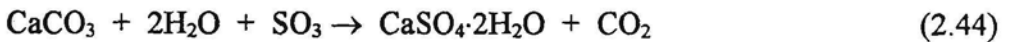
Ar jēdzienu **akmens** plašākā nozīmē saprot blīvus, mehāniski izturīgus minerālu agregātus, kas var būt gan kā iežu atlūzas (granīts), gan tieši veidojušies ģeoķīmiskajos procesos (šūnakmens). Nereti akmens materiālu kategorijā ieskaita arī mākslīgi ar saistvielām sasaistītus būvelementus (betons, ķieģeļu mūrējums).

Par cik akmens materiāli, nonākot kultūrapritē, atrodas citos apkārtējās vides apstākļos, salīdzinot ar to veidošanās apstākļiem, tad nereti akmens materiālu sagrūšana (dēdēšana, korozija) ir termodinamiski neizbēgams process [97, 98]. Tādi ir gan granīts, kas veidojies, sacietējot magmai, gan šūnakmens, kas veidojušies, izplūstot virspusē ar karbonātiem bagātiem minerālūdeņiem. Sevišķi tas attiecas uz akmens materiālu ķīmisko koroziju.

Akmens materiālu sagrūšanu apkārtējā vidē klasificē pēc faktoru rakstura [97, 98, 101]:

- fizikālā korozija, ko izraisa ūdens iedarbība, sāļu kristalizācija, ar vēju nesto smilšu abrazīvā iedarbība, elektromagnētiskā starojuma absorbcija [97-104];
- ķīmiskā korozija, ko galvenokārt izraisa agresīvas ķīmiskās vielas (sēra vai slāpekļa oksīdi) atmosfērā un ūdenī [97, 98, 104-107];
- bioloģiskā korozija, ko izraisa augu un mikroorganismu fizikālā iedarbība, kā arī viņu vielmaiņas produktu ķīmiskā aktivitāte [108].

Šūnakmens un **travertīns**, kas pēc ķīmiskā sastāva ir CaCO_3 (kalcīts), ir ķīmiski neizturīgi pret skābēm un skābajiem oksīdiem. Sēra oksīdu un skābo lietu iedarbībā tas pārvēršas par ģipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Summārais reakcijas vienādojums neatspoguļo reakcijas mehānismu.

Šūnakmens un travertīns ir sala un sāļu izturīgi, ko nodrošina šo materiālu porainā struktūra. Sāļu kristalizācija un ūdens sasalšana notiek daļēji aizpildītās porās un netiek izraisīti mehāniskie spriegumi.

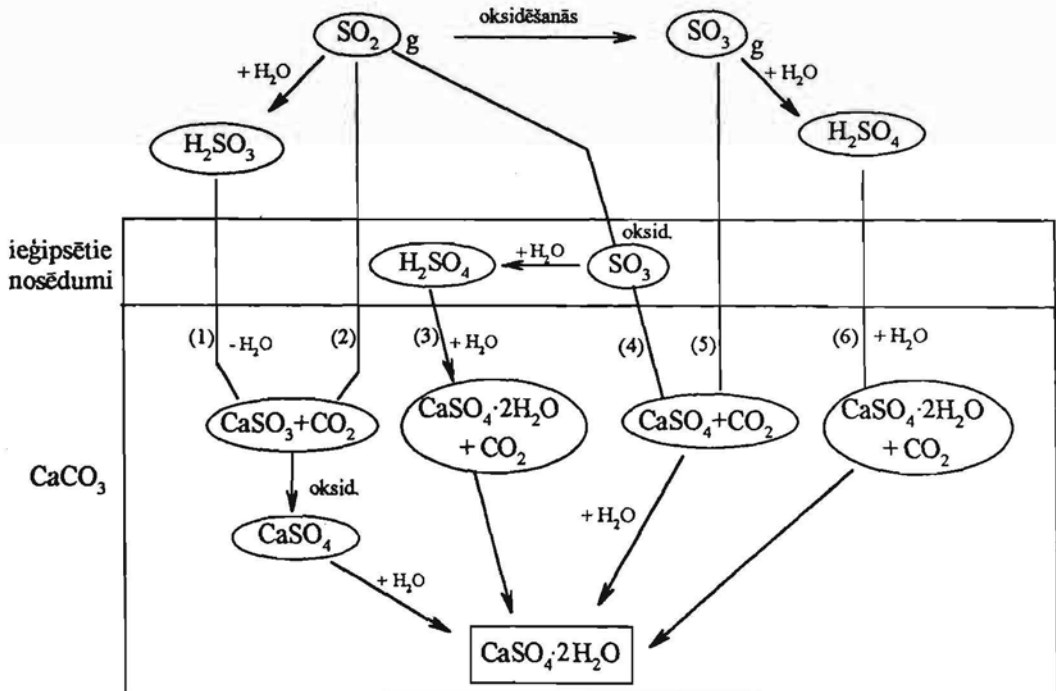
Dolomīts $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ir tikai nedaudz izturīgāks pret skābju un skābo oksīdu iedarbību par kalcītu, taču tā sīkgraudainība un porainība var būt par iemeslu to intensīvākai korozijai nekā kalcītam [101].

Granīts, **gneiss** ir poliminerālieži, kuru sastāvā ir α -kvarcs, laukšpats, vizlas. Granīts un gneiss sadrūp, galvenokārt, fizikālu faktoru iedarbībā. Tādi var būt ūdens, sāļi un elektromagnētiskā starojuma (gaismas) nevienmērīgās absorbcijas rezultātā izraisītie temperatūras gradienti [97, 98].

Smilšakmens korozijas izturību nosaka kvarca graudu cementējošās vielas izturība. Ja kā cementējošā viela ir amorfais SiO_2 , amilšakmens ķīmiskā izturība ir augsta, turpretī, ja tā ir karbonāti, tad smilšakmens izturība ir salīdzināma ar šūnakmens korozijas izturību. Smilšakmens bojājas galvenokārt ūdens iedarbībā [97, 98, 112].

2.3.2. Karbonātiežu korozija

Ņemot vērā to, ka Latvijā un it sevišķi Rīgā nozīmīgākie akmens kultūrvēstures pieminekļi ir veidoti no kalcīta iežiem – šūnakmens un travertīna, tad jārunā, galvenokārt, tieši par karbonātiežu koroziju. Skābie oksīdi iedarbojas uz karbonātiežiem gan ūdens klātbūtnē, gan sausā veidā. Sēra dioksīda mijiedarbības ceļus ar CaCO_3 var attēlot shematiski (2.9. zīm.).



2.9. zīm. CaCO_3 korozijas process atmosfēras SO_2 iedarbībā

Pētījumi [109-111] liecina, ka, CaCO_3 reaģējot ar sausām gāzēm (SO_2 , SO_3), notiek korozija par 70%. Parasti karbonātiežu korozijas pakāpi SO_x iedarbībās rezultātā nosaka pēc ģipša daudzuma uz akmens virsmas vai virsmai pieguļošajā slānī

[113]. Taču jāņem vērā, ka ģipsis uz šūnākmens un citu celtniecības materiālu virsmas var būt ne tikai ķīmisko procesu rezultātā, bet arī aerosolu pārnesei ceļā, jo gaisa putekļi bez α -kvarca satur arī kalcītu, dolomītu un ģipsi [113, 115].

Īpaša nozīme kaļķakmens un citu karbonātiežu korozijā ir putekļu nosēdumiem uz materiālu virsmas un porās. Šo nosēdumu rūpīga ķīmiskā izpēte rāda, ka to sastāvā ir dzelzs oksīdi un sulfāti, kvēpi, metālu daļiņas, gumijas daļiņas no automobiļu riepām, asfalts un ap 40 dažādu organisko savienojumu [116, 117]. Šie nosēdumi parasti ir tumši. Notiekot kaļķakmens korozijai, rodas ģipsis, kas pietiekamas šķīdības ūdenī dēļ (ap 2 g/l), mainoties mitram un sausam laikam, vairākkārtīgi pārkristalizējas un secementē sevī tumšos nosēdumus. Savukārt putekļu nosēdumos esošie ķīmiskie savienojumi katalizē SO_2 oksidēšanos par SO_3 un tādējādi sekmē progresējošu kaļķakmens koroziju (2.9. zīm). Tā sauktā melnā garoza turpina strauji augt, līdz iekšējo spriegumu darbības rezultātā saspļēgā un atdalās no vēl nekorodējušā materiāla zvīņveidīgu plāksnīšu veidā. Sevišķi bīstami varētu būt tādu savienojumu nosēdumi uz pieminekļu virsmas, kurus pazīstam kā rūpnieciskās SO_2 oksidēšanas katalizatorus (piem., vanādija oksīdi).

Ir pētītas tīras kalcija karbonāta virsmas korozijas kinētika sēra oksīdus saturošā atmosfērā [118-120]. Korozijas ātruma atkarībai no laika ir t.s. paraboliskā sakarība, kas raksturīga reaģentu pārnesei caur augošu reakcijas produktu kārtiņu. Ja ģipša kārtiņas biezums ir mazāks par 300 Å, tad par varbūtēju limitējošo procesu tiek uzskatīta CO_2 desorbcija un difūzija caur ģipša kārtiņu, bet, ja kārtiņas biezums ir lielāks par 300 Å, tad Ca^{2+} difūzija caur ģipša kārtiņu [118].

Ir veikti pētījumi, lai atrastu paņēmienus ģipša kārtiņas pārveidošanai par kalcija karbonātu [121] vai pamatmateriāla irdenās kārtiņas nostiprināšanai pēc ģipša nomazgāšanas [101, 122]. Šim nolūkam tiek ieteikti nepiesātināti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdumi. Šā paņēmiena lietošana ir devusi īslaicīgu efektu [101], kam par iemeslu var būt šķīduma iedarbības dziļums materiālā – tikai līdz 2 mm, un tas ir noteikts ar iezīmēto atomu metodi [122].

Bez tam jāņem vērā, ka, reģenerējot ģipsi par kalcītu, ģipša kārtiņā ieslēgtie putekļi tiek iecementēti praktiski nenomazgājamā kalcītā.

Ir aprakstīti arī citi neveiksmīgi pieminekļu apkopes mēģinājumi. Tā, gadu pēc kaļķakmens apstrādes ar skudrskābi, uz tā virsmas parādījās balti Mg un Ca formiātu izsālījumi [123].

Literatūras analīze liecina, ka pirms jebkuras darbības ar pieminekļu materiāliem (apkope, nostiprināšana, konservācija) ir nepieciešama rūpīga zinātniska pieminekļa materiāla izpēte un dažādu apstrādei paredzamo ķīmisko savienojumu iedarbības pārbaude laboratorijas apstākļos.

3. DARBA METODIKA

Šajā nodaļā ir apkopotas pašas vispārīgākās ziņas par izvēlētajām darba metodēm.

Reāģenti. γ - MnO_2 pētījumos tika izmantoti $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ("a.t."), H_2SO_4 ("s.t"), KOH ("s.t"). Pagatavoto šķīdumu koncentrācijas tika noteiktas un kontrolētas ar tilpuma analīzes metodēm. MnSO_4 šķīdumu analizēja konduktometriski (nosakot SO_4^{2-}), fotometriski un potenciometriski, titrējot ar KMnO_4 standartšķīdumu līdz Mn^{3+} skābā vidē kompleksveidotāja klātienē (F^-).

Nātrija polisulfīdu iegūšanai tika izmantots Na_2SO_4 ("a.t."), kuru 700°C temperatūrā reducēja ar ūdeņradi, ko ieguva ūdeņraža elektroķīmiskajā ģeneratorā. Pārvēršanās pakāpi konstatēja pēc svara zudumiem.

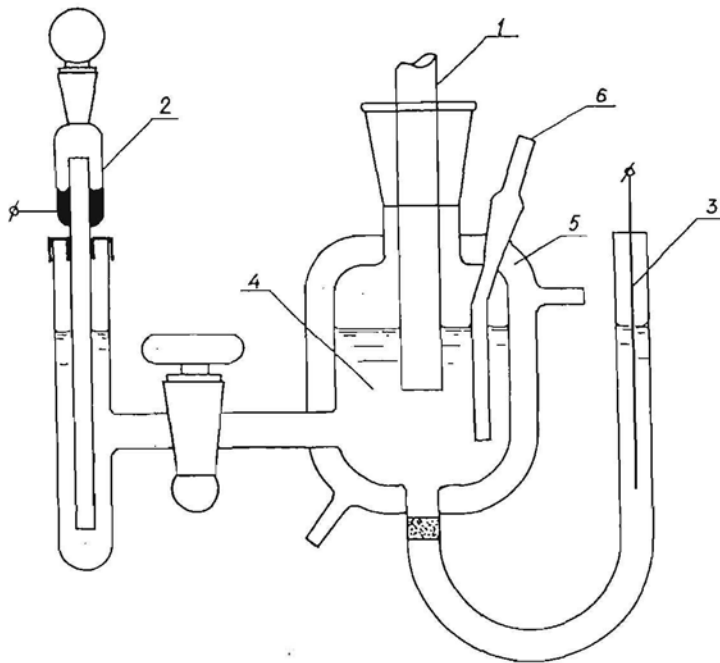
Pēc cita paņēmiena nātrija polisulfīdu ieguva nātrija un sēra tiešā reakcijā speciāli izveidotā nerūsoša tērauda konteinerā pie $300\text{--}350^\circ\text{C}$ argona atmosfērā, izkausētā sērā nelielām porcijām ievadot svaigi apgrieztus metāliskā nātrija gabaliņus.

Elektrodi. Eksperimentos ar γ - MnO_2 pārsvarā tika lietoti dažādas formas platīna, pirografīta vai spektrogrāfiskās ogles elektrodi. Lai novērstu spektrogrāfiskās ogles elektroda piesūcināšanos ar darba šķīdumiem, ogles stienīši tika parafinēti $\sim 100^\circ\text{C}$ temperatūrā. Platīna elektrodu platinēšanu veica heksahlorplatīnskābes ūdens šķīdumos ar katodstrāvu $0,5\text{--}2\text{ mA/cm}^2$. Platinēšanas pakāpi (virsmas raupjuma koeficientu vai arī īpatnējo virsmu) noteica ar CHVA metodi $0,1$ vai $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ šķīdumā pēc ūdeņraža hemosorbcijas kapacitātes, ko noteica, grafiski integrējot potenciodynamiskās līknes daļu, kas atbilst ūdeņraža adsorbcijai vai / un desorbcijai.

Kausētā nātrija polisulfīdā tika izmantoti dažādu formu pirografīta, molibdēna, TiC , TiN u.c. elektrodi. Atsevišķu daļu un strāvas pievadu izolēšanai izmantoja nātrija silikāta viskozo šķīdumu, iejaucot tajā Al_2O_3 . Ar to vairākkārt tika nozīestas izolējamās daļas, šķīdumu iztvaicējot un izkarsējot. Molibdena strāvas pievada kontaktu ar elektroda materiālu izveidoja, ar spēku iedzenot viegli saliektu stiepli elektroda materiāla tievā urbumā.

Elektroniskās mērierīces. Elektrisko režīmu uzturēšanai elektroķīmiskajās šūnās tika izmantoti potenciostati П-5827, П-5848, ПЭБ, maiņstrāvas tilts P-568. Strāvas laika sakarības tika reģistrētas ar potenciometru КСП-4, strāvas – potenciāla līknes – divkoordināšu pašrakstītāju ПЦС-021. Šķīduma pH mērīšanai tika lietots pH-metrs ЛПТУ ar stikla elektrodu.

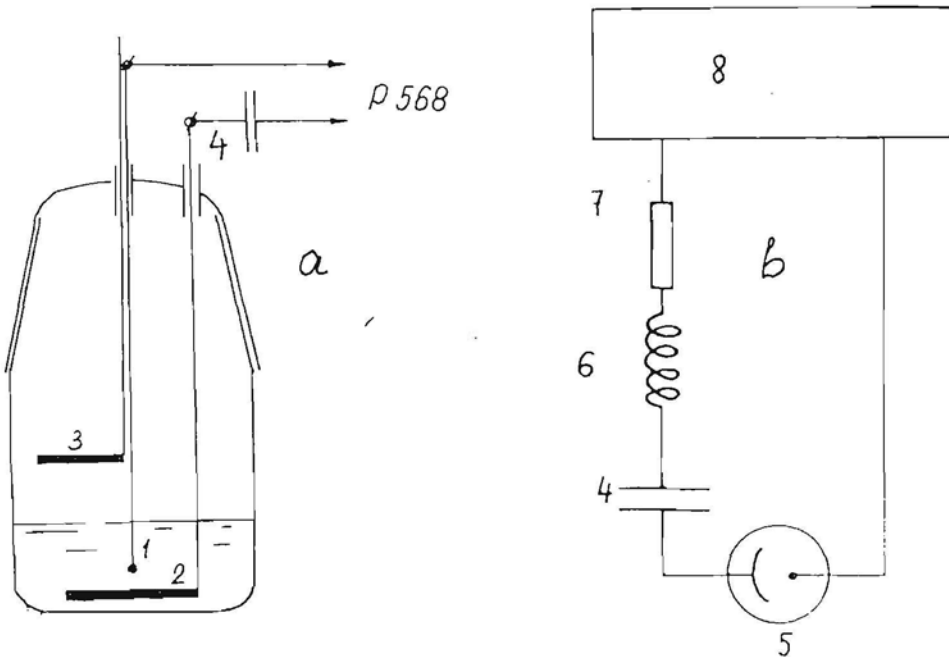
Elektroķīmiskās šūnas. Darbā izmantotās šūnas variants γ -MnO₂ pētījumiem attēlots 3.1. zīmējumā. Šūnas termostatēšanai caur tās dubultapvalku tika sūknēts ūdens no termostata. Viena šāda šūna kalpoja γ -MnO₂ uznešanai (tajā bija iepildīts MnSO₄ šķīdums), otra – reducēšanas pētījumiem (iepildīts izvēlētas koncentrācijas KOH ūdens šķīdums).



3.1. zīm. Šūna γ -MnO₂ pētījumiem

- 1 – rotējošā diska elektrods;
- 2 – Hg/HgO salīdzināšanas elektrods;
- 3 – palīgelektrods;
- 4 – darba šķīdums;
- 5 – dubultapvalks termostatēšanai;
- 6 – ievads izpūšanai ar gāzēm

Nātrija polisulfīda pētījumiem tika izmantotas dažādas konstrukcijas šūnas, kas bija ievietotas smiltīs vertikālajā elektrokrāsnī. Maiņstrāvas mērījumiem izmantotā šūna parādīta 3.2. zīmējumā. Šajā gadījumā otrs palīgelektrods tika izmantots t.s. īsslēguma mērījumiem, lai novērtētu visas strāvas pievadu daļas parazītisko impedanci. Ārējo vadu induktivitātes daļējai kompensācijai maiņstrāvas tiltā tika iemontēts papildus kondensators. Strāvas pievada omiskā sprieguma krituma novēršanai darba elektrodam tika izveidoti divi pievadi – viens “strāvas” pievads, otrs – “potenciāla” pievads – ar atsevišķām izejām no šūnas, nepieļaujot veidot saskari. Šāds slēgums ļāva pilnībā novērst strāvas pievada omiskā sprieguma kritumu.



3.2. zīm. Šūna maiņstrāvas mērījumiem (a) un pieslēguma ekvivalentā shēma (b)

- 1 – pētāmais (darba) elektrods;
- 2 – palīgelektrods;
- 3 – otrs palīgelektrods īsslēguma mērīšanai;
- 4 – papildus $50 \mu\text{F}$ kondensators;
- 5 – šūnas shematisks attēlojums;
- 6 – vada induktivitāte;
- 7 – vada omiskā pretestība;
- 8 – maiņstrāvas tilts P-568

Tika izmantots rentgendifraktometrs DRON-3 ar vara vai dzelzs anoda lampām, atbilstoši ar 0,02 mm Ni vai MnO₂ K_β filtriem. Difrakcijas refleksu profilus aprakstīja ar pseido-Foigta funkciju (Gausa un Lorenca sadalījuma blīvuma funkciju lineāru kombināciju):

$$I = I_0 \gamma \left[e^{-\left(\frac{x-x_1}{b}\right)^2 \cdot \ln 2} + \frac{1}{2} e^{-\left(\frac{x-x_2}{b}\right)^2 \cdot \ln 2} \right] + I_0 (1-\gamma) \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{x-x_1}{b}\right)^2} + \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \left(\frac{x-x_2}{b}\right)^2} \right] \quad (3.1)$$

kur I – refleksa intensitāte pie leņķa x ;

x – difrakcijas leņķis 2Θ skalā;

x_1 – vara starojuma α_1 līnijas difrakcijas maksimuma leņķis 2Θ ;

x_2 – vara starojuma α_2 līnijas difrakcijas maksimuma leņķis 2Θ ;

I_0 – vara starojuma α_1 līnijas refleksa maksimālā intensitāte pie $x = x_1$;

b – refleksa platums pusē no atsevišķas līnijas difrakcijas refleksa augstuma;

α_1 un α_2 līniju refleksu platumi pieņemti par vienādiem;

γ – Gausa sadalījuma ieguldījuma daļa intensitātē;

x_1 un x_2 saista vienādojums:

$$x_2 = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \sin\left(\frac{x_1}{2}\right), \quad (3.2.)$$

kur λ_1 un λ_2 ir atbilstoši spektra līniju Cu α_1 un Cu α_2 viļņu garumi.

Difrakcijas ainas sadalīšanai pa atsevišķiem refleksiem to pārklāšanās un citos gadījumos izmantoja LVU Ķīmijas fakultātē izstrādātās spektru dalīšanas datorprogrammas. Dalīšanas taktika – parametru piedziņa ar secīgu parametru maiņas metodi, minimalizējot noviržu kvadrātu summu.

Režģa parametri tika noteikti ar mazāko kvadrātu metodi, minimalizējot starpību

$$[126] D_{\text{apr.}} - D_{\text{eksp.}} = \frac{1}{d_{\text{apr.}}^2} - \frac{1}{d_{\text{eksp.}}^2} \text{ kvadrātu summu.}$$

Ekstrapolācija uz $2\Theta = 180^\circ$ tika realizēta, izvēloties kādu no sistemātiskās kļūdas korekcijas funkcijām, kura deva vismazāko noviržu kvadrātu summu. Heksagonālās singonijas gadījumā

$$D_{\text{apr.}} = H \cdot A + L \cdot C + q \cdot F(\Theta),$$

kur $D_{\text{apr.}} = (1/d^2)_{\text{apr.}}$

$$H = 4/3(h^2 + hk + k^2)$$

$$L = l^2$$

$$A = 1/a_0$$

$$c = 1/c_0^2$$

$F(\Theta)$ – sistemātiskās kļūdas korekcijas funkcija, atkarīga tikai no Θ ;

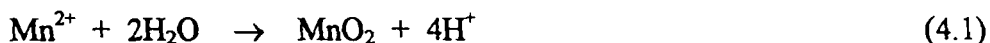
q – sistemātiskās kļūdas korekcijas funkcijas koeficients.

Šāda MKM varianta izvēle ļauj atteikties no optimizācijas ar iterāciju metodi, tā vietā režģa parametrus a_0 , c_0 un kļūdas funkcijas koeficientu q atrod, risinot trīs vienādojumu sistēmu ar 3 nezināmajiem, piemēram, izdarot matricas inversiju.

4. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

4.1. MnO₂ ELEKTROĶĪMIJA

Pētījumi par MnO₂ elektroķīmiju ietver vairākas tēmas. Pētījumu objekts bija izvēlēts Mn²⁺ anodiskās oksidēšanas ceļā iegūtais γ-MnO₂. Reakcija notiek skābā vidē pēc vienādojuma (4.1):

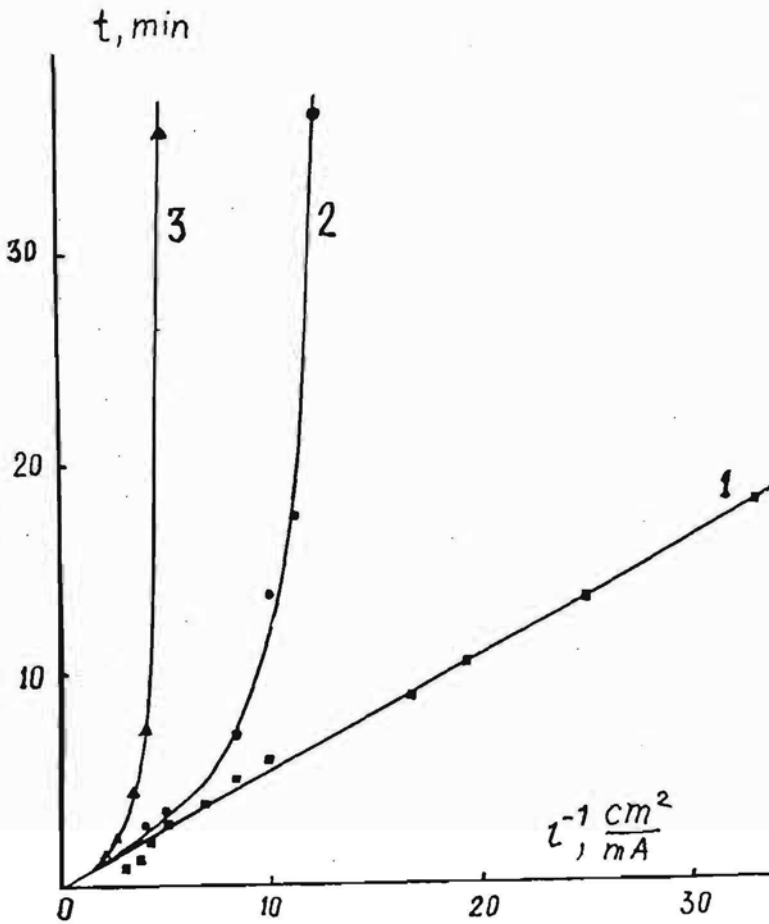


Elektrolīzē iegūstamais γ-MnO₂ ir nestehiometrisks savienojums un var tikt uzskatīts par jaukto Mn(IV), Mn(III) oksīdu vai par MnOOH cieto šķīdumu mangāna dioksīdā MnO₂. Tiek lietoti dažādi citi γ-MnO₂ formulas pieraksti: MnO(O,OH); Mn(O,OH)₂; MnO₂H_x; MnO_x; MnO_{2-x}; MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} u.c. Šādos pierakstos vienam sastāvam var būt dažādas x nozīmes un vērtības.

4.1.1. Skābekļa reducēšanās uz MnO₂ elektroda

Cenšoties radīt sārmainos ūdens šķīdumos darbojošos pseidošķīdros (suspensiju) elektrodus ar augstu katalītisko aktivitāti, tika atsevišķi izdalīti pētījumi par **skābekļa reducēšanos** uz kompakta γ-MnO₂ elektroda KOH šķīdumos. γ-MnO₂ tika elektrolītiski izgulsnēts uz oglei vai platīna pamatnes skābos (pH=2) MnSO₄ šķīdumos pārsvarā pie 20 °C temperatūras. Šādos apstākļos tiek iegūts MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} (n=1,90) ar iznākumu pēc strāvas 88±3%. Pēc pārvešanas KOH šķīdumos tika uzņemtas izlādes, potenciometriskās u.c. līknes. Tika analizēta šķīduma apmaiņšības intensitātes un skābekļa klātienes ietekme uz elektroda izlādes parametriem. Skābekļa klātienē KOH šķīdumos dažādos γ-MnO₂ izlādes režīmos izpaužas dažādi.

- Izlādējot γ-MnO₂ elektrodu galvanostatiski ar dažādiem strāvas blīvumiem, var atrast apstākļus, kuros elektroda izlādes kapacitāti nosaka KOH šķīdumā gaisa vai skābekļa nepārtrauktas caurplūdes apstākļos izšķīdušais skābeklis (4.1. zīm.).



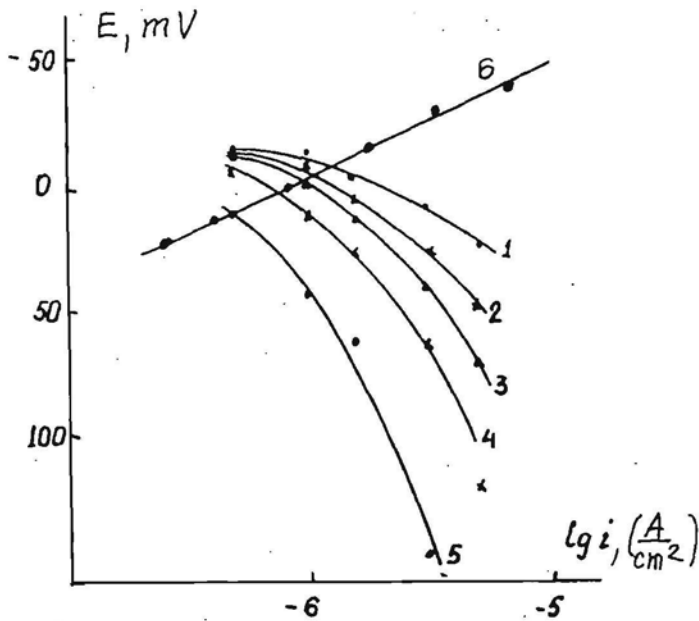
4.1. zīm. Izlādes laika (līdz $-0,40$ V pret Hg/HgO elektrodu) atkarība no izlādes strāvas blīvuma apgrieztā lieluma uz Pt stieples uznestam γ -MnO₂ 4,0 M KOH šķīdumā, kas izpūsts ar argonu (1), gaisu (2) un skābekli (3)

Lineārā sakarība (4.1. zīm.) liecina, ka šķīdumā, kas nesatur skābekli, paša γ -MnO₂ izlādes kapacitāte nav būtiski atkarīga no izlādes strāvas blīvuma. Izlādes kapacitātes ($0,5 \frac{\text{mA} \cdot \text{min}}{\text{cm}^2}$) un uzlādes kapacitātes ($1,2 \frac{\text{mA} \cdot \text{min}}{\text{cm}^2}$) attiecība aptuveni atbilst n izmaiņai formulā MnO_{2m-2}(OH)_{4-2n} no 1,9 līdz 1,5.

- Izlādēta γ -MnO₂ ķīmiskā rekuperācija ar skābekli ir sarežģīts dinamisks process, ko nosaka skābekļa elektroķīmiskās reducēšanās reakcijas ātruma atkarība no elektroda potenciāla un no elektroda virsmas stāvokļa, no skābekļa šķīdības, kā

arī no paša $\gamma\text{-MnO}_2$ izlādes pakāpes, izlādes telpiskā dziļuma, protonu kustīguma oksidā u.c. Rekuperācijas iespējas tika novērtētas 3 veidos:

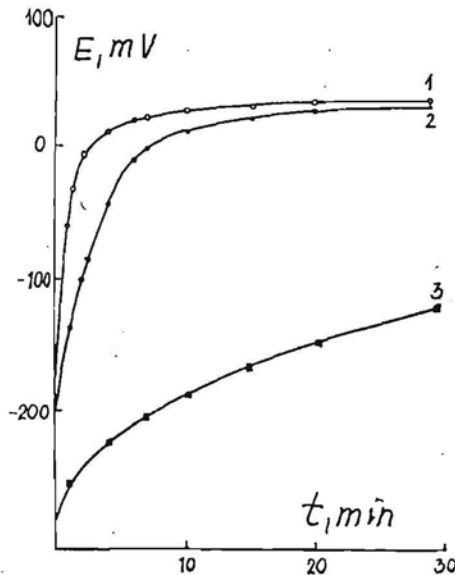
1. Pretstatot O_2 elektroķīmiskās reducēšanas stacionārās (katodiskās) polarizācijas līknes un izlādēta $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda anodiskās polarizācijas līknes, kas iegūtas šķīdumos bez skābekļa klātienē. Abas līknes tika uzņemtas galvanostatiskā režīmā. Ierobežotā $\gamma\text{-MnO}_2$ daudzuma dēļ tā reducēšanas vai oksidēšanas procesa stacionārs režīms nav iespējams, tāpēc pie katra strāvas blīvuma ir reģistrētas potenciāla vērtības pēc noteiktiem laika intervāliem (4.2. zīm.).



4.2. zīm. Izlādēta $\gamma\text{-MnO}_2$ anodiskās polarizācijas diagramma, potenciālu galvanostatiskajā režīmā mērot pēc 10(1); 20(2); 30(3); 50(4) un 100(5) min. un skābekļa katodiskās polarizācijas līkne (6) uz $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda 0,1 M KOH šķīdumā

Rekuperācijas apstākļi atbilst skābekļa reducēšanās un $\gamma\text{-MnO}_2$ oksidēšanās līkņu krustpunktiem. Līdzīgas līkņu saimes tika iegūtas 1,0; 4,0 un 10 M KOH šķīdumos un tās liecina par niecīgajām izlādēta MnO_2 elektroda rekuperācijas iespējām ar skābekli.

2. Rekuperācijas iespējas var novērtēt, sekojot izlādēta elektroda atsegtas ķēdes potenciāla (AĶP) maiņai laikā atkarībā no tā, vai šķīdums ir piesātināts ar skābekli vai ar inertu gāzi (4.3. zīm.).



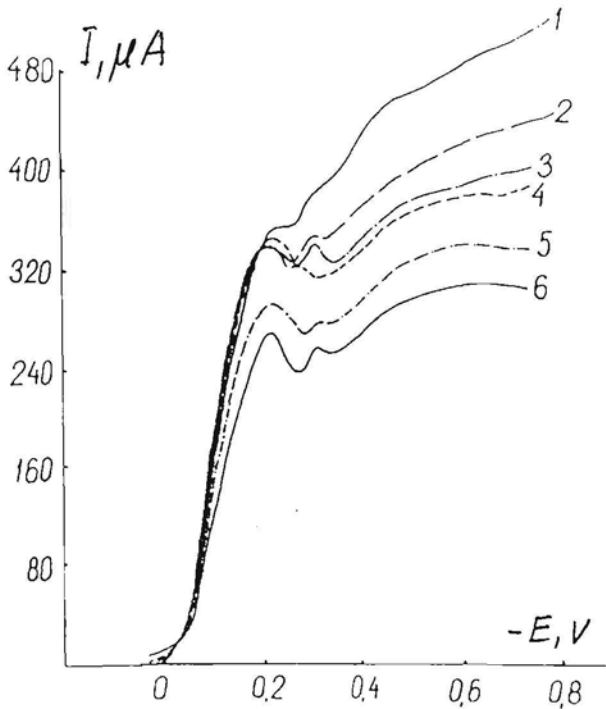
- 4.3. zīm. Atslēgtas ķēdes potenciāla atkarība no laika par 90% izlādētam $\gamma\text{-MnO}_2$ elektrodam 4,0 M KOH šķīdumā, ja šķīdums piesātināts ar skābekli un tiek apmaisīts (1), netiek apmaisīts (2), ja šķīdums piesātināts ar slāpekli un netiek apmaisīts (3)

Līdzīga aina tiek novērota arī 0,10; 1,0 un 10 M KOH šķīdumos. 10 M KOH šķīdumā, kas piesātināts ar slāpekli, potenciāla izmaiņa laikā ir atkarīga no apmaiņššanas intensitātes. Tas netieši liecina, ka koncentrētu KOH šķīdumu gadījumā potenciāla izmaiņu var noteikt izlādes produktu (Mn(III) ?) pāriešana šķīdumā.

3. Polarizācijas līkņu (4.2. zīm.) analīze rāda, ka, ņemot vērā elektriskā dubultslāņa uzlādes strāvas, rekuperācijas strāvas blīvums varētu būt ne lielāks par $1\text{--}10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ un pat relatīvi plānu $\gamma\text{-MnO}_2$ kārtiņu oksidēšanai nepieciešamais laiks ir vairākas diennaktis. Izturot par 90% izlādētu

γ -MnO₂ elektrodu ar skābekli piesātinātā 4,0 M KOH šķīdumā 50 stundas un, izdarot atkārtotu izlādi, tika iegūta pirmajai izlādei atbilstoša kapacitāte.

Acīmredzot skābekļa reducēšanās γ -MnO₂ rekuperācijas procesā notiek pie mazas polarizācijas ar nelielu ātrumu (ar kinētisko kontroli). Par kinētisko kontroli liecina lineārā sakarība starp potenciālu un strāvas logaritmu (4.2. zīm.).



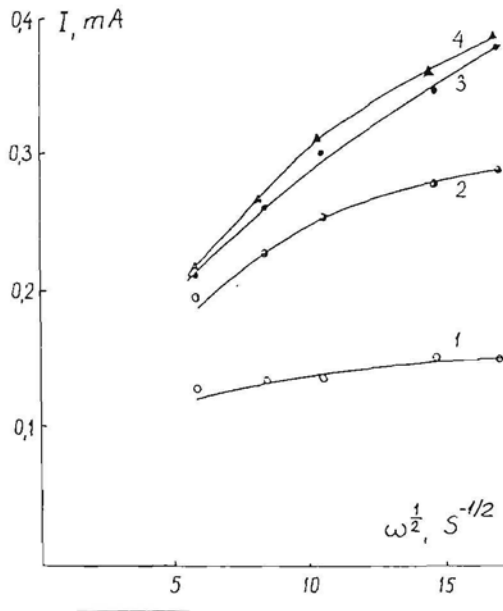
4.4. zīm. Grafoanalītiski izdalītās O₂ reducēšanas strāvas polarizācijas līknes uz γ -MnO₂ elektroda 1,0 M KOH šķīdumā pie potenciāla izvēršes ātruma 0,20 V/min. Elektroda laukums 0,20 cm². Cipari norāda γ -MnO₂ izgulsnēšanās laiku (min.) pie strāvas blīvuma 0,5 mA/cm²

- Darbojoties γ -MnO₂ elektrodam izlādes režīmā, katodiskā polarizācija ir ievērojama un iespējama O₂ reducēšanās pāreja jauktās vai difūzijas kontroles režīmā. O₂ elektroķīmiskās reducēšanās izpētei uz γ -MnO₂ elektroda šādos apstākļos tika izvēlēts rotējošais diska elektrods (RDE), kas ļauj kontrolēt masas pārnesei (konvektīvās difūzijas) stadiju. RDE strāvā ieguldījumu dod gan O₂, gan

γ -MnO₂ elektroķīmiskā reducēšanās un O₂ reducēšanās (jonizācijas) strāvas. Izejot no pieņēmuma par divu procesu neatkarīgu norisi O₂ reducēšanās strāva tika noteikta no summārās strāvas, kas izmērīta, reducējot γ -MnO₂ šķīdumā, kas satur skābekli, atņemot γ -MnO₂ reducēšanās strāvu, kas izmērīta šķīdumam bez O₂ klātienēs, izpūšot šķīdumu ar argonu (Ar) vai slāpekli (N₂). Šādas grafoanalītiski izdalītās O₂ reducēšanās strāvas atkarība no elektroda potenciāla redzama 4.4. zīmējumā.

Sarežģītā O₂ reducēšanas strāvas atkarība no potenciāla netika detalizēti analizēta.

O₂ reducēšanas strāvas atkarība no RDE rotācijas ātruma (4.5. zīm.) liecina, ka process notiek ar kinētisko kontroli (pie E = -100 mV) vai jaukto kontroli.



4.5. zīm. O₂ reducēšanās strāvas stipruma atkarība no diska elektroda rotācijas ātruma pie potenciāla -100(1); -1502; -200(3) un -600(4) mV 1,0 M KOH šķīdumā. Elektroda laukums 0,20 cm²

Tā kā konvektīvās difūzijas ātrumu apraksta Leviča vienādojums (4.2)

$$i = 0,62 nFD^{2/3}\gamma^{-1/6}(C_o - C_s)\sqrt{\omega}, \quad (4.2)$$

kur i – strāvas blīvums, A/cm²;

n – elektroķīmiskajā reakcijā pārnesamo elektronu skaits;

D – difūzijas koeficients, cm²/s;

γ – kinemātiskā viskozitāte, cm^2/s ;

C_o, C_s – vielas koncentrācija šķīduma tilpumā un uz elektroda virsmas, mol/cm^3

ω – elektroda rotācijas ātrums, s^{-1} ,

bet lādiņa pārnese procesa ātrums vienkāršākajā gadījumā ir

$$i = k \cdot C_s^\mu, \quad (4.3)$$

kur k – no elektroda potenciāla atkarīga tiešās reakcijas ātruma konstante;

μ – reakcijas pakāpe;

bet jauktās kontroles gadījumā ir spēkā abi vienādojumi (4.2 un 4.3), tad, analizējot strāvas blīvuma atkarību no RDE rotācijas ātruma, ir iespējams novērtēt reakcijas pakāpi, kā arī ātruma konstanti un difūzijas konstanti $A = 0,62nFD^{2/3}\gamma^{-1/6}$. Otrs reakcijas pakāpes novērtējums ir iespējams, analizējot O_2 reducēšanās strāvas atkarību kinētiskās kontroles apstākļos no skābekļa koncentrācijas šķīdumā vai skābekļa parciālā spiediena virs šķīduma. Piesātinot KOH šķīdumu ar skābekļa un slāpekļa maisījumiem, kuros skābekļa tilpuma daļa bija 0,25; 0,50; 0,75 un 1,00, tika iegūta aptuveni lineāra skābekļa jonizācijas strāvas atkarība no skābekļa parciālā spiediena 0,10 un 1,0 M KOH šķīdumos. 4,0 un 10 M KOH šķīdumu gadījumā šādi mērījumi nav lietderīgi zemās skābekļa šķīdības dēļ (4.6. zīm.).

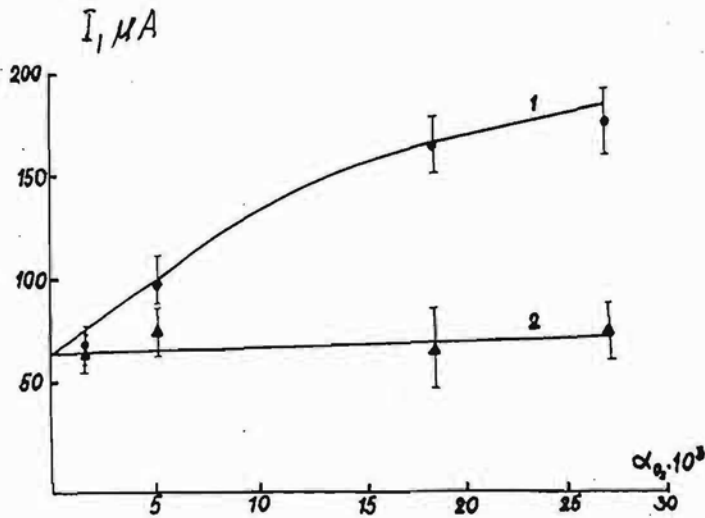
Lai noteiktu reakcijas pakāpi, skābekļa reducēšanās strāvas atkarība no O_2 parciālā spiediena tika analizēta ar mazāko kvadrātu metodi. Ar abiem paņēmieniem noteiktās reakcijas pakāpes ir apkopotas 4.1. tabulā.

4.1. tabula

Skābekļa jonizācijas reakcijas pakāpes (μ) noteikšanas rezultātu apkopojums

Potenciāls	Noteikts no $I-\sqrt{\omega}$ atkarības pie $n = 2$			Noteikts no $I-P_{\text{O}_2}$ atkarības		Vidējā vērtība	
	0,10 M KOH	1,0 M KOH	4,0 M KOH	0,1 M KOH	1,0 M KOH	0,1 M KOH	1,0 M KOH
-100	0,9	0,5	0,4*	1,9	1,5	1,4	1,0
-150	0,8	0,6		1,2	1,1	1,0	0,85
-200	1,0	0,8	0,5*	1,2	0,9	1,1	0,85
-250	0,9	1,0		1,1	0,7	1,0	0,85

* μ noteikta pie $n = 4$.



4.6. zīm. Strāvas atkarība $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda potenciodynamisko līkņu maksimumos no skābekļa Bunzena koeficienta $\alpha = \alpha_0 \cdot e^{-kc}$ c M KOH ūdens šķīdumiem, ja šķīdums piesātināts ar slāpekli (1) vai skābekli (2)

Palielinoties KOH šķīdumu koncentrācijai, samazinās reakcijas pakāpe, kā arī palielinās difūzijas konstante $A = nFD^{2/3}\gamma^{-1/6}$. To var izskaidrot ar pāreju no $2e^-$ pārnese reakcijas uz $4e^-$ pārnese reakciju. 4,0 M KOH šķīduma gadījumā pat pie $n = 4$ tika noteikta praktiski daļveida reakcijas pakāpe (ap 0,5). Lai gan to var skaidrot ar augstu aizpildījuma pakāpi ($\Theta \approx 0,85$) skābekļa hemisorbētajam stāvoklim, tas, šķiet, ir pretrunā ar disociatīvās hemisorbcijas ieguldījuma palielināšanos un līdz ar to pāreju uz $4e^-$ pārnese reakciju. Par pētījumu rezultātiem tika ziņots konferencē [], taču apšaubāms un tāpēc pārbaudāms palīka pats O_2 jonizācijas strāvas izdalīšanas princips vismaz divu iemeslu dēļ:

- polarizācijas līknes formu var ietekmēt izlādes laikā mainīga oksīda kārtiņas omiskā pretestība,
- $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanās (gaitā) procesā rodas šķīstoši starp- vai galaprodukti, par kuru iespējamību jau bija norādīts

4.1.2. Strāvu aditivitātes principa pārbaude

Strāvu aditivitātes principa piemērotības pārbaudei $\gamma\text{-MnO}_2$ elektrodam ir lietderīgi izvēlēties redokspāri ar vienkāršu lādiņa pārnese mehānismu, kā tas var būt 1 elektrona pārnese gadījumā un kas notiek ar lielu ātrumu, t.i., process kopumā notiek ar difūzijas kontroli. Par šādu redokspāri tika izvēlēts $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, kurš ir stabils sārmu šķīdumos. Mērījumi tika veikti 0,10; 1,0 un 4,0 M KOH šķīdumos 3 sērijās.

A sērija. Uzņemtas katodiskās polarizācijas līknes $\gamma\text{-MnO}_2$ elektrodam KOH šķīdumā, kas satur $2,0 \cdot 10^{-3}$ M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ un 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pie dažādiem RDE rotācijas ātrumiem.

B sērija. Uzņemtas katodiskās polarizācijas līknes $\gamma\text{-MnO}_2$ elektrodam KOH šķīdumā, kas nesatur sarkano un dzelteno asinssāli.

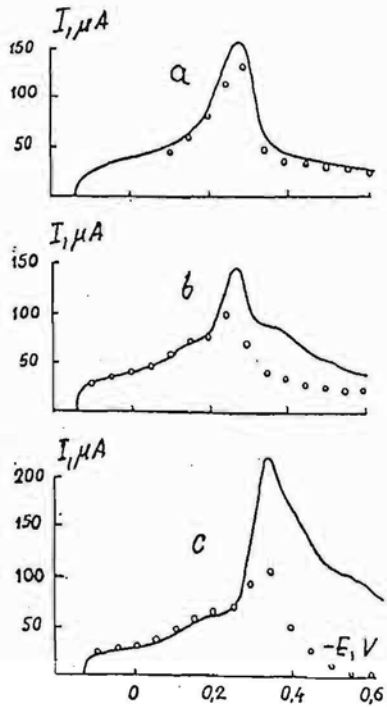
C sērija. Uzņemtas katodiskās polarizācijas līknes Pt elektrodam šķīdumā, kas satur $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ un $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kā A sērijā.

Visos gadījumos potenciāla izvērse ātrums 0,2 V/min., RDE rotācijas ātrums mainīts no 320 līdz 3000 apgr./min., elektroda laukums 0,20 cm², KOH ūdens šķīdumi izpūsti ar argonu. A un B sērijā pirms katras katodiskās izvērse uz platīna tika atjaunots $\gamma\text{-MnO}_2$, to anodiski izgulsnējot no MnSO_4 šķīduma (pH=2) 20 °C temperatūrā ar strāvas blīvumu 0,50 mA/cm² un RDE rotācijas ātrumu 670 apgr./min. $\gamma\text{-MnO}_2$ izgulsnēšanai patērētais strāvas daudzums ir 150 mC/cm², bet, ņemot vērā iznākumu pēc strāvas, reālā uzlādes kapacitāte ir 130 mC/cm².

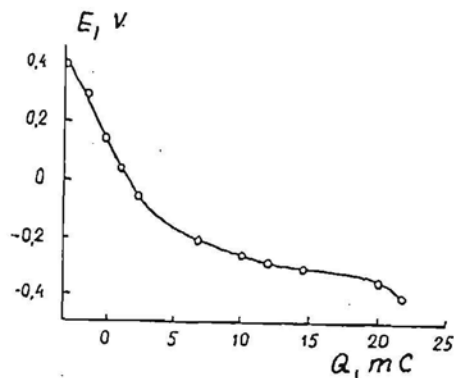
B sērijas eksperimentos $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanās strāva nav atkarīga no elektroda rotācijas ātruma. A sērijā iegūtās strāvas vērtības tika attēlotas koordinātēs $I - \sqrt{\omega}$ un, izmantojot MKM, izdarīta ekstrapolācija līdz rotācijas ātrumam $\omega = 0(I_e)$. Ekstrapolācijas rezultāti un A sērijas līknes attēlotas 4.7. zīmējumā.

Ekstrapolācijas rezultāti 0,1 M KOH šķīduma gadījumā līdz potenciālam -0,2 V nav attēloti, jo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ reducēšanās nenotika ar difūzijas kontroli. Visos pārējos

gadījumos $dI/d\sqrt{\omega}$ skaitliskā vērtība A un C sērijām sakrīt, un tas norāda, ka $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ katodiskā reducēšanās notiek ar difūzijas kontroli.



4.7. zīm. $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanas strāvu, kas iegūtas ekstrapolējot uz nulles rotācijas ātrumu (aplīši), un B sērijas strāvas (nepārtrauktā līnija) atkarība no potenciāla 0,1 M KOH (a); 1,0 M KOH (b) un 4,0 M KOH (c) šķīdumos.



4.8. zīm. $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda izlādes līkne 1,0 M KOH šķīdumā

Ekstrapolācijas ceļā iegūtās strāvas vērtības (I_e) nesakrīt ar strāvas vērtībām B sērijas līknēs 1,0 M un 4,0 M KOH šķīdumiem pie potenciāliem, kas mazāki par $-0,3$ V. Šādas atšķirības var tikt saistītas ar γ -MnO₂ šķīstošo reducēšanās produktu veidošanos. Izlādes līkne, kas uzņemta γ -MnO₂ elektrodam 1,0 M KOH šķīdumā (4.8. zīm.) rāda, ka pie $-0,30$ V pat pie maksimālas γ -MnO₂ oksidēšanas pakāpes ($n = 2$ formulā MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}) reducēšanas produktam jābūt Mn(II).

Ja Mn(II) vai Mn(III) pāriet šķīdumā un tur ātri reaģē ar Fe(CN)₆³⁻ (vai citu oksidētāju), radot produktu, kas tālāk elektroķīmiski nereducējas, tad strāvas blīvuma samazināšanās var būt proporcionāla Mn(II) vai Mn(III) plūsmai šķīdumā. Citu autoru [45] noteikta Mn(II) un Mn(III) šķīdības atkarība no KOH koncentrācijas to apstiprina.

Tādējādi šie eksperimentālie rezultāti netieši parāda, ka 1,0 M un 4,0 M KOH šķīdumos γ -MnO₂ reducēšanas reakcijas un citu oksidētāju elektroķīmiskās reducēšanās reakciju mijiedarbībai ir sarežģīts raksturs, ko nosaka šķīstošo starp- vai galaproduktu veidošanās γ -MnO₂ elektroķīmiskās reducēšanās reakcijā. Mijiedarbības atkarība no KOH šķīduma koncentrācijas ir saistāma ar Mn(II) un Mn(III) labāku šķīdību koncentrētos KOH ūdens šķīdumos.

Eksperimenta rezultāti ļauj drošāk interpretēt pētījumu rezultātus par O₂ reducēšanās reakcijas norisi 0,10 M KOH šķīdumā, bet neļauj tieši novērtēt šķīdumā pārgājušo Mn(II) un Mn(III) attiecību un to plūsmas (vai daudzumus).

9,0 M KOH šķīduma gadījumā arī tika veikti A, B un C sērijas eksperimenti, taču to interpretāciju sarežģī ievērojamā strāvas atkarība no RDE rotācijas ātruma B sērijā, kas arī var papildus liecināt par šķīstošo γ -MnO₂ elektroķīmiskās reducēšanās produktu veidošanos.

4.1.3. γ -MnO₂ elektroķīmiskās reducēšanās šķīstošo produktu noteikšana

Tieši pierādījumi par Mn(III) un Mn(II) pāreju šķīdumā tika iegūti ar rotējošā diska elektrodu ar gredzenu (RDGE), γ -MnO₂ uznesot un reducējot uz diska

elektroda, bet šķīstošos reducēšanās reakcijas produktus reģistrējot uz gredzena elektroda. RDGE iekārtas diska un gredzens tika izgatavoti no platīna un iepresēti teflona apvalkā. Diska un gredzena elektrodi savstarpēji tika izolēti ar cilindrisku teflona starpliku. Elektriskie režīmi tika uzturēti ar diviem potenciostatiem П-5848: viens – diska elektrodam, otrs – gredzena elektrodam. Diska un gredzena elektroda ķēdes tika maksimāli galvaniski atsaistītas tā, lai savstarpējā saistība būtu tikai kopīgās šķīduma omiskās pretestības dēļ elektrodu tuvumā. Šīs saites dēļ šādā iekārtu izpildījumā (bez omiskā sprieguma krituma automātiskas kompensācijas) ir iespējama neelektroķīmiskas izcelsmes gredzena elektroda strāva, kas proporcionāla

lielumam $\frac{dI_d}{dt} CR$

$$I_{gr} = k \cdot \frac{dI_d}{dt} CR, \quad (4.4)$$

kur k – no ģeometriskiem faktoriem atkarīgs proporcionālītātes koeficients,

I_d – diska elektroda strāva,

C – gredzena elektroda kapacitāte,

R – diska un gredzena elektrodu kopīgās ķēdes omiskā pretestība.

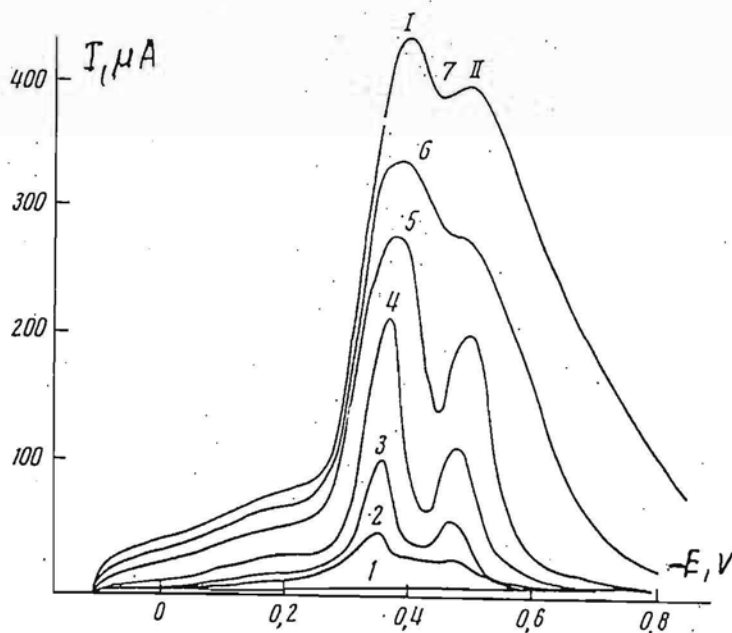
Gredzena elektroda kapacitāte ir aptuveni proporcionāla elektroda īpatnējai virsmai un atkarīga no elektroda potenciāla. Izvēloties gredzena elektroda potenciālu tādu, kura apkārtņē (tuvumā) elektroda kapacitāte nav atkarīga no potenciāla, piem., t.s. Pt elektroda dubultslāņa uzlādes apgabalā, kurā nenotiek ne ūdeņraža, ne skābekļa hemisorbcija, neelektroķīmiskās izcelsmes gredzena strāvu ir iespējams eksperimentāli noteikt pēc tā, ka tā ir proporcionāla diska elektroda strāvas atvasinājumam pēc laika. Šāda pārbaude tika veikta, jo gredzena elektrods, lai būtu iespējama starpproduktu reģistrēšana difūzijas režīmā, tika izveidots ar lielu īpatnējo virsmu, to platinējot, bet šķīstošo reakcijas starp- un galaproduktu reģistrēšanai ir vēlams strādāt ar lielu diska elektroda izvērses ātrumu.

Mn(II) un Mn(III) kvantitatīvai reģistrēšanai uz gredzena elektroda tika veikta iepriekšēja tā pārbaude. Tika uzņemtas gredzena elektroda polarizācijas līknes KOH šķīdumiem, kas saturēja Mn(II) vai Mn(II) un Mn(III). Tika noteikts, ka platinēta

gredzena elektroda polarizācijas līknes ir ar krasi izteiktu difūzijas sātstrāvu un ka Mn(III) reģistrēšanai reducēšanas difūzijas sātstrāvas režīmā gredzens jāpotenciostatē pie $-0,80$ V, bet Mn(II) reģistrēšanai pēc oksidēšanas difūzijas sātstrāvas – pie $0,10$ V. Bez tam iepriekš tika noteikts, ka gredzena elektroda starpproduktu reģistrēšanas efektivitātes koeficients $N=0,43$.

γ -MnO₂ reducēšanas pētījumi tika veikti 9,0 M KOH šķīdumā, paredzot, ka šādā augstas koncentrācijas šķīdumā starpproduktu pāreja tajā varētu izpausties visstiprāk.

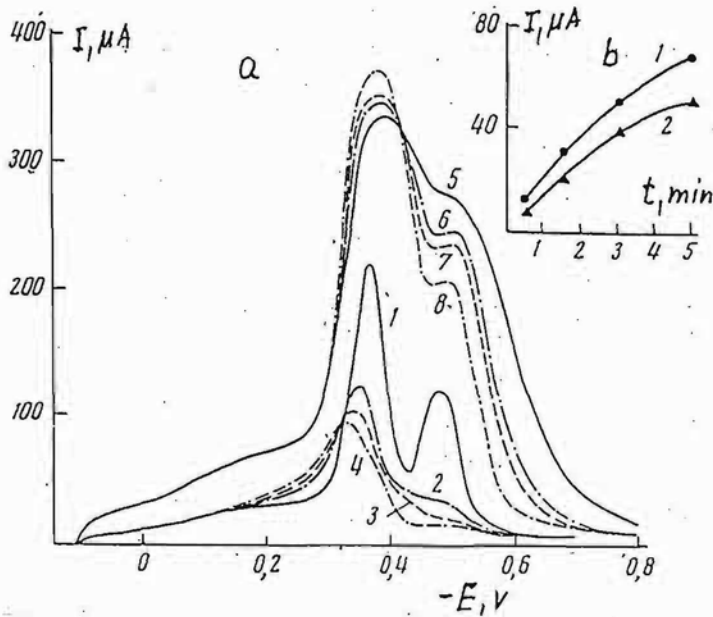
γ -MnO₂ elektroda katodiskajām potenciodynamiskajām līknēm, kas uzņemtas bez elektroda rotācijas ar potenciāla izvērse ātrumu 4 mV/s pie dažādiem oksīda izgulsnēšanas laikiem (4.9. zīm.) ir sarežģīta forma ar raksturīgiem diviem maksimumiem: pie $-0,10 \div -0,25$ (I) un pie $-0,36 \div -0,40$ V (II).



4.9. zīm. γ -MnO₂ elektroda (diska) potenciodynamiskās līknes 9,0 M KOH šķīdumā pie izvērse ātruma 4 mV/s bez elektroda rotācijas. Oksīda uznešanas laiks 0(1); 0,5(2); 0,75(3); 1,5(4); 3(5); 5(6) un 8(7) minūtes

Maksimumu nobīde, palielinot gulsnēšanas laiku, var būt saistīta ar ierobežota vielas daudzuma reducēšanu nestacionāros – lineāras potenciāla izvērse apstākļos,

kā arī ar nelielu omiskā sprieguma kritumu oksīda slānī. Turpmākai izpētei izvēloties divus $\gamma\text{-MnO}_2$ izgulsnēšanas laikus (1,5 min. – “plānā kārtiņa” un 5 min. – “biezā kārtiņa”), tika noteikta rotācijas ātruma ietekme gan uz diska, gan gredzena elektroda strāvu (4.10. un 4.11. zīm.).

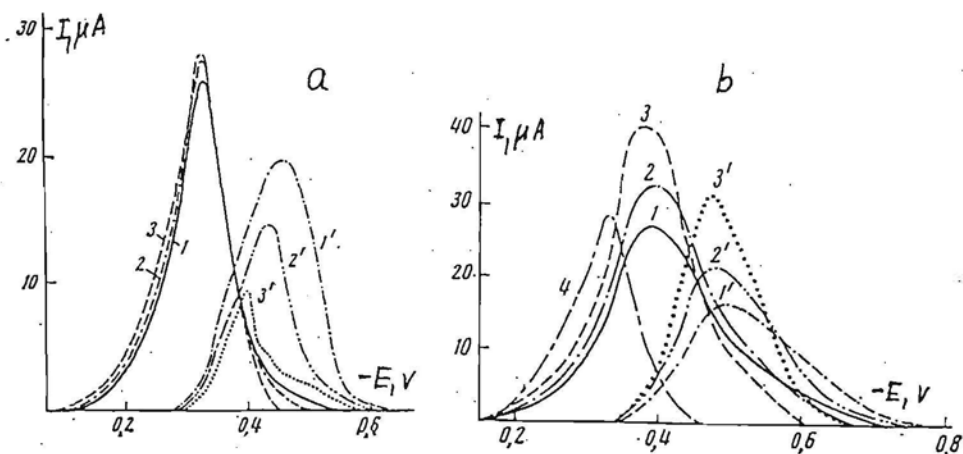


4.10. zīm. $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda (diska) potenciodynamiskās līknes (a) pie rotācijas ātruma 0(1,5); 320(2,6); 670(3,7) un 2000(4,8) apgr./min. un oksīda gulsnēšanas laika 1,5 min. (1–4) un 5 min. (5–8), un diska elektroda strāvas atkarība no $\gamma\text{-MnO}_2$ gulsnēšanas laika (b) pie potenciāla $-0,2(1)$ un $-0,1V(2)$

Diska elektroda potenciodynamiskās līknes pirmajā maksimumā vai pārejas apgabalā uz to rotācijas ātruma palielināšana izsauc diska elektroda strāvas pieaugumu, vienlaicīgi palielinot Mn(III) pāreju (pārnesi) šķīdumā. Šādu izpausmi var skaidrot ar nelielu Mn(III) daudzumu cietajā fāzē vai uz virsmas stipru ietekmi uz termodinamisko $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda līdzsvara potenciālu.

Pie tālākas katodiskās polarizācijas, it sevišķi diska elektroda potenciodynamiskās līknes otra maksimuma apkārtnē, elektroda rotācijas ātruma palielināšana būtiski samazina diska elektroda strāvu, jo šķīstošie starpprodukti (Mn(III)) tiek aizvadīti šķīdumā un tālākā reducēšanās reakcijā par Mn(II) praktiski nepiedalās. Šķīdumā

pārnestā Mn(III) daudzums gan plānu ($t_{\text{izgulsn.}} = 1,5 \text{ min.}$), gan biezu ($t_{\text{izgulsn.}} = 5 \text{ min.}$) $\gamma\text{-MnO}_2$ kārtiņu gadījumos pieaug, palielinot elektroda rotācijas ātrumu, turpretī Mn(II) plūsma plānu $\gamma\text{-MnO}_2$ kārtiņu gadījumā samazinās, jo oksīda kārtiņa pie potenciāla $-0,4 \div -0,45 \text{ V}$ jau praktiski pilnībā reducējiesies.



4.11. zīm. Mn(III) reducēšanas strāvas absolūtās vērtības (1–3,4) un Mn(II) oksidēšanas strāvas (1'–3') uz gredzena elektroda atkarībā no diska elektroda potenciāla, ja $\gamma\text{-MnO}_2$ uz diska elektroda uzņests 1,5 min. (a) un 5 min. (b), elektroda rotācijas ātrums 320 (1,1'); 670 (2,2') un 2000(3,3') apgr. min. (4 – no (a) zīmējuma paņemta līkne 2)

Kopumā $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanās procesam var dot šādu skaidrojumu. Polarizācijas līknes lēzenajā daļā līdz $-0,20 \text{ V}$ notiek reducēšanās process cietajā fāzē, ko pavada protonu difūzija oksīda tilpumā, kā tas ir ticis apstiprināts jau agrāk [36, 39, 46]. Šajā potenciālu apgabalā polarizācijas strāva var būt saistīta arī ar elektriskā dubultslāņa lādiņa izmaiņu. Strāvas atkarība no $\gamma\text{-MnO}_2$ izgulsnēšanas laika (4.10.b. zīm.) vismaz plānu oksīda kārtiņu gadījumā ir lineārs raksturs, kas liecina, ka process izplatās visā oksīda kārtiņā.

Potenciālu apgabalā no $-0,20$ līdz $-0,40 \text{ V}$ $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanās līdz Mn(III) notiek paralēli pēc diviem mehānismiem – gan reducējoties cietā fāzē, gan ar Mn(III) pāreju šķīdumā. Mn(III) pāreja šķīdumā reducēšanas procesu ietekmē divējādi:

a) Mn(III) aiziešana no virsmas sekmē tālāku γ -MnO₂ reducēšanos un palielina diska strāvu un b) šķīdumā pārgājušais Mn(III) nepiedalās tālākās reducēšanās reakcijās un rezultātā diska strāva samazinās.

Jāatzīmē, ka reducēšanās strāvas daļa ar šķīstošās Mn(III) formas veidošanos ir dažāda. Mn(III) reducēšanas gredzena strāva ir 30–40 μ A, kas, ņemot vērā gredzena efektivitātes koeficientu $N=0,43$, atbilst apm. 100 μ A diska strāvas, kas ir salīdzināms lielums ar reāli izmērīto diska elektroda strāvu plānai γ -MnO₂ kārtiņai ($t_g = 1,5$ min.), bet sastāda apmēram 30% no diska elektroda strāvas biežai kārtiņai ($t_g = 5$ min.).

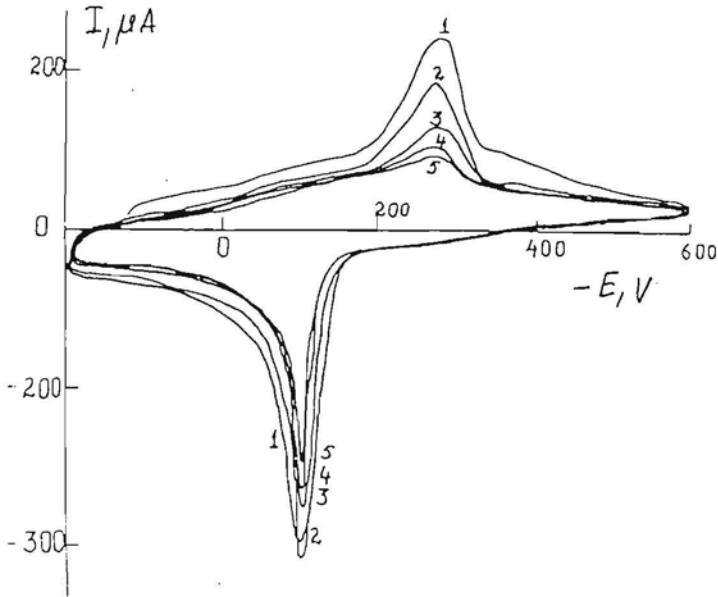
Redokspāra Mn(III)/Mn(II) standartpotenciāls 9,0 M KOH šķīdumā ir $-0,385$ V pret Hg/HgO elektrodu tajā pašā šķīdumā [45]. Šāda potenciāla tuvumā notiek pakāpeniska Mn(III) plūsmas nomaiņa ar Mn(II) plūsmu (4.11. zīm.).

Tika veikta līkņu (4.10a un 4.11. zīm.) integrēšana un aprēķināts strāvas daudzums, kas tiek patērēts γ -MnO₂ reducēšanai uz diska elektroda līdz $-0,80$ V (Q), kā arī šķīdumā pārgājušo Mn(III) un Mn(II) daudzumi, ērtības labad izteikti elektrības daudzuma vienībās, rēķinot uz 1 elektrona pārnese reakciju (Q_{III} un Q_{II}). γ -MnO₂ izgulsnēšanai pie 1,5 min. un 5 min. gulsnēšanas laika ir attiecīgi patērēti 9 un 30 mC elektrības. Aprēķinu rezultāti apkopoti 4.2. tabulā.

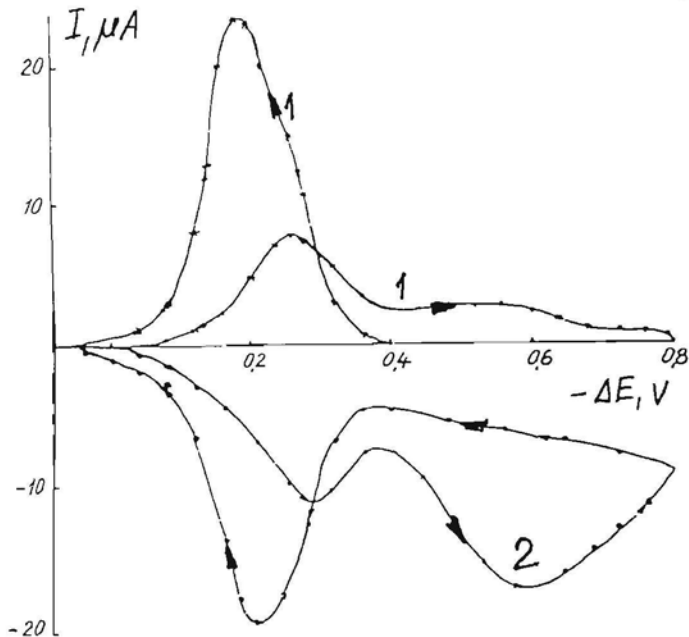
4.2. tabula

γ -MnO₂ reducēšanai patērētā elektrības daudzuma Q (mC) sadalījums

Elektroda rotācijas ātrums, min ⁻¹	Q		Q _{III}		Q _{II}		Q _s =Q+Q _{III}		$\frac{Q_{III} + 2Q_{II}}{Q_s}$	
	1,5	5	1,5	5	1,5	5	1,5	5	1,5	5
0	8,16	28,4								
320	5,87	26,2	2,02	3,56	1,96	2,05	7,90	28,8	0,75	0,27
670	5,33	24,7	2,18	4,42	1,14	2,48	7,50	29,1	0,60	0,32
2000	5,07	23,2	2,73	5,41	0,73	3,40	7,80	28,6	0,53	0,42



4.12. zīm. $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda potenciodynamiskās līknes 1 M KOH šķīdumā pie elektroda rotācijas ātruma 650 apgr./min. Skaitļi norāda cikla kārtas numuru, potenciāla izvērse ātrums 4 mV/s; mangana dioksīds izgulsnēts 5 min. pie strāvas blīvuma $0,5 \text{ mA/cm}^2$



4.13. zīm. Gredzena elektroda strāvu atkarība no diska elektroda potenciāla pie izvērse ātruma 4 mV/s 1M KOH šķīdumā, elektroda rotācijas ātrums 650 apgr./min., gredzena potenciāls $-0,5 \text{ V}$ (1) un $+0,5 \text{ V}$ (2)

Lai gan rotācijas ātruma palielināšana izsauc Q samazināšanos, lielums $Q_s = Q + Q_{III}$, kas atspoguļo pilno $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanas dziļumu, praktiski nav atkarīgs no elektroda rotācijas ātruma. Tika aprēķināta arī $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanās daļa “caur šķīdumu”

$$k = \frac{Q_{III} + 2Q_{II}}{Q_s}$$

No 4.2. tabulas redzams, ka plānu kārtiņu gadījumā reducēšanās daļa caur šķīdumu dominē, turpretī biezas $\gamma\text{-MnO}_2$ kārtiņas gadījumā dominē reducēšanās cietajā fāzē ar nešķīstošu produktu veidošanos.

Tādējādi, izdarot mērījumus ar RDGE, ir tieši apstiprināta Mn(III) un Mn(II) pāreja šķīdumā $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroķīmiskās reducēšanās procesā.

4.1.4. $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroķīmiskās reducēšanās pētījumi ar hronoamperometrijas metodi

$\gamma\text{-MnO}_2$ elektroķīmiskā reducēšanās 1,0 M KOH šķīdumā tika pētīta ar hronoamperometrijas (HA) metodi. $\gamma\text{-MnO}_2$ tika uznešts uz platīna RDE pēc standartmetodikas. HA eksperiments tika realizēts ar potenciostatu ПI-5848. Laikā no 2 ms līdz 1 s strāvu reģistrēja ar oscilogrāfu, kas bija pieslēgts kalibrētai omiskai pretestībai potenciostata palīgelektroda ķēdē, bet pēc 1 s – ar pašrakstītāju potenciometru КСП-4, kas bija pieslēgts pie potenciostata strāvas reģistratora izejas. Laikā līdz 1 s potenciostata strāvas reģistrēšanas shēma tika atslēgta. Tādā veidā tika nodrošināta strāvas reģistrēšana, tai mainoties par apmēram 5 kārtām.

HA līknēs koordinātēs $\lg I - \lg t$ var izdalīt divus apgabalus. Pirmajā – līdz 0,3 s sakarībai $\lg I - \lg t$ ir koeficients $-1/2$, bet pie $t > 0,3$ s – koeficients apmēram -1 . Šādu virziena koeficientu maiņu var saistīt ar masas pārneši ierobežota biezuma oksīda kārtiņā. HA līkņu saime tika izmantota, lai noskaidrotu, kādā mērā $\gamma\text{-MnO}_2$ potenciodynamiskajās katodiskās reducēšanas līknēs esošais izteiktais strāvas maksimums ir saistīts ar elektroda pasivizāciju. HA līknes tika integrētas un pēc tam

konstruēta sakarība $\lg I-Q$ (kur Q – elektrības daudzums) gan atkarībā no potenciāla lēciena (pakāpes) lieluma, gan no laika, kā arī konstruētas līknes $\lg I-E$ pie konstanta Q [130, 131]. Tika iegūtas monotonas līknes, kas nav raksturīgas elektroķīmiskās pasivācijas gadījumā. Tika izdarīts secinājums, ka $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroķīmisko reducēšanos nepavada nekādas ar elektroda potenciāla maiņu saistītas pasivācijas parādības, bet izteiktais maksimums potenciodinamiskajās līknēs ir saistīts ar pakāpenisku $\gamma\text{-MnO}_2$ elektroda virsmas stāvokļa maiņu reducēšanas gaitā.

Interpretējot HA līknes formu ar difūzijas modeli ierobežota biezuma oksīda kārtiņā, tika veikti mērījumi, lai novērtētu protonu difūzijas koeficientu oksīdā. Šim nolūkam potenciāls tika lēcienveidīgi mainīts intervālā no 0 līdz 200 mV ar nolūku, lai vienīgais procesa rezultāts būtu cietās fāzes sastāva maiņa. HA līknes sākumdaļā pastāvošā sakarība $I = k/\sqrt{t}$ ir raksturīga difūzijai pusbezgalīgā telpā, bet pāreja uz laika atkarību ar lielāku pakāpes rādītāju var tikt saistīta ar to, ka difuzants ir sasniedzis oksīda kārtiņas otru pusi. Piesaistot koordināšu sistēmu oksīda kārtiņai tā, lai robežvirsmi šķīdums/oksīds atbilstu $x=0$, bet robežvirsmi platīns/oksīds – $x=l$, difūzijas uzdevums (II Fika vienādojums) (4.5)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

HA eksperimentam ir jārisina pie šādiem sākuma un robežnosacījumiem

$$c(x \neq 0) = 0 \quad c(0, t) = c_0 \quad \frac{\partial c}{\partial x}(l, t) = 0 \quad (4.6)$$

c – koncentrācijas izmaiņa attiecībā pret sākumstāvokli.

Atrisinājums ir pazīstams no siltumvadāmības parādību matemātiskā apraksta [132] iegūstam divus identiskus vienādojumus, kas apraksta strāvas – laika atkarību

$$i = 2i_0 \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\pi^2 (n + \frac{1}{2})^2 t / \tau] \quad (4.7)$$

$$i = i_0 \sqrt{\tau / \pi t} [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \tau / t)] \quad (4.8)$$

kur $i_0 = AFc_0D/l$

$$\tau = l^2/D$$

n – elektronu skaits elektroķīmiskajā reakcijā uz vienu difuzanta elementār daļiņu.

No (4.8) pie $t \ll \tau$ līknes sākumdaļai iegūstam tuvinājumu:

$$i = i_0 \sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} \quad (4.9)$$

No (1.7) pie $t \gg \tau$ līknes otrai daļai iegūstam tuvinājumu:

$$i = 2i_0 \cdot e^{-\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{t}{\tau}}, \quad (4.10)$$

ko var izmantot τ un līdz ar to pie zināma $l - D$ noteikšanai.

Reālā eksperimentā ar potenciostatu tehniski nevar realizēt bezgalīgi lielu strāvu, kā tas izriet no (4.9). Taču biežāk iestājas ierobežojumi šķīduma omiskās pretestības dēļ. Tādā gadījumā, pieņemot tuvinājumu, ka elektroda polarizācija ir lineāri saistīta ar difuzanta koncentrācijas izmaiņu pie $x = 0$ (masu polarizāciju gadījumā), ir iespēja uzdevumu atrisināt, pārejot pie $x = 0$ uz trešā veida robežnosacījumiem

$$\frac{dc}{dx} = h(c - c_0), \quad (4.11)$$

kur h – konstante, kas kā dalītāju ietver šķīduma omisko pretestību.

Tad pie $t \ll \tau/(h \cdot l)^2$

$$\ln|i| = \ln|i_0 h l| + \ln\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} h l \sqrt{\frac{t}{\tau}} + (h l)^2 \frac{t}{\tau}\right], \quad (4.12)$$

pie $\tau/(h \cdot l)^2 \leq t \leq \tau$

$$\ln|i| = -\frac{1}{2} \ln t + \ln\left|i_0 \sqrt{\frac{\tau}{t}}\right|, \quad (4.13)$$

kas sakrīt ar (1.9), bet pie $t \geq \tau$

$$\ln|i_0| = -\frac{\pi^2}{4} \frac{t}{\tau} + \ln|2i_0|, \quad (4.14)$$

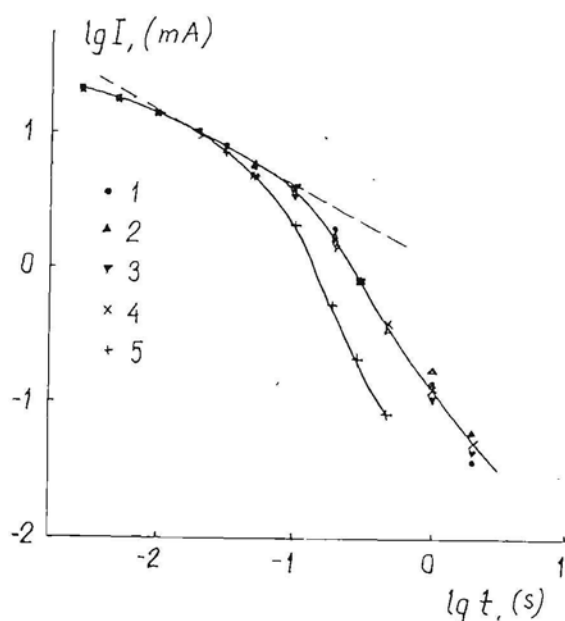
kas sakrīt ar (4.10).

Vienādojumu analīze rāda, ka šķīduma pretestības ietekme netraucē noteikt difūzijas koeficientu pēc HA līknes 2. daļas.

Bez tam pāreja no sakarības (4.13) uz (4.14) ir atkarīga no τ un līdz ar to no l un D , ko var izmantot divējādi:

- * uzņemot HA līknes vairāku biezumu oksīdu kārtiņām, pārbaudīt difūzijas modeļa piemērotību γ -MnO₂ oksīda kārtiņai;
- * pārejas apgabala pozīciju t skalā izmantot D noteikšanai.

HA līknes 1300 un 650 Å biezām oksīda kārtiņām ir redzamas 4.14. zīmējumā. Oksīda kārtiņas biezums ir aprēķināts, izejot no elektroda laukuma S , izgulsnēšanas strāvas daudzuma, iznākuma pēc strāvas un oksīda blīvuma.



4.14. zīm. $\lg I$ – $\lg t$ sakarība, potenciostatējot 1300 Å biezu oksīda kārtiņu no 0 uz 200 (1), no 200 uz 0 (2), atkārtoti no 0 uz 200 (3) un no 200 uz 0 (4), un 650 Å biezu oksīda kārtiņu no 0 uz 200 (5)

Divām dažāda biezuma oksīda kārtiņām HA līknes sākumdaļā sakrīt, kas liecina par to, ka difūzija notiek pusbezgalīgā telpā. Atšķirības HA līknēs parādās tad, kad difūzijas fronte ir sasniegusi oksīda kārtiņas platīnam pieguļošo pusi. Nosakot difūzijas koeficientu pēc vienādojuma (4.14), iegūst $D = 3,0 \cdot 10^{-10}$ cm²/s, bet, nosakot no laika t_b , pie kura i – t sakarība pāriet no (4.13) uz (1.14), $D = 3,3 \cdot 10^{-10}$ cm²/s.

Līknes beigu daļā pie $t > 1$ s novēro novirzes no sakarības (4.14), taču šīs līknes beigu daļas atbilstošais elektrības daudzums ir daži procenti no kopējā elektrības daudzuma un var tikt uzskatīts kā nenozīmīga nenoskaidrota blakus procesu izpausme.

4.1.5. Mn^{2+} anodiskā oksidēšanās

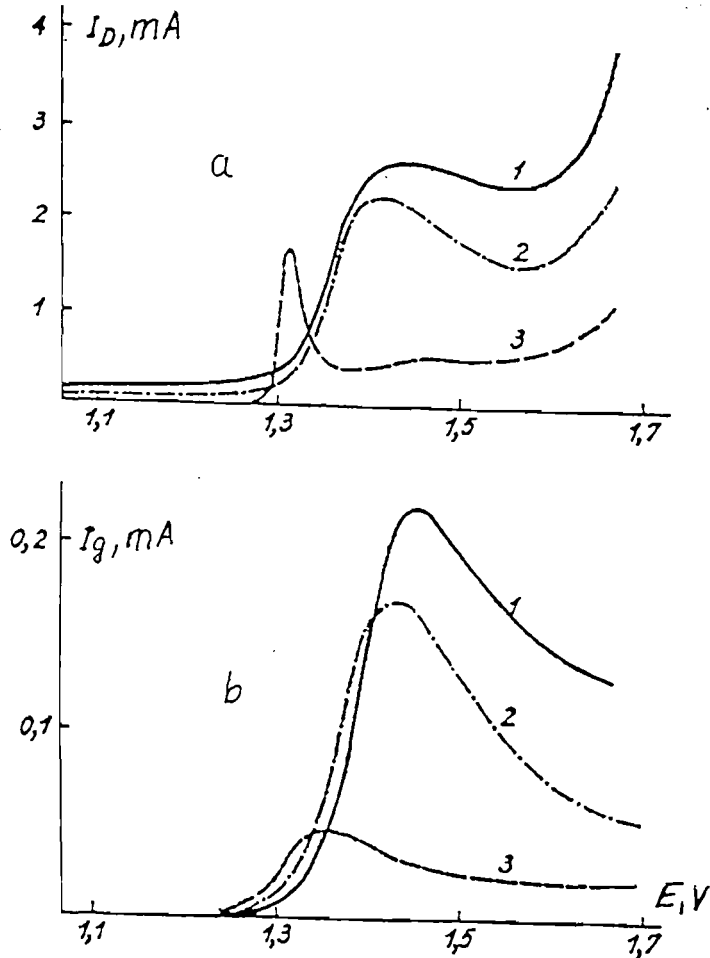
Rotējoša diska elektrods ar gredzenu (RDGE) tiek lietots, lai pētītu Mn^{2+} elektroķīmiskās oksidēšanas reakcijas. Ņemot vērā Mn^{3+} un Mn^{4+} izteikto tieksmi hidrolizēties un hidrolīzes reakcijas līdzsvara atkarību no šķīduma skābuma, šķīdumu sastāvi tika izvēlēti tādi, lai hidrolīzes reakcijas nebūtu pilnīgi neapgriezeniskas un būtu iespējams uz gredzena elektroda reģistrēt Mn^{3+} vai Mn^{4+} . Tādējādi tika izvirzīts mērķis tikt skaidrībā par metodes lietojamību un rezultātu interpretējamību attiecībā uz Mn^{2+} elektroķīmiskās reducēšanas reakciju. Darba šķīdumi saturēja $MnSO_4$ 0,020 vai 0,10 mol/l, H_2SO_4 – 0,175 mol/l un K_2SO_4 – 0,30 mol/l un tika izpūsti ar argonu. Potenciāli mērīti pret $Hg/HgSO_4$ elektrodu un pārrēķināti pret ūdeņraža normālelektrodu. Diska elektroda potenciāla izvērse ātrumi tika variēti no 4 līdz 80 mV/s. Gredzena elektrods tika potenciostatēts pie 0,75 V. Diska un gredzena elektrodi tika platinēti, to raupjuma koeficients tika noteikts pēc ūdeņraža hemisorbtīvās kapacitātes.

Svarīgākie eksperimentālie rezultāti bija šādi:

- Diska un gredzena elektrodu strāvas diska elektroda potenciodynamiskās līknes augšupejošajā daļā pie diska elektroda potenciāliem no 1,2 līdz 1,4 V pie lieliem izvērse ātrumiem praktiski sakrita. Pie izvērse ātruma 4 mV/s procesam uz diska elektroda ir autokatalītisks raksturs (4.15. zīm.).
- Pat pie izvērse ātruma 80 mV/s, izvēršot diska elektroda potenciālu līdz 1,35 V, uz elektroda ir izveidojusies oksīda kārtiņa, par ko liecina reducēšanās strāvas maksimums pie 1,22 V, reversējot izvērsi (4.16. zīm.).
- Diska un gredzena elektroda strāvas diska elektroda potenciālu intervālā no 1,30 līdz 1,40 V nav atkarīgas no elektroda rotācijas ātruma (4.17. zīm.). Šī stingri

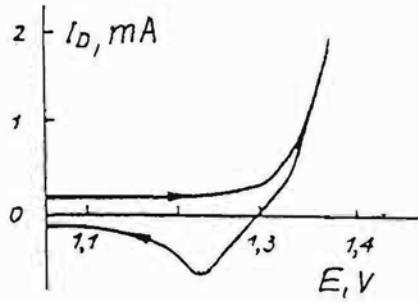
izteiktā neatkarība ir svarīgākais novērojums pie Mn^{2+} oksidēšanas reakcijas mehānisma apspriešanas.

- Diska elektroda strāvas logaritms ir lineāra funkcija no Mn^{2+} koncentrācijas logaritma (4.18. zīm.). Proporcionalitātes koeficients, kas ir reakcijas pakāpe, ir $0,9 \pm 1,2$, tātad Mn^{2+} elektroķīmiskā oksidēšana ir pirmās pakāpes reakcija.

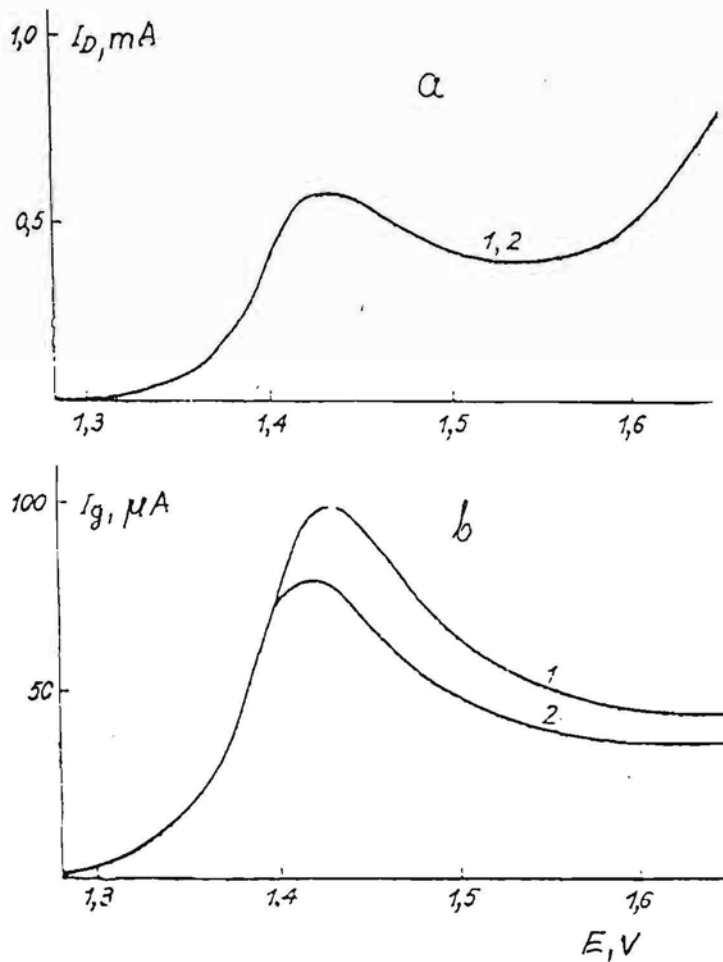


4.15. zīm. Diska elektroda (a) un gredzena elektroda (b) strāvu atkarība no diska elektroda potenciāla pie izvēršes ātruma 80 (1); 40 (2) un 4 (3) mV/s 0,10 M $MnSO_4$ šķīdumā. Platīna raupjuma koeficients 50

Ņemot vērā to, ka Mn^{2+} anodiskās oksidēšanas reakcija var būt gan ar vienu, gan divu elektronu pārnesi, bet Mn^{3+} un Mn^{4+} var būt dažādā pakāpē hidrolizēti un hidratēti (vai dehidratēti), reakcijas mehānisms var būt sarežģīts un var mainīties, mainoties reakcijas apstākļiem. Ir iespējams sastādīt vairākus desmitus dažādu reakciju ceļu, izvēli starp kuriem ar lietotā RDGE metodi nevarētu izdarīt. Tāpēc tika sastādītas vienkāršākās principiāli atšķirīgās reakcijas shēmas (A, B un C), kas ietver



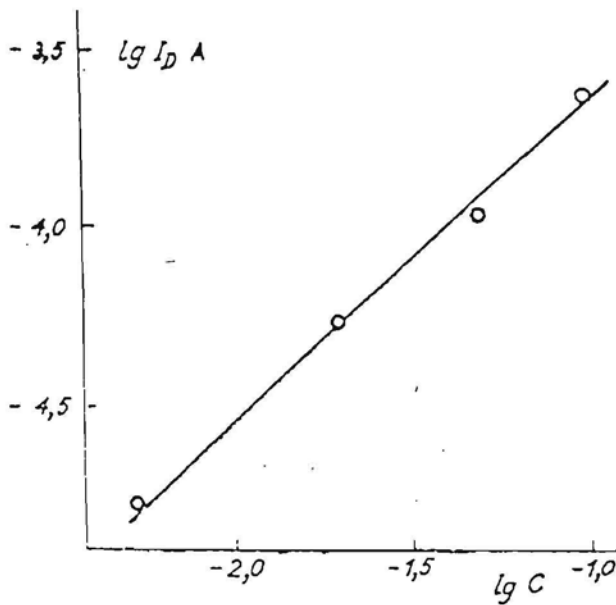
4.16. zīm. Diska elektroda potenciodynamiskās līknes 0,10 M MnSO_4 šķīdumā pie izvērse ātruma 30 mV/s. Platīna raupjuma koeficients 50



4.17. zīm. Diska (a) un gredzena (b) elektrodu strāvas atkarība no diska elektroda potenciāla pie potenciāla izvērse ātrumu 80 mV/s 0,10 M MnSO_4 šķīdumā un elektroda rotācijas ātrums 3000 (1) un 650 (2) apgr./min. Platīna raupjuma koeficients 15

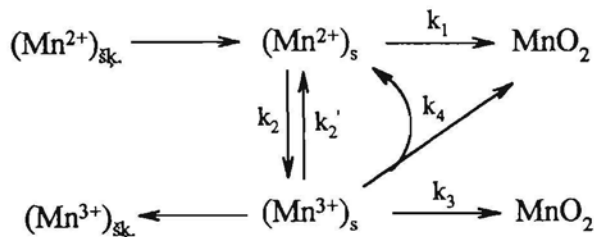
arī masas pārnese stadijas šķīdumā, un analizēta to iespējamība saistībā ar eksperimentālajiem rezultātiem.

Masas un strāvu bilances vienādojumi ļauj sastādīt dažādas diska un gredzena strāvu kombinācijas, piem., $I_D \cdot N / I_g$, kas atkarīgas no reakcijas un masas pārnese ātrumu konstantēm un elektroda rotācijas ātruma. Šo vienādojumu sastādīšanas principi ir izstrādāti iepriekš [133]. Pagaidām tika mēģināts interpretēt rezultātus potenciālu intervālam no 1,28 līdz 1,40 V.



4.18. zīm. Diska elektroda strāvas atkarība no Mn^{2+} koncentrācijas pie diska elektroda potenciāla 1,35 V

Shēma A paredz šķīdumā pārietspējīga Mn^{3+} veidošanos tiešā Mn^{2+} oksidēšanā (k_2), bet Mn^3 oksidēšanu par Mn^{4+} ar pēdējā ātru hidolīzi (k_3), reakcija (k_4) ir Mn^{3+} disproporcionēšanās par Mn^{2+} un Mn^{4+} .



Shēma A

Šī shēma ir analoga O_2 reducēšanās shēmai ar H_2O_2 kā starpprodukta veidošanos [133] un diska un gredzena strāvu attiecību izsaka vienādojums

$$\frac{I_d \cdot N}{I_g} = \alpha + 1 + [(\alpha+1)k_4 + (\alpha+2)k_3 + \alpha k_2'] \frac{1}{\gamma_B \cdot \sqrt{\omega}}, \quad (4.15)$$

$$\text{kur } \alpha = \frac{2k_1}{k_2},$$

$$\gamma_B = 0,62 D_B^{2/3} \nu^{-1/6},$$

D_B – Mn^{3+} difūzijas koeficients, cm^2/s ;

ν – šķīduma kinemātiskā viskozitāte, cm^2/s .

Visām reakcijām ir pirmā pakāpe.

Ja diska un gredzena elektrodu strāvas nav atkarīgas no rotācijas ātruma, tad kvadrātiekvāēs ieslēgtā konstanšu kombinācija ir tuva nullei. Ņemot vērā iekārtas strāvas reģistrēšanas kļūdas un jutību, ir iespējams noteikt konstanšu augšējās robežas, pieņemto $D_B = 5 \cdot 10^{-6} cm^2/s$ un $\nu = 1,06 \cdot 10^{-2} cm^2/s$:

$$k_3 < 3 \cdot 10^{-6}, \quad k_4 < 4 \cdot 10^{-6} \quad \text{un} \quad k_2 < 7 \cdot 10^{-6} cm/s.$$

Ja pieņem, ka Mn^{3+} disproporcionēšanās ir otrās pakāpes reakcija ar konstanti k_4^0 , tad iegūst sakarību

$$\frac{I_d \cdot N}{I_g} = \alpha + 1 + [(\alpha+2)k_3 + (\alpha+1)k_4 \cdot \frac{I_g}{NF\gamma_B \sqrt{\omega}} + \alpha k_2'] \frac{1}{\gamma_B \cdot \sqrt{\omega}}. \quad (4.16)$$

Gan no vienādojuma (4.15), gan no (4.16) pie strāvu rotācijas ātrumu neatkarības iegūst:

$$\frac{I_d \cdot N}{I_g} = \alpha + 1. \quad (4.17)$$

Šajā gadījumā bilances vienādojumi ir vienkārši:

$$I_1 = 2Fk_1 (c_{Mn^{2+}})s$$

$$I_2 = Fk_2 (c_{Mn^{2+}})s$$

$$I_g = I_2 \cdot N$$

$$I_D = I_1 + I_2, \quad (4.18)$$

kas ļauj izskaitļot I_1 , I_2 , kā arī k_1 un k_2 . Pie diska potenciāla 1,36 V 0,01 M $MnSO_4$ šķīdumā

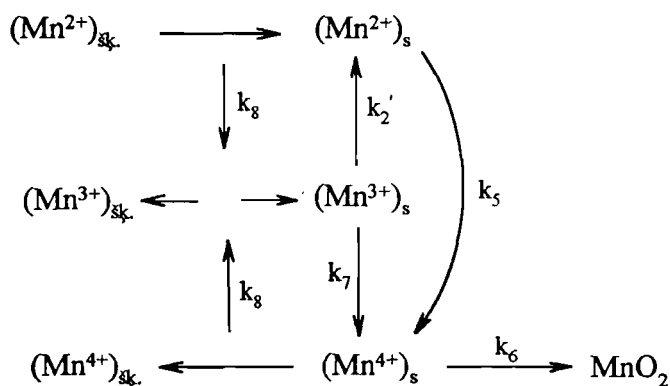
$$\frac{I_d \cdot N}{I_g} = z = \frac{I_1 + I_2}{2} \frac{1}{1 + \frac{k_4'}{k_2} \Theta} \quad (4.20)$$

Šajā shēmā paredzētā aizpildījuma pakāpes Θ ietekme eksperimentāli neizpaužas un bez tam tā paredz MnO_2 šķīšanu Mn^{2+} saturošos šķīdumos. Aizpildījuma pakāpei Θ jābūt lielākai koncentrētākos MnSO_4 šķīdumos un līdz ar to arī lielākai attiecībai I_g/I_d , taču eksperimentāli novēro pretējo (4.3. tabula).

Tika apskatīta shēma (C), kurā ir paredzēta Mn^{2+} oksidēšanās par Mn^{4+} vienā stadijā (k_5), bet Mn^{3+} veidošanās neapgriezeniskā ķīmiskā reakcijā, kas notiek difūzijas slānī (šķīdumā)



Ir paredzēta arī uz virsmas esošā Mn^{3+} gan oksidēšanās (k_7), gan reducēšanās (k_8) ar viena elektrona pārnesi.



Shēma C

Šajā gadījumā jau pirms shēmas analīzes jāpieņem tuvinājumi, kas izriet no eksperimentālajiem rezultātiem. Mn^{2+} koncentrācija difūzijas slānī tiek pieņemta par konstantu, jo diska strāva nav atkarīga no rotācijas ātruma

$$\text{Tad} \quad v_8 = k_8' \cdot c_{\text{Mn}^{4+}} \cdot c_{\text{Mn}^{2+}} = k_8 \cdot c_{\text{Mn}^{4+}} \quad (4.22)$$

un Mn^{3+} un Mn^{4+} koncentrāciju sadalījumus un plūsmas difūzijas slānī var atrast, risinot diferenciālvienādojumu sistēmu (4.23):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_8 c_1 \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + 2k_8 c_1 \quad (4.23a)$$

Indekss (1) attiecas uz Mn^{4+} , (2) – uz Mn^{3+} .

Konvekcija tiek ņemta vērā, nosakot efektīvā difūzijas slāņa biezumu δ un robežnosacījumus pie $x = \delta$. Robežnosacījumi ir:

$$c_{1(0)} = c_s \quad c_{1(\delta)} = 0 \quad c_{2(0)} = c_v \quad c_{2(\delta)} = 0 \quad (4.24)$$

Risinājuma vienkāršošanai tiek pieņemts

$$D_1 = D_2 = D, \text{ līdz ar to } \delta_1 = \delta_2 = \delta \text{ un } \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma.$$

Atrodot plūsmas stacionārā difūzijas režīmā pie $x = 0$:

$$j_{1(x=0)} = Dc_s \sqrt{\frac{k_8}{D}} \operatorname{cth} \sqrt{\frac{k_8}{D}} \delta$$

$$j_{2(x=0)} = -(2c_s + c_v) \frac{D}{\delta} + 2c_s D \sqrt{\frac{k_8}{D}} \operatorname{cth} \sqrt{\frac{k_8}{D}} \delta, \quad (4.25)$$

un, piemērojot bilances nosacījumus, izsaka diska un gredzena elektroda strāvu attiecību:

$$\frac{I_D N}{I_g} = 1 + \frac{k_6 / k_7}{1 + \frac{k_2'}{k_7} + \frac{w}{k_7}} + \frac{k_6 (1 + k_2' / k_7)}{1 + \frac{k_2'}{k_7} + \frac{w}{k_7}} \cdot \frac{1}{\gamma \sqrt{w}}, \quad (4.26)$$

$$\text{kur } w = \sqrt{\frac{k_8}{D}} \operatorname{cth} \sqrt{\frac{k_8}{D}} \delta.$$

Pie liela ķīmiskās reakcijas (k_8) ātruma lielums w nav atkarīgs no rotācijas ātruma un pie diska un gredzena strāvu neatkarības no rotācijas ātruma ir jāizpildās nosacījumam

$$\frac{k_6}{\gamma \sqrt{w}} \ll 1 + \frac{w}{k_7 + k_1}. \quad (4.27)$$

Šī nevienādība izpildās, ja

a) $k_6 \ll \gamma \sqrt{w}$, taču tad nenotiktu γ - MnO_2 veidošanās,

b) $k_7 = k_2' = 0$,

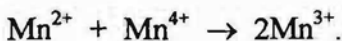
$$\text{tad } \frac{I_D \cdot N}{I_g} = 1 + \frac{k_6}{w} = 1 + \frac{k_6}{\sqrt{k_8 \cdot D}} \quad (8.28)$$

$$\text{un } I_D = 2Fk_5 c_{\text{Mn}^{2+}}, \quad (4.29)$$

kur k_6 un $k_8(k_8')$ ir ķīmisko reakciju ātruma konstantes un nav atkarīgas no elektroda potenciāla. Tātad I_D un I_g atkarību no elektroda potenciāla noteiks tikai k_5 atkarība, kas arī izskaidro zemās $dE/d\lg I_D$ vērtības, kādas raksturīgas divu elektronu pārnesei reakcijai. 0,10 M MnSO_4 šķīdumā $dE/d\lg I_D = 61$ mV un lādiņa pārnesei koeficients $\beta = 0,48$, 0,020 M MnSO_4 šķīdumā $dE/d\lg I_D = 70$ mV un $\beta = 0,42$. Izmainot MnSO_4 koncentrāciju 5 reizes, lieluma $\frac{I_D \cdot N}{I_g} - 1$ attiecībai jāmainās $\sqrt{5} = 2,24$ reizes.

Eksperimentāli šī attiecība ir noteikta 6 līdz 4, mainoties potenciālam no 1,32 V līdz 1,38 V. Neskatoties uz to, shēma C pagaidām visapmierinošāk izskaidro eksperimentālos rezultātus potenciāla intervālam 1,30–1,40 V. Arī shēma C, tāpat kā A un B paredz, ka Mn^{3+} nav $\gamma\text{-MnO}_2$ veidošanās reakcijas starpprodukts, bet gan blakusprodukts.

Visas aprakstītās reakcijas shēmas paredz diska un gredzena strāvu neatkarību no rotācijas ātruma pie nosacījuma, ka šķīdumā pārejošais Mn^{3+} izvēlētajos eksperimenta apstākļos nav Mn^{2+} anodiskās oksidēšanas reakcijas par $\gamma\text{-MnO}_2$ starpprodukts, bet gan blakusprodukts. No trim apskatītajām shēmām potenciālu intervālā 1,30–1,40 V visatbilstošākā eksperimentālajiem rezultātiem ir shēma C, kas paredz Mn^{2+} oksidēšanu par Mn^{4+} vienā stadijā, bet Mn^{3+} veidošanos šķīdumā ķīmiskajā reakcijā



4.2. ELEKTRODU PROCESU KINĒTIKA KAUSĒTĀ

NĀTRIJA POLISULFĪDĀ Na_2S_x

4.2.1. Sēra ķīmiskais potenciāls kā sastāva funkcija

Kausēts nātrijs polisulfīds Na_2S_x kalpo vienlaicīgi gan kā elektrolīts, gan kā elektroķīmiski aktīvā viela nātrijs-sēra akumulatoros, kuru kā galvaniskā elementa

shēma ir $\text{Na} \mid \beta\text{-alumināts} \mid \text{Na}_2\text{S}_x \mid \text{C}$, kam eksperimentāli ir noteikta stingri lineāra EDS atkarība no x^{-1} [77].

Mainīga sastāva nātrija polisulfids ir bināra sistēma, kam komponentus var izvēlēties dažādos veidos. Ērti par komponentiem ir izvēlēties Na_2S un S , kas vienlaicīgi ir reducētā un oksidētā redokspāra formas. Ir iespējams sistēmas stāvokli raksturot ar vienu parametru, piem., x vai μ_s , un atrisināt masas pārnese u.c. vienādojumus.

Pie izvēlētiem komponentiem galvaniskajā elementā notiekošā reakcija ir



un galvaniskā elementa EDS (E) ir

$$E = E_0 + \frac{\mu_s - \mu_{\text{Na}_2\text{S}}}{2F} \quad (4.31)$$

vai
$$dE = \frac{d\mu_s - d\mu_{\text{Na}_2\text{S}}}{2F},$$

kur μ – ķīmiskais potenciāls. Saskaņā ar Gibbsa-Dihēma vienādojumu

$$d\mu_{\text{Na}_2\text{S}} = -\frac{X_{\text{Na}_2\text{S}}}{X_s} \cdot d\mu_s, \quad (4.32)$$

kur X – molu daļa, un tad

$$dE = \frac{\left(1 + \frac{X_{\text{Na}_2\text{S}}}{X_s}\right) d\mu_s}{2F}. \quad (4.33)$$

No formulas pieraksta Na_2S_x

$$X_s = \frac{1}{x}$$

$$X_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{x-1}{x}. \quad (4.34)$$

Pēc eksperimentālo datu [77] novērtējuma

$$dE = -kx d\left(\frac{1}{x}\right), \quad (4.35)$$

kur k – konstante ar potenciāla dimensiju $k = 0,400 \text{ V}$,

x – atbilst Na_2S_x , kas ir līdzsvarā ar izkausētu brīvo sēru.

Ievēdot vienādojumā (4.35) x , faktiski ir noteikta E temperatūras atkarība.

No (4.33) un (4.35), ņemot vērā (4.34.), iegūst

$$d\mu_s = -2Fkx \frac{1}{x} d\frac{1}{x} \quad (4.36)$$

un integrējot iegūst

$$\mu_s = -kxF \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x^2} \right) + \mu_s^\circ, \quad (4.37)$$

kur μ_s° – brīva sēra ķīmiskais potenciāls līdzsvarā ar kausētu nātrija polisulfīdu.

Līdzīgi var izteikt Na_2S ķīmisko potenciālu

$$\mu_{\text{Na}_2\text{S}} = -kxF \left(\frac{1}{x} - 1 \right)^2 + \mu_{\text{Na}_2\text{S}}^\circ, \quad (4.38)$$

kur $\mu_{\text{Na}_2\text{S}}^\circ$ – integrēšanas konstante – Na_2S ķīmiskais potenciāls galvaniskā elementa reālos darba apstākļos nerealizējamā Na_2S līdzsvarā ar kausētu nātrija polisulfīdu.

No galvaniskā elementa EDS mērījumiem ir iespējams noteikt $\mu_s^\circ - \mu_{\text{Na}_2\text{S}}^\circ$.

4.2.2. Koncentrācijas polarizācijas vienādojumi stacionārā režīmā

Apskatām difūziju uz bezgalīgu plakni. Kausētā nātrija polisulfīdā, uzdodot S koncentrāciju, ir zināma arī Na_2S koncentrācija, tāpēc difūzijas uzdevums ir jārisina tikai attiecībā uz vienu komponentu. Par tādu izvēloties sēru, tā difūzijas plūsmu j_D virsmai perpendikulārā virzienā y nosaka ķīmiskā potenciāla gradients $d\mu_s/dy$:

$$j_D = \frac{c_s}{k_b} \frac{d\mu_s}{dy}, \quad (4.39)$$

kur c_s – sēra molārā koncentrācija, mol/m^3 ;

k_b – berzes koeficients $\text{J}\cdot\text{s}/\text{mol}\cdot\text{m}^2$.

Stacionārā režīmā $\text{div} \frac{c_s}{k_b} \frac{d\mu_s}{dy} = 0$

t.i., difūzijas plūsma ir konstants lielums pie visiem y . Integrējot vienādojumu (4.39), ir jāizvēlas tāds integrēšanas mainīgais, kas ļauj ērti integrēt un noteikt robežnosacījumus. Tāds ir $z = 1/x$. Ņemot vērā, ka

$$c_s = \frac{\rho(1-z)}{M+2Nz}, \quad (4.40)$$

kur M – sēra atommasa;

N – nātrija atommasa;

ρ – polisulfīda blīvums, kas maz (par 2–4%) mainās ar polisulfīda sastāvu un var

tikt uzskatīts par konstantu lielumu, un no (4.37) izsakot $\frac{d\mu_s}{dz}$

$$\frac{d\mu_s}{dz} = -2kxz \quad (4.41)$$

no (4.39) - (4.41) iegūstam

$$\frac{(1-z)z}{M+2Nz} \frac{dz}{dy} = -\frac{j_D k_b}{2\rho k x F} \quad (4.42)$$

Integrējot (4.42) iegūst

$$\left(1 + \frac{M}{N}\right)u - M\left(1 + \frac{M}{2N}\right)\ln u - \frac{u^2}{4N} = -\frac{2N^2 j_D k_b}{\rho k x F} y + B, \quad (4.43)$$

kur $u = M+2Nz$;

B – integrēšanas konstante.

Ievēdot apzīmējumus

$$\left(1 + \frac{M}{N}\right)u - M\left(1 + \frac{M}{2N}\right)\ln u - \frac{u^2}{4N} = \Phi\left(\frac{1}{x}\right) \quad (4.45)$$

$$-\frac{2N^2 j_D k_b}{\rho k x F} = R, \quad (4.46)$$

(4.43) var pārrakstīt

$$\Phi\left(\frac{1}{x}\right) = R j_D \cdot y + B. \quad (4.47)$$

Ievēdot robežnosacījumus

$$\text{pie } y = 0: \Phi\left(\frac{1}{x}\right) = \Phi\left(\frac{1}{x_s}\right),$$

kur x_s atbilst $\text{Na}_2\text{S}_{x_s}$ uz elektroda virsmas,

$$\text{bet pie } y = \delta: \Phi\left(\frac{1}{x}\right) = \Phi\left(\frac{1}{x_o}\right),$$

kur x_o atbilst $\text{Na}_2\text{S}_{x_o}$ kausējuma tilpumā,

δ – difūzijas slāņa efektīvais biezums,

$$i = 2Fj_D = 2F \frac{\Phi\left(\frac{1}{x_o}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_s}\right)}{R \cdot \delta}. \quad (4.48)$$

Polisulfīda sastāva maiņu difūzijas slāni var aprēķināt pēc vienādojuma

$$\frac{y}{\delta} = \frac{\Phi\left(\frac{1}{x}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_s}\right)}{\Phi\left(\frac{1}{x_o}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_s}\right)}. \quad (4.49)$$

Integrējot vienādojumu (4.35) robežās no x_o līdz x_s , iegūstam izteiksmi koncentrācijas polarizācijas aprēķināšanai difūzijas slānī

$$\Delta E = kx \left(\frac{1}{x_o} - \frac{1}{x_s} \right). \quad (4.50)$$

Šie vienādojumi (4.48) un (4.50) ļauj aprēķināt inerta elektroda polarizācijas līknes kausētā nātrija polisulfīdā stacionāras difūzijas apstākļos.

4.2.3. Polarizācijas līknes kausētā nātrija polisulfīdā

Inertu elektrodu polarizācijas līknes kausētā nātrija polisulfīdā ir tuvas lineārām ar izteiktu asu pāreju sātstrāvas režīmā pie katodiskās polarizācijas un ar izteiktu lūzumu pie ievērojamas anodiskās polarizācijas (4.19. zīm.). Polarizācijas līkņu analīze rāda, ka pāreju uz sātstrāvas apgabalu var saistīt ar likvidusa līnijai atbilstošas sātstrāvas (x_1) sasniegšanu uz elektroda virsmas [84-87]. Pieņemot par zināmu

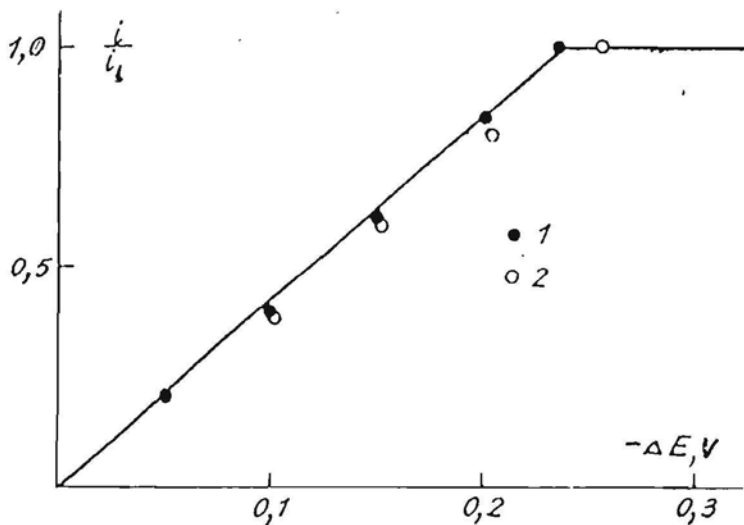
likvidusa līnijas novietojumu $\text{Na}_2\text{S}-\text{S}$ stāvokļa diagrammā un līdz ar to par zināmu x_1 vērtību pie katras temperatūras, ir iespējams no vienādojuma (4.48) izteikt sātstrāvas blīvumu:

$$i_l = 2F \frac{\Phi\left(\frac{1}{x_0}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_1}\right)}{R \cdot \delta} \quad (4.51)$$

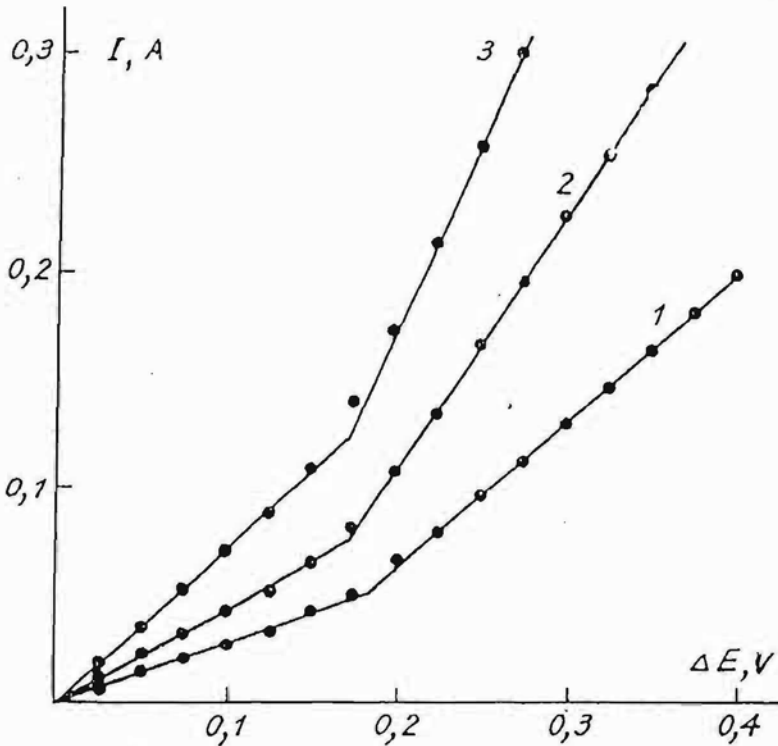
un veikt normēšanu pret to, no vienādojuma (4.48) izslēdzot divus grūti nosakāmus lielumus R un δ :

$$i = i_l \frac{\Phi\left(\frac{1}{x_0}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_s}\right)}{\Phi\left(\frac{1}{x_0}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_1}\right)} \quad (4.52)$$

Lai eksperimentāli pārbaudītu iegūtās sakarības, tika uzņemtas plakana vertikāli novietota poligrafīta elektroda polarizācijas līknes dažādu sastāvu (no Na_2S_3 līdz Na_2S_9) polisulfidos pie 300, 350 un 400 °C.



4.19. zīm. Pirografīta elektroda pret sātstrāvu normētā katodiskās polarizācijas līkne polisulfidā $\text{Na}_2\text{S}_{3,71}$ (1) un $\text{Na}_2\text{S}_{3,80}$ (2) salīdzinājumā ar aprēķināto pēc vienādojuma (4.52) (nepārtrauktā līnija)



4.20. zīm. Pirografīta elektroda anodiskās polarizācijas līknes polisulfidā Na_2S_4 pie 300(1), 350(2) un 400 °C(3). Elektroda laukums $2,1 \text{ cm}^2$

Polarizācijas līknēm tika izdarīta omiskā sprieguma mitruma korekcija, ko novērtēja pēc eksperimentālās un aprēķinātās polarizācijas starpības polarizācijas līknes pārejas punktā no lineāri augošā apgabala uz sātstrāvas apgabalu.

4.19. zīm. redzams, ka no vienādojuma (4.52) aprēķinātās polarizācijas līknes atbilst eksperimentālajām līknēm. Tika aprēķināts, ka, pārejot no potenciāla, kas atbilst pārejai uz katodsātstrāvas apgabalu, un potenciālu, kas atbilst anodiskās nehomogenitātes apgabalam, polarizācijas līknes slīpums mainās tikai par 7%. To nav iespējams eksperimentāli droši nodemonstrēt kaut vai tādēļ, ka difūzijas slāņa biezumu bez dabīgās konvekcijas var ietekmēt elektroķīmisko procesu norise uz elektrodu virsmas.

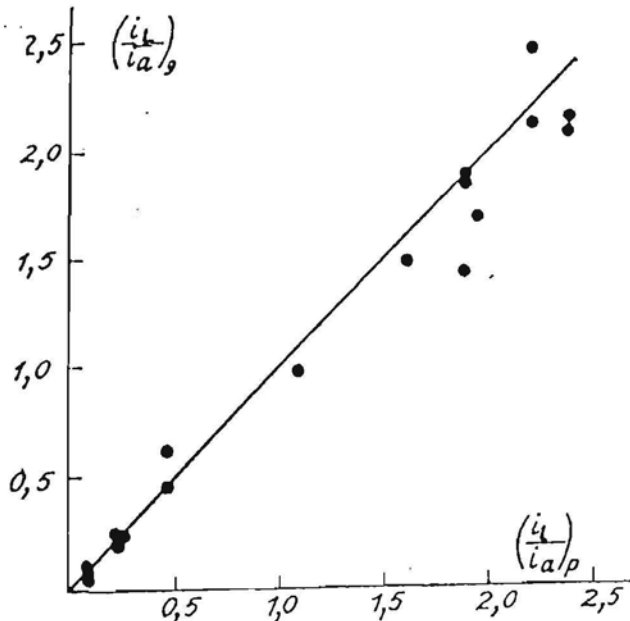
Anodiskajās polarizācijas līknēs novērotajam lūzuma punktam atbilstošā polarizācija ΔE_2 maz atkarīga no temperatūras (4.20. zīm.), bet ievērojami samazinās, palielinot x , līdz, polisulfidam esot līdzsvarā ar brīvu sēru, lūzuma punkts novietojas

pie $\Delta E = 0$. Pēc lūzuma punkta linearitāte saglabājas, mainot strāvas stiprumu 10–50 reizes. Citu autoru darbos šajā polarizācijas apgabalā tika novērota neregulāra strāvas atkarība no polarizācijas. Ir pamats domāt, ka lūzuma punktam x_s atbilst x , t.i., tādām polisulfīdam Na_2S_x , kas ir līdzsvarā ar brīvu sēru. Izmantojot vienādojumu (4.52), tika aprēķinātas katodstrāvas (i_c) un strāvas, kas atbilst lūzuma punktam anodiskajās polarizācijas līknes (i_a), attiecības

$$\frac{i_c}{i_a} = \frac{\Phi\left(\frac{1}{x_0}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x_1}\right)}{\Phi\left(\frac{1}{x_0}\right) - \Phi\left(\frac{1}{x}\right)} \quad (4.53)$$

un salīdzinātas ar eksperimentāli izmērītajām attiecībām i_c/i_a visiem polisulfīdu sastāviem ($3 < x < 4$) un temperatūrām (4.21. zīm.).

Pietiekami labā korelācija starp aprēķinātajām un izmērītajām i_c/i_a vērtībām apstiprina brīvā sēra izdalīšanās noteicošo lomu pie anodiskās polarizācijas līknes slīpuma maiņas, kā arī apliecina vienādojuma (4.52) piemērotību polarizācijas līkņu aprakstam.



4.21. zīm. Aprēķināto un eksperimentālo katodsātstrāvu un anodstrāvu, kas atbilst lūzuma punktam polarizācijas līkņēs, attiecību salīdzinājums

Polarizācijas līknes linearitātes saglabāšanās brīva sēra izdalīšanās apstākļos pie vertikāla elektrodu novietojuma ir izskaidrojama ar papildus konvekciju izdalītā sēra un nātrija polisulfīda blīvumu atšķirību dēļ. Bez tam sēra fāzes daļiņas (pilieni), atrāvušies no elektroda, turpina reaģēt ar nātrija polisulfīdu, kam $x < x$, jau difūzijas slānī. Pie horizontālas elektroda virsmas novietojuma, iespējams, sērs bloķē daļu no elektroda virsmas, kas izraisa neregulāru strāvas un polarizācijas sakarību [83-86].

Polarizācijas līknes lineārajā daļā procesa aktivācijas enerģija ir 27–30 kJ/mol, kas ir masas pārnesei raksturīga vērtība. Formāli ir noteikta “aktivācijas enerģija” difūzijas sātstrāvas apgabalā un tā sastāviem Na_2S_3 , Na_2S_4 un $\text{Na}_2\text{S}_{5,2}$ ir attiecīgi 79, 54 un 45 kJ/mol. Šo aktivācijas enerģiju nosaka gan masas pārnese ātruma, gan izlādes dziļuma atkarība no temperatūras.

Nepietiekama rezultātu reproducējamība pie stacionāras polarizācijas līkņu uzņemšanas neļauj novērtēt citu limitējošo stadiju ieguldījumu elektroķīmiskajā procesā, kā arī neļauj korekti novērtēt masas pārnese parametrus kaut vai nezināmā difūzijas slāņa biezuma δ dēļ. Tāpēc tika veikti elektrodu procesu pētījumi ar relaksācijas metodēm.

4.2.4. Difūzijas impedances

Lai plakana elektroda difūzijas impedanci

$$Z = \frac{W}{\sqrt{\omega}}(1-i) = \frac{W}{\sqrt{i\omega}}, \quad (4.54)$$

kur W – Varburga konstante $\Omega \cdot \text{m}^2/\text{s}^{1/2}$,

ω – maiņstrāvas frekvence ($\omega = 2\pi f$),

i – šeit ir $\sqrt{-1}$,

saistītu ar masas pārnese un citiem sistēmas parametriem, ir jārisina diferenciālvienādojums

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} j = -\frac{\partial j}{\partial y} \quad (4.55)$$

attiecībā uz sinusoidāli mainīgā elektroda potenciāla izraisītajām sinusoidālajām koncentrācijas novirzēm (δc) no stacionārā stāvokļa.

Pietiekami mazu svārstību amplitūdu gadījumā lielums $m = \frac{1}{k_b} \cdot \frac{d\mu}{d\ln c}$, kas ietilpst plūsmas izteiksmē (4.56)

$$j = -\frac{c}{k_b} \cdot \frac{d\mu}{dy} = -\frac{c}{k_b} \cdot \frac{d\mu}{d\ln c} \cdot \frac{d\ln c}{dc} \cdot \frac{dc}{dy} = -\frac{1}{k_b} \cdot \frac{d\mu}{d\ln c} \cdot \frac{dc}{dy} = -m \frac{dc}{dy}, \quad (4.56)$$

var tikt uzskatīts par konstantu, kā rezultātā vienādojums 4.56 kļūst lineārs, bet no (4.55) iegūstam

$$\frac{\partial c}{\partial t} = m \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (4.57)$$

Pietiekami mazas elektroda potenciāla sinusoidālās amplitūdas gadījumā arī δE atkarību no $\delta c(y=0)$ var uzskatīt par lineāru, tad

$$\frac{\delta E}{\delta c(y=0)} = \frac{\partial E}{\partial c(y=0)} \quad (4.58)$$

un Varburga konstanti vispārīgā veidā var izteikt kā

$$W = \frac{\frac{dE}{dc}}{nF\sqrt{2m}}. \quad (4.59)$$

Šāda Varburga konstantes izteiksme ir izmantojama visos tajos gadījumos, kad masas pārneši apraksta ar vienu sastāva parametru (1. veida elektrodi, kausēts nātrijs polisulfīds u.c.).

Robezvirsmi inerts elektrods – kausēts nātrijs polisulfīds dE/dc un m ir lietderīgi izteikt ar polisulfīda Na_2S_x sastāvu raksturojošo lielumu x vai $z = 1/x$. Tad, ņemot vērā 4.35, 4.36 un 4.40:

$$m = \frac{1}{k_b} \frac{d\mu_s}{dz} \cdot \frac{dz}{d\ln c_s} = \frac{1}{k_b} \frac{d\mu_s/dz}{d\ln c_s/dz} = \frac{2Fkxz(1-z)(M+2Nz)}{k_b(M+2N)} \quad (4.60)$$

$$\frac{dE}{dc_s} = \frac{dE/dz}{dc/dz} = \frac{kx(M+2Nz)^2}{r(M+2N)}, \quad (4.61)$$

ko, ievietojot vienādojumā (4.59), iegūst

$$W = \frac{\sqrt{k \cdot kb \cdot x}}{\rho} \cdot \left[\frac{M + 2Nz}{4F} \sqrt{\frac{(M + 2Nz)}{(M + 2N)z(1 - z)}} \right]. \quad (4.62)$$

Kvadrātiekvāds ieslēgtais loceklis, pārejot no Na_2S_3 uz $\text{Na}_2\text{S}_{5,2}$, samazinās par 5%, ρ izmaiņas arī ir daži procenti. Nosakot eksperimentāli Varburga konstanti, ir iespējams aprēķināt berzes koeficientu k_b , novērtēt tā atkarību no polisulfīda sastāva. Berzes koeficienta neatkarība vai neievērojama atkarība no sastāva ļautu par korektāku uzskatīt pieeju stacionāro polarizācijas līkņu vienādojumu izvedumam (4.2.2. nod.).

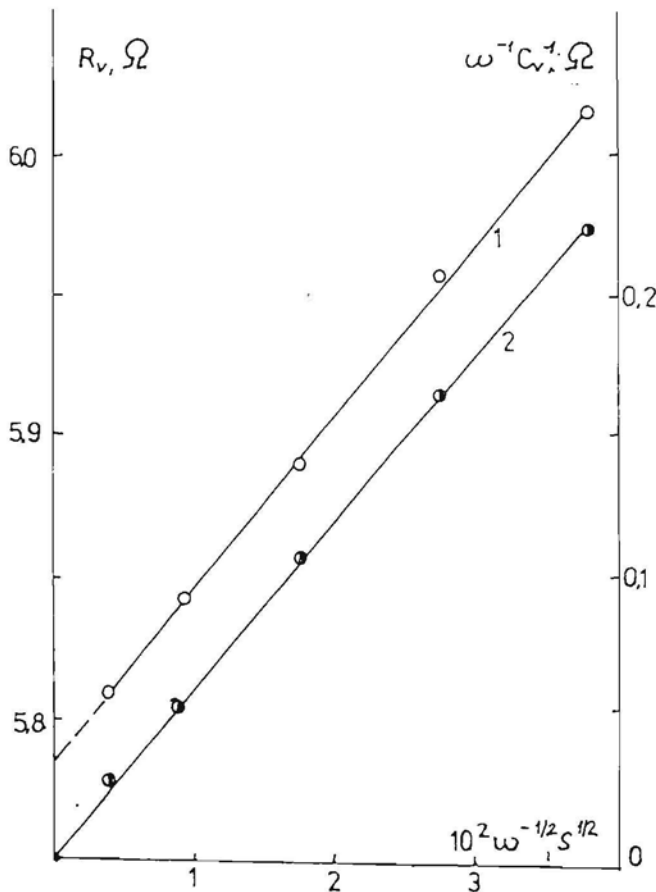
Maiņstrāvas mērījumi pirografīta un molibdēna elektrodu robežvirsmām ar kausētu Na_2S_x tika veikti ar maiņstrāvas tiltu P-568, kam ir R-C virknes slēgums. Molibdēna stieple tika iekausēta stikla caurulē un par darba virsmu tika izmantots līdz ar stikla virsmu noslīpēts stieples gala laukums. Pirografīta stienītis ar nātrija silikātu tika ielīmēts stikla caurulē un arī noslīpēts līdz ar stiklu. Frekvenču mērīdiapazona paplašināšanai augsto frekvenču virzienā tika veikti šādi pasākumi:

1. Virknē ar mērāmo elektrodu pāri tika ieslēgta papildus apm. 50 μF kapacitāte, kas induktivitātes samazināšanai tika izveidota kā 10 kondensatoru paralēlslēgums bez papildus vadiem (skat. 3.2. zīm.).
2. Lai samazinātu vadu induktivitāti, pievads no maiņstrāvas tilta līdz pat elektrodu pārim kausētā nātrija polisulfīdā tika izveidots kā koaksiāls kabelis.
3. Visu parazitisko un papildus elementu ietekmes izslēgšanai to impedance un pilnā tās frekvenču atkarība tika noteikta atsevišķā mērījumu sērijā ārpus kausēta polisulfīda, tā omisko pretestību aizvietojo ar atbilstošu elektrotehnisko omisko pretestību.

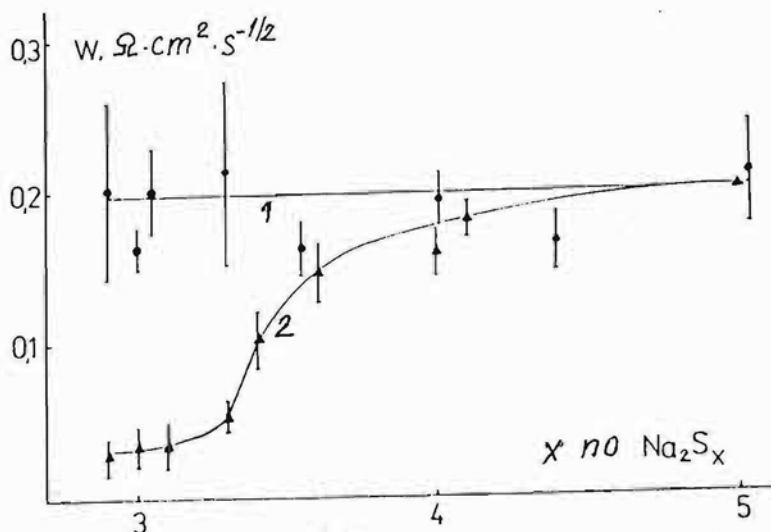
Veiktie pasākumi ļāva instrumentāli izmērīt robežvirsmas pretestību un kapacitāti ar kļūdu ne lielāku par 0,1%. Rezultātu papildus izkliedi deva ierobežotas nemainīgas temperatūras uzturēšanas iespējas un neprecizitātes elektroda ģeometriskā laukuma noteikšanā.

Impedances reālās daļas un imaginārās daļas koeficienta atkarība no frekvences ($\sqrt{\omega}$) (4.22. zīm.) ir stingri lineāra ar korelācijas koeficientu $R = 0,9998$ un to

virziena koeficienti sakrīt. Šādi rezultāti ir iegūti plašā polisulfīdu sastāvu un temperatūru intervālā un liecina, ka vienīgā procesa ātrumu limitējošā stadija ir masas pārnese – difūzija. Ne dubultslāņa kapacitāte, ne lādiņa pārnese pretestība maiņstrāvas mērījumos neizpaužas. Ja arī lādiņa pārnese pretestība pati par sevi būtu izmērāms lielums, tad relatīvi mazas dubultslāņa kapacitātes gadījumā šī lādiņa pārnese pretestība nav atdalāma no kausējuma omiskās pretestības, bet liela dubultslāņa kapacitāte pilnībā šuntē lādiņa pārnese pretestību un arī padara to nenosakāmu. Iegūtie rezultāti ļauj interpretēt hronopotenciometrijas (HP) līknes un izmantot tās omiskās pretestības un arī Varburga konstantes noteikšanā.



4.22. zīm. Difūzijas impedances reālā daļa (1) un imaginārās daļas koeficients (2)



4.23. zīm. Varburga konstantes, noteiktas ar pirogrāfīta (1) un molibdena (2) elektrodi.

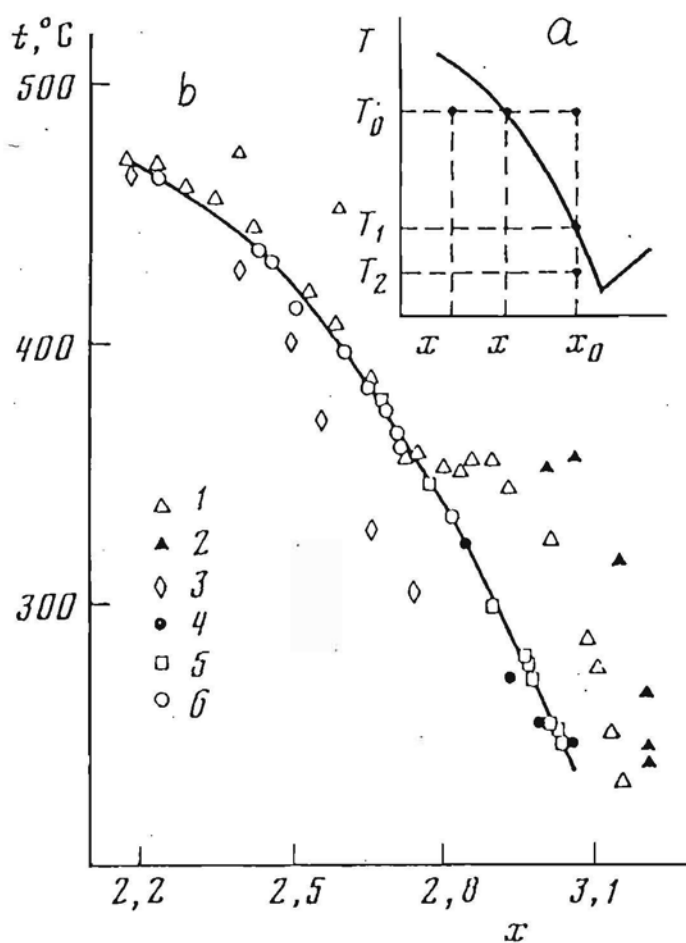
4.23. zīmējumā ir redzamas Varburga konstantes, kas noteiktas ar pirogrāfīta un molibdena elektrodi. Analizējot līkņu atšķirību iespējamus iemeslus un apskatot mērījumos lietoto elektrodi virsmas mikroskopā, tika noteikts, ka Mo elektrodi ir redzami korodējuši. Līdz ar to Varburga konstantes samazinātās skaitliskās vērtības pie $3 < x < 4$ var skaidrot gan ar elektrodi ģeometriskās virsmas palielināšanos, kā arī ar korozijas produktu ietekmi uz masas pārnesi.

Pieņemot, ka pirogrāfīta elektrodam korozijas ietekme nav būtiska, ar to noteiktās Varburga konstanšu skaitliskās vērtības praktiski nav atkarīgas no polisulfīda sastāva un liecina arī par berzes koeficienta neatkarību no polisulfīda sastāva.

4.2.5. Sistēmas Na–S stāvokļa diagramma un Na_2S_x sastāva noteikšana

Nātrija polisulfīda elektrodi izlādes un uzlādes dziļumu nātrija–sēra akumulatorā nosaka sistēmas homogenitātes apgabals. Izlādes dziļumu nosaka likvidusa līnija, kurai, domājams, atbilst līdzsvars Na_2S_2 (ciets) + Na_2S_x (šķidr). Kausētam nātrija

polisulfīdam ir izteikta tieksme pārdzesēties, tāpēc likvidusa līnijas koordināšu noteikšana pēc sildīšanas vai dzesēšanas līknēm dod lielu izkliedi [74-77]. Ja polisulfīdu $\text{Na}_2\text{S}_{x_0}$ ar sākuma temperatūru dzesē (4.24.b. zīm.), tad kausējums nonāk pārdzesētā stāvoklī T_2 un tādā var atrasties vairākas diennaktis. Sākoties kristalizācijai, sistēmas temperatūra nesasniedz likvidusa līnijai atbilstošo temperatūru T_1 un nav iespējams to noteikt.



4.24. zīm. (a) – stāvokļa diagrammas konstruēšanas metodes paskaidrojums; (b) – Na-S stāvokļa diagramma: 1 no [75], 2 no [74], 3 no [77], 4 no [76], 5 un 6 ar polarizācijas līkņu metodi polisulfīdiem $\text{Na}_2\text{S}_{3,08}$ (5) un $\text{Na}_2\text{S}_{3,30}$ (6).

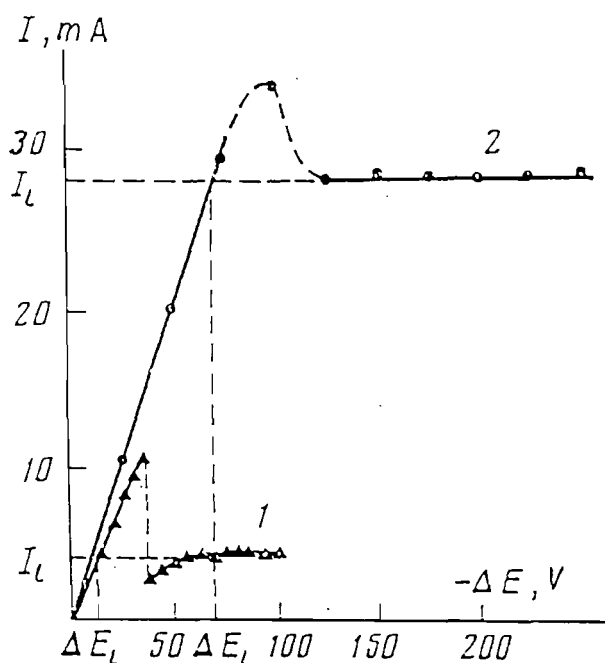
Likvidusa līnijas koordinātes ir iespējams noteikt, balstoties uz polarizācijas līkņu analīzi (4.2.3. nod.) un apraksta iespējām (4.2.2. nod.). Ja pie temperatūras T_0 uzņem inerta elektroda katodiskās polarizācijas līknes stacionārā režīmā, tad, palielinot

polarizāciju, samazinās x formulā Na_2S_x polisulfidam uz elektroda virsmas. Arī šajā gadījumā ir iespējama pārdzesēta stāvokļa rašanās ($x=x_p$), taču pēc pārdzesējuma noņemšanas ātri iestājas difūzijas sātstrāva, kas atbilst virsmas sastāvam ar $x=x_1$ (4.25. zīm.). No polarizācijas līknes lineārās sākumdaļas un sātstrāvas apgabala taisņu krustpunkta atrod polarizāciju ΔE_1 , kas atbilst sastāvam uz likvidusa līnijas. ΔE_1 tiek koriģēta par omisko sprieguma kritumu:

$$\Delta E_x = \Delta E_1 - I_1 R, \quad (4.63)$$

kur I_1 – sātstrāva, A;

R – omiskais sprieguma kritums starp pētāmo un salīdzināšanas elektrodu, Ω .

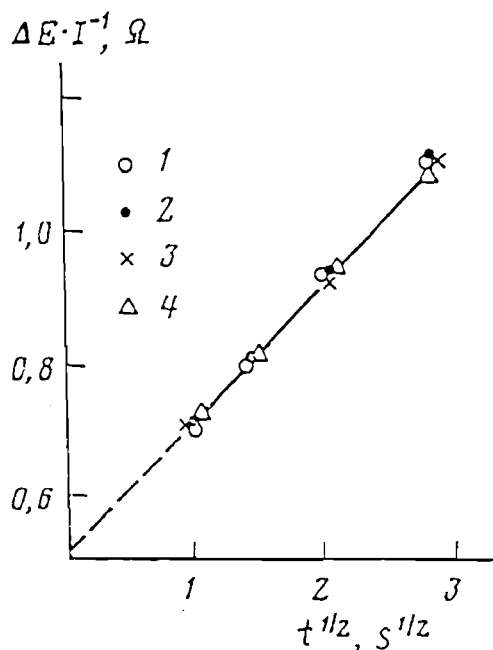


4.25. zīm. Pirografita elektroda polarizācijas līknes polisulfidā $\text{Na}_2\text{S}_{3,08}$ pie 260 (1) un polisulfidā $\text{Na}_2\text{S}_{3,30}$ pie 300 °C (2)

Omisko sprieguma kritumu noteica HP eksperimentā, ekstrapolējot $\Delta E/I$ uz laiku $t=0$ koordinātēs $\Delta E/I - \sqrt{t}$ (4.26. zīm.). Šī sakarība ir stingri lineāra un nav atkarīga no izvēlētā strāvas stipruma (kā tam arī vajadzēja būt saskaņā ar maiņstrāvas mērījumu rezultātiem – 4.2.4. nod.).

Polisulfīda sastāvu aprēķināja pēc pārveidota 4.50 vienādojuma:

$$x_1 = \left(\frac{1}{x_0} - \frac{\Delta E_k}{kx} \right)^{-1} \quad (4.64)$$



4.26. zīm. Pirogrāfita elektroda hronopotenciometrijas līknes kausētā nātrija polisulfīdā $\text{Na}_2\text{S}_{3,30}$ pie 300°C un strāvas stipruma $+75(1)$; $+50(2)$; $-75(3)$; $-50(4)$ mA

Likvidusa līnijas konstruēšanai tika izmantoti divi noteikta sastāva polisulfīdi $\text{Na}_2\text{S}_{3,08}$ un $\text{Na}_2\text{S}_{3,30}$. Mērījumi tika veikti pie temperatūrām no 240 līdz 470°C . Noteikšanas rezultāti salīdzinājumā ar citu autoru rezultātiem ir doti 4.24b. zīmējumā.

Likvidusa līnijas koordinātes labi sakrīta, izmantojot gan $\text{Na}_2\text{S}_{3,08}$, gan $\text{Na}_2\text{S}_{3,30}$, pie tam laba sakrītība ir arī ar Moračevska grupas [78] darba rezultātiem, kas iegūti x_1 intervālam no $2,8$ līdz 3 arī ar metodi, kurā novērsta pārdzesēšanas ietekme (EDS mērījumi).

Aprakstītā polarizācijas līkņu metode tika izmantota apgrieztā uzdevumā, t.i., lai noteiktu polisulfīda sastāvu, šim nolūkam izmantojot pie katras temperatūras likvidusa līnijai noteiktas vai ar interpolāciju noteiktas x_1 vērtības. Arī šajā gadījumā tika uzņemtas stacionārās polarizācijas līknes un korigētas par omisko sprieguma kritumu, ko noteica ar HP līknēm. Sastāvu aprēķināja pēc vienādojuma

$$x_o = \left(\frac{1}{x_1} + \frac{\Delta E_x}{kx} \right)^{-1}. \quad (4.65)$$

Šāda polisulfīdu sastāva kontrole tika veikta maiņstrāvas mērījumu izdarīšanas gaitā un deva iespēju strādāt ar vienu izejas sastāvu ilgāk par vienu mēnesi.

4.3. ŠŪNAKMENS UN TĀ KOROZIJAS PRODUKTU PĒTĪJUMI

4.3.1. Kalcīta kā mainīga sastāva cietā šķīduma kristālrežģa parametri

Kalcīta kristāliskā struktūra bija viena no pirmajām, kuras noteikšanai tika izmantota rentgenstaru difrakcija [220]. Kalcija karbonāts veido divas modifikācijas – kalcītu un aragonītu, pie kam pats kalcīts ir t.s. kalcīta grupas pēdējais loceklis ar vislielāko kristalogrāfisko katjona rādīsu šajā grupā. Pats kalcija karbonāts un citi karbonāti ar vēl lielāku katjona rādīsu (Sr^{2+} , Pb^{2+}), izņemot Ba^{2+} , kristalizējas ar aragonīta tipa struktūru. Zināms arī, ka Sr^{2+} un Pb^{2+} stabilizē CaCO_3 aragonīta struktūru (okeāna gliemežu vāki). No tāda viedokļa ārējo apstākļu maiņa var izraisīt kristāliskā režģa transformācijas no vienas modifikācijas par otru, ja kalcīts satur Sr^{2+} vai Pb^{2+} un gluži otrādi: nodrošināt tā stabilitāti, ja satur Mg^{2+} , Fe^{2+} u.c. divvērtīgos jonus ar mazāku kristalogrāfisko rādīsu.

Kalcīta refleksu izdalīšana rentgendifraktogrammā, identificēšana un to pozīciju precīza noteikšana dažādas izcelsmes kalcīta paraugiem ir aktuāla gan kā patstāvīga problēma, gan saistībā ar kalcīta sastāvu un tā iespējamo ietekmi uz materiāla stabilitāti kultūrvidē.

No tabulā uzskaitītajiem refleksiem virs 105° pietiekoši intensīvi un ar iespēju tikt atdalītiem no citiem ir refleksi ar Mīllera indeksiem (410), (2,2,12), (327), (328), (416), (2,1,16), (502), (3,2,10), (504), (1,0,20), (330), (422), (4,1,12).

Refleksu identificēšana tika veikta dažādas tīrības pakāpes CaCO_3 (kalcītam), jo to režģa parametri neatbilda ICPDS kataloga datiem, kā arī Allažu šūnakmens un

travertīna paraugiem, jo šiem iežiem režģa parametru novirzes ir vēl ievērojamākas, bez tam to intensitātes ir izmainītas, salīdzinot ar ķīmiski tīrāku CaCO_3 refleksu intensitātēm. Travertīnam un šūnakmenim pavājināti tie refleksi, kuriem ir lielas indeksa "l" skaitliskās vērtības. Līdz ar to šiem paraugiem atsevišķos rentgenogrammu leņķu intervālos mainās izdalāmo refleksu saraksts. Piemēram, blīvi pārsedzas vai mainās ar pozīcijām refleksi (416) un (2,1,16), mainās refleksi (3,2,10), (2,1,17) un (3,1,14) pozīcijas, kļūst vērā ņemama refleksa (3,2,11) intensitāte, salīdzinot ar (1,0,20) intensitāti.

Lai gan no režģa parametru noteikšanas precizitātes viedokļa optimālā leņķu intervālā atrodas refleksi no Nr. 78 līdz Nr. 86 (4.4. tabula), tie nevar tikt izmantoti, jo nav droši atdalāmi viens no otra pat ar ESM. Labāka situācija ir leņķu 2Θ intervālā no 126° līdz 137° , kur esošie refleksi no Nr. 64 līdz Nr. 73 ir atdalāmi, vai nu grupējot 3 daļās Nr. 64-67, Nr. 68-69 un Nr. 70-73, vai arī atdalot visus 10 refleksus vienā paņēmienā.

4.4. tabula

Iespējamie kalcīta difrakcijas refleksi un to pozīcijas 2Θ skalā

Nr.	hkl	d, Å	2Θ (α_1)	Nr.	hkl	d, Å	2Θ (α_1)
1.	102	3,854	23,06	20.	2,0,10	1,339	70,24
2.	104	3,035	29,40	21.	218	1,2966	72,90
3.	006	2,844	31,43	22.	306	1,2848	73,67
4.	110	2,494	35,97	23.	220	1,2473	76,28
5.	113	2,284	39,41	24.	1,1,12	1,2353	77,16
6.	202	2,094	43,16	25.	223	1,2183	78,44
7.	204	1,927	47,12	26.	311	1,1954	80,24
8.	108	1,912	47,50	27.	312	1,1867	80,95
9.	116	1,875	48,51	28.	2,1,10	1,797	81,53
10.	211	1,626	56,57	29.	1,0,14	1,1729	82,10
11.	212	1,604	57,41	30.	314	1,1537	83,78
12.	1,0,10	1,587	58,08	31.	226	1,1422	84,81
13.	214	1,525	60,67	32.	315	1,1306	85,89
14.	208	1,518	61,00	33.	2,1,11	1,1246	86,46
15.	119	1,509	61,37	34.	317	1,0754	91,50
16.	215	1,473	63,06	35.	412	1,0716	91,92
17.	300	1,440	64,67	36.	1,0,14	1,0615	93,05
18.	0,012	1,422	65,61	37.	404	1,0471	94,72
19.	217	1,357	69,19	38.	318	1,0447	95,01

39.	229	1,0420	95,34
40.	1,0,16	1,0353	96,15
41.	1,1,15	1,0350	96,20
42.	2,1,13	1,0230	96,70
43.	3,0,12	1,0118	99,16
44.	321	0,9895	102,24
45.	322	0,9846	102,95
46.	3,1,10	0,9806	103,54
47.	2,1,14	0,9767	104,12
48.	324	0,9655	105,85
49.	408	0,9636	106,14
50.	2,0,16	0,9562	107,33
51.	325	0,9519	108,05
52.	3,1,11	0,9483	108,64
53.	0,0,18	0,9479	108,71
54.	410	0,9428	109,57
55.	2,2,12	0,9376	110,48
56.	413	0,9301	111,81
57.	327	0,9182	114,05
58.	4,0,10	0,9126	115,14
59.	328	0,8989	117,95
60.	416	0,8949	118,80
61.	2,1,16	0,8929	119,25
62.	1,1,18	0,8861	120,76
63.	3,1,13	0,8849	121,02

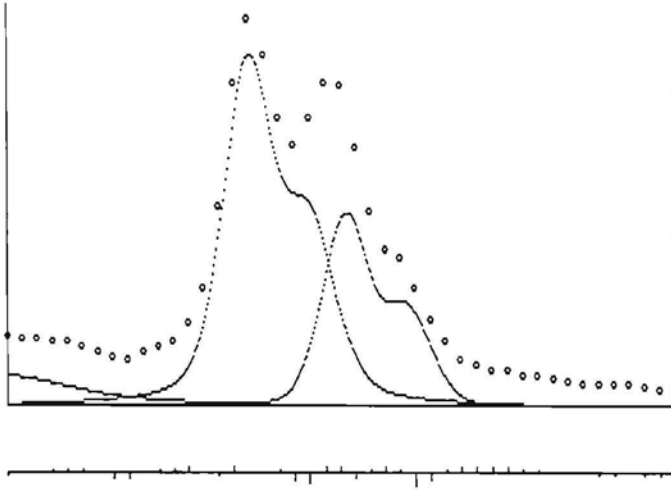
64.	502	0,8597	127,27
65.	3,2,10	0,8571	127,99
66.	2,1,17	0,85507	128,54
67.	3,1,14	0,85446	128,71
68.	504	0,84692	130,88
69.	419	0,84419	131,70
70.	2,2,15	0,84045	132,85
71.	1,0,20	0,83694	133,96
72.	3,2,11	0,83523	134,52
73.	330	0,83150	135,76
74.	333	0,82275	138,86
75.	421	0,81558	141,63
76.	422	0,81280	142,78
77.	4,0,14	0,80835	144,70
78.	242	0,80196	147,70
79.	508	0,80088	148,23
80.	336	0,79808	149,68
81.	3,1,16	0,79662	150,46
82.	425	0,79410	151,87
83.	2,0,20	0,79347	152,24
84.	3,0,18	0,79178	153,24
85.	3,2,13	0,79098	153,73
86.	2,1,19	0,78688	156,44
87.	4,1,12	0,78557	157,221

Difraktogrammas sadalīšanas rezultāti pa atsevišķiem refleksiem (α_1 un α_2 dupletiem) tādi, kādus tos redz aprēķinu veicējs uz ESM, ir parādīti 4.27. zīmējumā. Ar apliem apzīmēta difrakcijas summārā intensitāte, ar punktētu līniju – katra refleksa profils, ko apraksta vienādojums 3.1. Apakšējā daļā – starpību skala.

CaCO_3 difrakcijas refleksi ir intensīvi un ar mazu pusplatumu, un difraktogrammas sadalīšanai pa atsevišķiem refleksiem nav nepieciešama datu apstrāde ar ESM. Kā redzams no 4.5. tabulas, tad rezultātu izkliede refleksu pozīciju grafiskās noteikšanas gadījumā ir tikai nedaudz lielāka nekā, ja to dara ar ESM. Relatīvi lielāka izkliede ir parametram c_0 .

Nobīde starp izmērīto un aprēķināto intensitāti zīmējumā ir iekārtota speciāli un ir vienāda ar lineārā fona intensitāti. Atsevišķos gadījumos analizējamam intervālam

blakus esošie refleksi tika fiksēti noteiktās leņķa 2Θ pozīcijās, tiem tika piemeklēti tikai intensitāte un pusplatums, un tie faktiski kalpoja kā fona komponenti.



4.27. zīm. Staburaga ieža parauga difrakcijas refleksi (410) un (2,2,12) izdalīšana ar ESM

Kalcija karbonāta režģa parametru noteikšanas rezultāti apkopoti 4.5. tabulā.

4.5. tabula

CaCO₃ reaģenta (“analītiski tīrs”) režģa parametru noteikšanas rezultāti

Difrakto-grammas kārtas Nr.	Refleksu skaits	a_0 , Å	c_0 , Å	\bar{a}_0 , Å	c_0 , Å	Piezīmes
1	8	4,9897	17,0656	4,9898	17,0666	Refleksi izdalīti ar ESM
2	9	4,9900	17,0675	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0025$	
3	9	4,9897	16,0660			
1,2,3	30			4,9897	17,0664	
1,2,3	18			4,98978	17,0661	
1	8	4,9897	17,0652	4,9897	17,0664	Refleksi izdalīti grafiski bez apstrādes ar ESM
2	8	4,9898	17,0681	$\pm 0,0004$	$\pm 0,004$	
3	8	4,9895	17,0650			

Jāņem vērā, ka šie dati attiecas uz metodikas pielāgošanas stadiju un turpmākajā darbā tika novērsti daži rezultātu izkliedes cēloņi mērīšanas iekārtā. Katrā ziņā režģa parametru noteikšanas kļūda akmens paraugiem nav lielāka par tabulā uzrādīto. Praktiskā rezultātu sakrītība, piemērojot dažādus paņēmienus vai izvēloties

aprēķiniem dažādu refleksu skaitu, ir labāka un nav lielāka par 0,0001 a_0 gadījumā un 0,0004 – c_0 gadījumā.

Atsevišķu tādu refleksu izslēgšana no režģa parametru aprēķināšanas, kuri dod lielāko starpību ($D_{apr.} - D_{izm.}$) un līdz ar to lielāko ieguldījumu vidējā novirzē (4.66 vienādojums) ļauj šo S samazināt vairākas reizes.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (D_{apr.} - D_{izm.})^2}{n - 3}}, \quad (4.66)$$

kur n – aprēķinos izmantoto refleksu skaits.

Tā, aprēķinot parametrus no 4.6. tabulā uzrādītajiem 30 refleksiem, $S = 0,0002$, bet no 18 refleksiem $S = 0,00003$. Parasti no 10–12 refleksu sērijas netika izslēgti vairāk kā 2 refleksi.

Šūnakmens un travertīna režģu parametri apkopoti 4.6. tabulā.

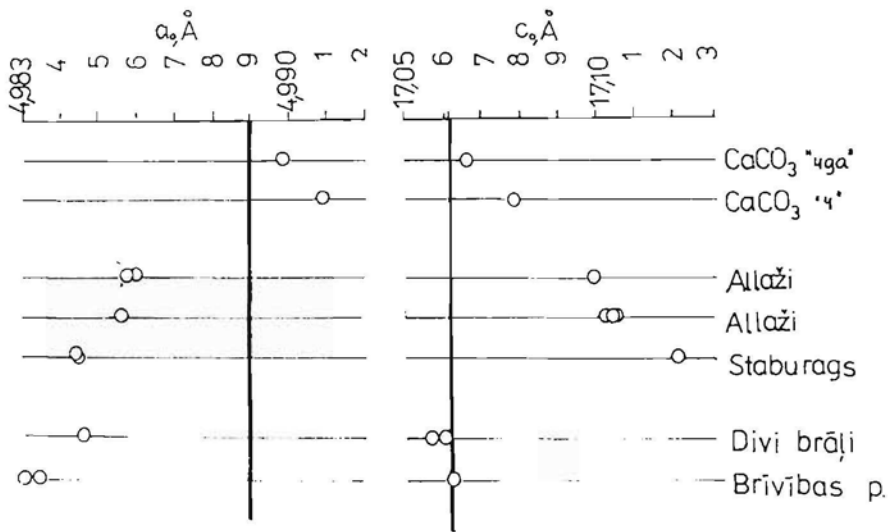
4.6. tabula

Šūnakmens un travertīna režģu parametri

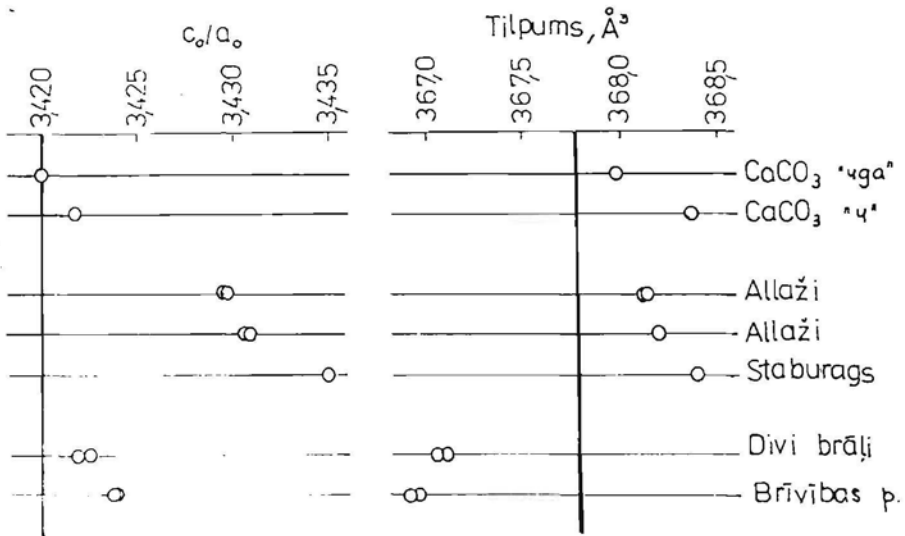
Parauga izcelsme	Parauga apzīm.	a_0 , Å	c_0 , Å	Izdalīto refleksu skaits	Refleksu skaits a_0 un c_0 noteikšanai	S, Å
Travertīns – “Divi brāļi”		4,9846	17,0607	11	11	$2 \cdot 10^{-4}$
		4,9848	17,0574	11	6	$5 \cdot 10^{-4}$
Travertīns no Brīvības piem.	3-3	4,9834	17,0622	9	9	$2,3 \cdot 10^{-4}$
		4,9830	17,0625	9	7	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Allažu šūnakmens	3-1	4,9856	17,1050	8	7	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Allažu šūnakmens	3-2	4,9857	17,0995	9	9	$1,3 \cdot 10^{-4}$
		4,9860	17,0990	9	7	$6 \cdot 10^{-5}$
Staburaga šūnakmens	3-4	4,9844	17,1218	7	7	$7 \cdot 10^{-5}$
		4,9846	17,119	7	6	$7 \cdot 10^{-5}$

Lai uzskatāmāk salīdzinātu dabīgo iežu un kalcīta elementāršūnu parametrus, to dažādas kombinācijas ir attēlotas 4.28. un 4.29. zīmējumos.

Kā redzams 4.28. un 4.29. attēlos, reaģentos klātesošie Sr un Ba palielina abus režģa parametrus un elementāršūnas tilpumu, saglabājot relatīvi nemainīgu parametru attiecību c_0/a_0 . Sarežģīta situācija ir ar karbonātiem, kuriem visiem ir apmēram vienādā mērā samazināts režģa parametrs a_0 , bet parametrs c_0 ir palielināts tikai



4.28. zīm. CaCO₃ ("ķīmiski tīrs" un "analītiski tīrs") un dabīgo režģu parametri. Ar vertikālu svītru atzīmēti katalogā dotie kalcīta režģa parametri



4.29. zīm. CaCO₃ un dabīgo iežu režģu parametru attiecība un elementāršūnas tilpums. Ar vertikālu svītru atzīmētie lielumi atbilst kataloga datiem

Allažu šūnakmeņiem un Staburaga iezim. No kristāliskā režģa stabilitātes viedokļa nelabvēlīgā situācijā ir gan Allažu šūnakmens, gan Staburaga iezis, jo tiem ir sevišķi augsta parametru attiecība c_0/a_0 , gan arī liels elementāršūnas tilpums, tas ir, abi šie lielumi ir novirzīti no kalcīta stabilitātes apgabala aragonīta stabilitātes apgabala virzienā. Travertīnam attiecība c_0/a_0 ir apmēram tāda pati kā tīram kalcītam, bet

elementāršūnas tilpums pat ievērojami mazāks. Varētu domāt, ka no kristālķīmijas pozīcijām travertīnam varētu būt stabilāka kalcīta struktūra nekā pašam kalcija karbonātam.

Saskaņā ar Vegarda likumību cietā šķīduma kristāliskā režģa parametri ir lineāra šķīdumu veidojošo savienojumu molu daļu funkcija (šķīdumu veidojošo savienojumu režģu parametru lineāra kombinācija molu daļās). Tā ir viena no iespējām, kā novērtēt Sr, Pb un Ba karbonātu kalcīta struktūru režģu parametrus. Šajā sakarībā iepriekš tika aplūkots, kā dotā likumība izpildās tajos gadījumos, kad ir iespēja salīdzināt aprēķinātos un tieši izmērītos režģu parametrus. Piemērojot Vegarda likumību arī vairākkomponentu cietajiem šķīdumiem, režģu parametri tika aprēķināti pēc 4.67 vienādojuma.

$$P_o'' = P_o + \sum_i \Delta P_i \cdot N_i, \quad (4.67)$$

kur P_o'' – cietā šķīduma režģa parametrs;

P_o – pamatvielas (šķīdinātāja) režģa parametrs;

ΔP_i – tīras izšķīdinātās vielas pamatvielas režģu parametru starpība;

N_i – izšķīdinātās vielas molu daļa.

Lai pārbaudītu režģa parametru atbilstību vielas ķīmiskajam sastāvam, tika aprēķinātas režģu parametru nobīdes pēc 4.67 vienādojuma un salīdzinātas ar eksperimentāli noteiktajām, par pamatu izvēloties katalogā dotos kalcīta režģa parametrus.

4.67 vienādojumā nepieciešamie koeficienti tiem divvērtīgajiem joniem, kuru saturs karbonātos ir ņemams vērā, ir novērtēti no JCPDS kataloga pieejamiem datiem un doti 4.7. tabulā.

4.7 tabula

4.67 vienādojuma koeficienti ΔP_i

Piemaisījums	ΔP_i	
	$\Delta a_i, \text{Å}$	$\Delta c_i, \text{Å}$
Mg	-0,365	-2,05
Sr	0,190	1,092
Ba	0,40	1,98

4.8. tabulā salīdzinātas aprēķinātās un eksperimentāli noteiktās režģu parametru novirzes.

4.8. tabula

Režģu parametru noviržu saistība

Paraugs	$\Delta a_o, \text{Å}$		$\Delta c_o, \text{Å}$	
	aprēķ.	eksper.	aprēķ.	eksper.
“Analītiski tīrs” CaCO_3	0,0013	0,0008	0,006	0,004
“Tīrs” CaCO_3	0,032	0,0020	0,0162	0,016
Allažu šūnakmens	0,0012	-0,003	0,005	0,038

Kā redzams no 4.8. tabulas, tad režģa parametri principā korelē ar ķīmiskā sastāva iespējamo ietekmi uz tiem tikai “a.t.” un “t” markas ķīmiskajiem reaktīviem, turpretī Allažu šūnakmenim prognozētā un eksperimentālā režģa parametru novirze ir vai nu vairākas reizes lielāka (Δc_o) vai arī ar pretēju zīmi (Δa_o).

Tātad dabīgo karbonātu iežu režģu parametru novirzes nav iespējams izskaidrot tikai ar divvērtīgo metālu karbonātu klātbūtni cieto šķīdumu veidā tajos, bet ir jāmeklē citi kristāliskā režģa deformācijas cēloņi. Tādi varētu būt NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Me}^{\text{III}}\text{BO}_3$ u.c. Šo piemaisījumu noteikšanai varētu tikt veltīti turpmākie pētījumi.

4.3.2 Šūnakmens pieminekļu materiālu korozija

Kalcija sulfāta kā galvenā korozijas produkta noteikšanai, tika piemērotas gravimetriskā, kompleksonometriskās titrēšanas un rentgenfāžu analīzes metodes. Ģipša noteikšanai uz pieminekļu virsmas kā pietiekoši precīza (kļūda 2–5%) un ātra (viena analīze veicama 20 minūtēs) tiek ieteikta kvantitatīvā rentgenfāžu analīzes metode, taču tā nav pietiekoši precīza mazu ģipša daudzumu gadījumā, tāpēc šajā gadījumā ir lietderīgi lietot gravimetriju vai kompleksonometrisko titrēšanu. Gravimetrija (arbitrāžas metode) pamatojas un SO_4^{2-} izgulsnēšanu ar bārija hlorīdu [134, 135]. Kompleksonometriskās titrēšanas pamatā ir SO_4^{2-} izgulsnēšana BaSO_4 veidā. Nogulsnes izšķīdina titrētā trilona B šķīdumā, tā pārākumu attitrē ar MgCl_2 . Trilona B daudzums, kas patērēts BaSO_4 izšķīdināšanai, ir ekvivalents sulfāta jonu daudzumam šķīdumā [135].

Ar abām metodēm iegūtie rezultāti ir salīdzināti 4.9. tabulā.

Titrimetrisko un gravimetrisko noteikšanas metožu salīdzinājuma piemērs

Nr.	SO ₄ ²⁻ , masas daļa %	
	gravimetriskā metode	titrimetriskā metode
1	1,57	1,36
2	1,44	1,51
3	1,40	1,34
C _{vid.}	1,47	1,40
ΔC	0,22	0,23

Analīzes rezultāti kļūdu robežās sakrīt. Kompleksonometriskā sulfātjona noteikšana ir mazāk darbietilpīga un tai nepieciešamas vienkāršākas laboratorijas iekārtas. Lai novērtētu kļūdu, ko rada pārākumā esošo kalcija jonu līdzgulsnēšanās, tika noteikts šā elementa saturs BaSO₄ nogulsnēs ar atomabsorbcijas un rentgenfluorescentās analīzes metodēm. Tika iegūts, ka kalcija masas daļa ir 0,3%, un tas liecina, ka līdzgulsnēšanas pakāpe ir neievērojama. Tika analizēti dažādi šūnakmens paraugi (Allažu, Staburaga) un konstatēts, ka dabīgais SO₄²⁻ saturs ir no 1 līdz 2%. Tas atbilst Eiduka norādītajam SO₃ saturam Allažu šūnakmenī (1,16%) [136].

Ģipsis kā šūnakmens korozijas produkts ir dislocēts uz kalcīta graudu virsmas, un, apstrādājot šūnakmeni ar ūdeni, ģipsis izšķīst. Allažu un Staburaga šūnakmeni sasmalcinot līdz pat daļiņu izmēriem, kas mazāki par 40 μ un, apstrādājot tos ar ūdeni, sulfātu izmazgāšanas pakāpe ir ļoti niecīga (0,2%). To var skaidrot ar ūdenī šķīstošo, sulfātjonus saturošo sāļu ļoti nelielu izmēru ieslēgumiem šūnakmens materiālā vai arī nešķīstošu savienojumu klātbūtni. Ar ķīmiskām analīzēm noteiktais sulfāta daudzums atbilda ar rentgenfluorescento analīzi noteiktajam sēra daudzumam. Izvērtējot iegūtos rezultātus, var secināt, ka ģipša kā korozijas produkta analīzi var izdarīt ar rentgendifraktometrijas metodi.

Attīstot kvantitatīvo rentgenfāžu analīzes metodi, tika veikta kalibrēšana. Tika pagatavoti Allažu šūnakmens un ķīmiski tīrā CaSO₄·2H₂O maisījumi ar ģipša sturu 10, 20, 30, 40, 50 masas %. Maisījumiem uzņemtas rentgendifraktogrammas difrakcijas leņķu 10-43° intervālā. Šai intervālā novērojami ģipša refleksi ir doti 4.10. tabulā.

Iespējamie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ difrakcijas refleksi un to pozīcijas 2Θ skalā

Nr.	hkl	d, Å	2Θ	Nr.	hkl	d, Å	2Θ
1	020	7,63	11,60	10	151	2,597	34,54
2	021	4,283	20,74	11	060	2,534	35,42
3	040,130	3,799	23,42	12	202	2,495	35,99
4	111	3,172	28,13	13	132	2,47	36,37
5	041	3,065	29,13	14	022	2,452	36,65
6	221	2,873	31,13	15	241	2,406	37,38
7	112	2,789	32,09	16	240	2,291	39,33
8	131	2,732	32,78	17	151	2,219	40,66
9	150,220	2,685	33,37	18	142	2,142	42,19

No 4.10. tabulā dotajiem refleksiem ģipša kvantitatīvajai noteikšanai nevar izmantot refleksus (040, 130), (221), (041), jo tie pārklājas ar CaCO_3 refleksiem (102), (006) un (104), un refleksus (0k0), kam ir izteikta tekstūra. Dabīgajiem paraugiem ir iespējami arī α -kvarca piemaisījumi, kas pārklājas ar ģipša (021) refleksu. Ņemot to vērā, kvantitatīvajai analīzei var izmantot CaSO_4 refleksus (150, 220) un (151). Pārējie ģipša refleksi, kas nepārklājas, ir ar zemu intensitāti. Kalibrēšanas taišņu konstruēšanai ir izmantoti kalcīta (110) un (113) refleksi. Tika konstruētas kalibrēšanas taisnes ģipša un kalcija karbonāta masu attiecību noteikšanai, ja pārākumā ir kalcīts (4.30. zīm.) un ja pārākumā ir ģipsis (4.31. zīm.). Lineārā sakarība tika izteikta formā $y=kx$. Koeficients k tika aprēķināts pēc vienādojuma

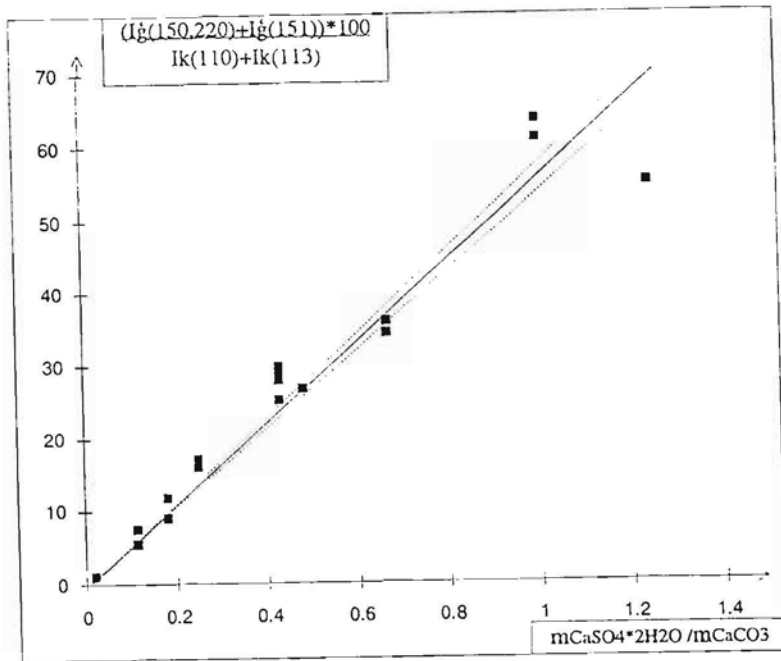
$$k = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}, \quad (4.68)$$

bet koeficienta k vidējā aritmētiskā vidējā kvadrātiskā kļūda Δk tika aprēķināta pēc vienādojuma

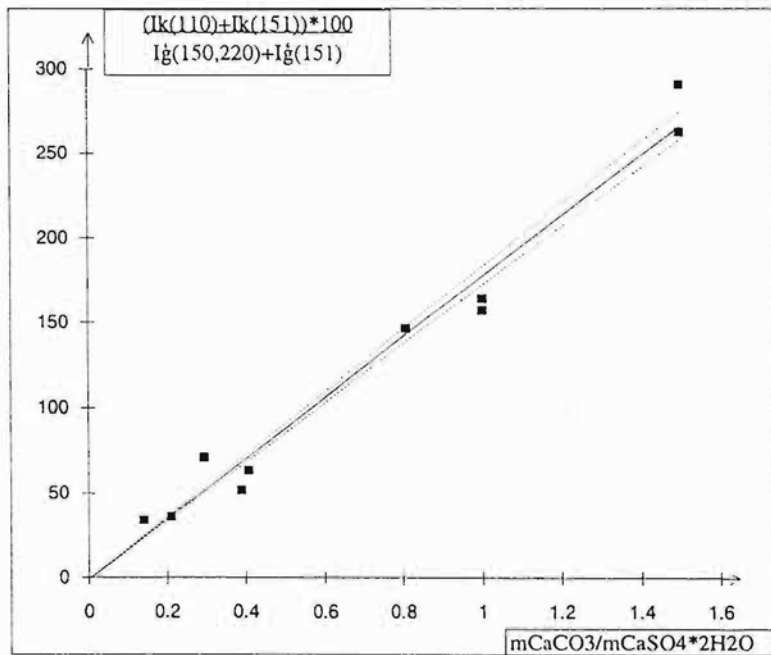
$$(\Delta k)^2 = \left(\frac{\sum y_i^2}{\sum x_i^2} - k^2 \right) / (n-1). \quad (4.69)$$

Koeficienta k kļūdas radītā analizējamā parametra kļūda ir $\pm 1\%$.

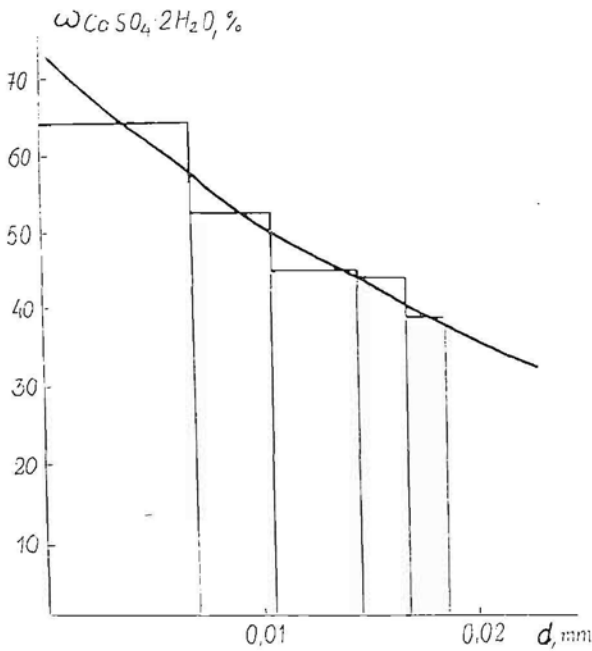
Paraugi no šūnakmens virsmām tika noņemti, izdarot nokasījumus no noteikta izmēra laukuma. Paraugi tika nosvērti un noteikti vidējais nokasītās kārtiņas biezums, par šūnakmens blīvumu ņemot $2,3 \text{ g/cm}^3$ [136]. Protams, ka dažādas porainības gadījumā šim parametram var būt citas skaitliskās vērtības. Vidējais



4.30. zīm. Kalibrēšanas grafiks $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ satura noteikšanai šūnakmenī līdz 55 masas %.



4.31. zīm. Kalibrēšanas taisne $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ satura noteikšanai šūnakmenī virs 55%



4.32. zīm. Ģipša satura sadalījums šūnakmens virsmas kārtiņā

noņemtās kārtiņas biezums bija 0,04 mm. Šeit jāņem vērā, ka pastāv korozijas produktu aptuveni eksponenciāli dilstošs sadalījums pa dziļumu. Tas tika noteikts eksperimentāli, izdarot vairākkārtīgus nokasījumus no stipri korodējuša šūnakmens virsmas un nosakot katras nokasītās kārtiņas sastāvu (4.32. zīm.). Nokasījums jācenšas noņemt pēc iespējas plānāks tāpēc, lai nebojātu pieminekļu virsmas vizuālo izskatu. Tāpat ir jāizvairās no parauga noņemšanas vietās, kur nav acīmredzamu korozijas pazīmju, jo šajā gadījumā var tikt bojāta dabīgi izveidojusies blīvāka šūnakmens virsmas kārtiņa, kas ir veidojusies žūšanas procesā pēc šūnakmens plākšņu izzāgēšanas to ieguves posmā. Pie parauga noņemšanas ir jāņem vērā arī tas, ka ģipsis no atklātām virsmām tiek noskalots ar lietus ūdeni, tāpēc paraugi tika noņemti no vietām, kur pēc vizuālā vērtējuma lietus ūdenim ir grūtāk piekļūt. Brāļu kapos paraugi apzināti tika vākti arī no vietām, kas pakļautas nokrišņu ietekmei. Izdarot subjektīvu virsmas korozijas novērtējumu pēc melnuma pakāpes, kas varētu liecināt par ģipša klātbūtni, jāņem vērā, ka tumšu krāsojumu bieži vien dod arī bioloģiskais apaugums. Brāļu kapos galvenokārt no ansambļa centrālo vārtu daļas tika noņemti ap 50 paraugu, kas pēc vizuālā vērtējuma un lietus ūdens pieejamības

tika sadalīti 3 grupās. Pirmā – paraugi no atklātām sienām, otrā – paraugi no skulptūrām, trešā – paraugi no sienām zem pārsedzēm. Lai pārlicinātos, ka iepriekš minētās grupas tiešām var uzskatīt par atšķirīgām paraugu sērijām, tika lietots Fišera kritērijs un atrasts, ka pie nozīmes līmeņa 0,05 analīžu rezultāti atsevišķās grupās būtiski atšķiras. Analīžu rezultāti ir apkopoti 4.11. tabulā.

4.11. tabula

Korozijas pakāpes novērtējums 3 paraugu grupām
no Rīgas Brāļu kapu ieejas vārtiem

Grupās numurs	Ģipša saturs, masas %	S _x	Paraugu skaits grupā
1	3,3	1,2	15
2	62	9	16
3	42	5	20

Analīžu rezultāti norāda uz nevienmērīgu korozijas produktu sadalījumu objektā. Šim faktam ir svarīga nozīme, projektējot un veicot pieminekļu konservācijas darbus. Kā jau varēja paredzēt, vismazāk korozijas produktu bija uz atklātajām virsmām. Uz tā maksimālā CaSO₄ koncentrācija bija 15%. Savukārt vislielākā rezultātu izkliede vērojama paraugu grupā no skulptūrām. Tas ir izskaidrojams ar dažādo virsmu novietojumu attiecībā pret vertikāli, nevienmērīgu lietus ūdeņu noteci. Šā iemesla dēļ, kā arī mākslinieciskās vērtības dēļ skulpturālo tēlu restaurācijā ir nepieciešama detalizēta un rūpīga pieeja.

Korozijas produktu nevienmērīgais sadalījums ir redzams 4.33. zīmējumā: virsmas tumšajā daļā ģipša saturs ir 81%, bet gaišajā – 1%.

Tika veikta izsālījumu kvalitatīvā rentgenfāžu analīze. Apsēkojot apmēram 100 kulturvēsturisko pieminekļu Rīgā un pārējā Latvijas teritorijā, tika atrasti šādi sāļi: K₃Na(SO₄)₂, KNO₃, K₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, Na₂SO₄·10H₂O, Na₃(NO₃)(SO₄)·H₂O, K₂Ca(SO₄)₂·H₂O, MgSO₄·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, K₂Mg(SO₄)₂·6H₂O, CaC₂O₄·3H₂O, CaC₂O₄·H₂O, Na₂CO₃·7H₂O, Na₂CO₃·H₂O, Na₃H(CO₃)₂·2H₂O, Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O. Atrasti arī savienojumi, kuru nokļūšana uz akmens pieminekļu materiāliem var tikt uzskatīta par nejaušu: NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O, krāsu pigmenti. Vairāki nevēlami ķīmiskie savienojumi (vara kompleksonāti, (NH₄)₂SO₄,



4.33. zīm. Rīgas Brāļu kapu ieejas vārtu skulpturālā tēla fragments

NaCl, NH₄Cl) klātbūtne uz akmens virsmām saistīta ar dažādu pieminekļu kopšanas līdzekļu lietošanas negatīvajiem blakus efektiem. Ar gaisa putekļiem uz pieminekļu akmens virsmām nosēžas SiO₂, CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, CaSO₄·2H₂O, kvēpi, rūsas daļiņas. Par to, ka šie savienojumi tiek pārnesti ar gaisa putekļiem, pārlicinājās, noņemot paraugus no pieminekļu apkārtnē esošo ēku logu stikliem un izdarot to rentgenfāžu analīzi. Jāatzīmē arī, ka α-kvarca un dolomīta daudzumi uz pieminekļu virsmas savstarpēji korelē. Par cik pieminekļu materiāli paši dolomītu nesatur, par pieminekļu virsmas piesārņojumu ar virsmas putekļiem var spriest pēc dolomīta satura.

Visizplatītākais kultūrvēsturisko pieminekļu bioloģiskā apauguma komponents ir ķērpji. Šie organismi ir pielāgojušies ekstremāliem klimatiskajiem apstākļiem, taču ir jūtīgi pret atmosfēras piesārņojumu, īpaši pret SO₂ klātbūtni atmosfērā. Arī Rīgas Brāļu kapu ansambļa teritorijā uz koku stumbriem ķērpju tikpat kā nav, bet uz šūnakmens virsmām ķērpji aug labi. Kalcija karbonāts šeit neitralizē skābos nokrišņus un veidojas ķērpju augšanai labvēlīgāka vide. Šis bioloģiskais apaugums izraisa

pieminekļu akmens materiālu noārdīšanos, izdalot dažādus metabolisma produktus, kas reaģē ar akmens materiālu. Ķērpju intensīva apauguma zonās tiek atrasti kalcija oksalāti $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ un $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tika izstrādāta kvalitatīvā rentgenfāžu analīzes metode šo savienojumu atšķiršanai un noteikšanai, līdzīgi kā ģipša satura noteikšanai uz šūnakmens virsmām. Ar šo metodi tika apsekotas pieminekļu virsmas visā Latvijas teritorijā. Kalcija oksalātu un citu savienojumu noteikšanas rezultāti apkopoti 4.12. tabulā.

4.12. tabula

Pieminekļu materiālu virskārtas rentgenfāžu analīzes rezultāti

Kristālisko vielu raksturojums			
Paraugu skaits un raksturojums	Vielas	Aptuv. daudzums, masas %	Izcelsme un novērtējums
Inčukalna piemineklis "Par Tēvzemi kritušiem 1941"			
2; akmens skulptūras	CaCO_3	1-5	pamatmateriāls piemais. vai sanesumi
	SiO_2		
2; pielabojumi un notecējumi no tā	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	50	kaļķa-cementa java
	alīts	30	kaļķa-cementa java
	CaCO_3	20	
2: ķērpji	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30-70	biokorozijas produkts
	SiO_2	50-10	sanesumi
	CaCO_3	15	pamatmat. + sanesumi
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1-3	ķīmiskā korozija + sanesumi
Jaunpiebalga, piemineklis 1. pasaules karā kritušajiem			
6: kāpnes pie pieminekļa un postamenta	CaCO_3	2-10	pamatmateriāls piemaisīj. + sanesumi
	SiO_2		
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1-2	sanesumi
3: parauga nomelnējumi uz postamenta	CaCO_3	35-70	pamatmateriāls
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50-15	korozijas produkts
	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5-10	biokorozijas produkts
	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1-5	korozijas prod. un izsālījumu mijiedarbības produkts
1; no pieminekļa mazgātās vietas	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60	korozijas produkts
	CaCO_3	25	pamatmateriāls
	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15	biokorozijas produkts
Salaspils (Saulkalnes, Ikšķiles?) piemineklis 1. pasaules karā kritušo 3. Kurzemes latviešu strēlnieku pulka brāļu kapi			
5; no soliem un ieejas vārtiņiem	CaCO_3	90-95	pamatmateriāls
	SiO_2	0-6	sanesumi
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0-3	sanesumi

5; no smilšakmens pieminekļa plāksnes	CaC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	0-90	biokorozijas produkts
	SiO ₂	10-90	pamatmateriāls
	CaCO ₃	līdz 10	sanesumi
	CaMg(CO ₃) ₂	līdz 10	sanesumi
	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	līdz 10	biokorozijas produkts
Viesīte, kapa piemineklis Jēkabam Brunneram Kļauces kapos			
6; no sētas stabiņiem	CaCO ₃	85-100	pamatmateriāls
	SiO ₂	0-10	sanesumi
	CaMg(CO ₃) ₂	0-5	sanesumi
2; ķērpju kolonijas	CaC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	30-70	biokorozijas produkts
	SiO ₂	20-60	sanesumi
	CaCO ₃	5-15	?
	CaMg(CO ₃) ₂	0-3	sanesumi
Lielvārde, piemineklis E.Kauliņam			
pieminekļa akmens atlūza	andezīns	~55	visi no pamatmateriāla – amfibolīta vai gabro
	SiO ₂	~20	
	vizla	~15	
	amfiboli	~10	

Pavisam laikā no 1994. līdz 1997. gadam ir apsekoti vairāk kā 20 pieminekļi. Kā redzams no tabulas, bieži uz pieminekļu virsmām ir sastopami kalcija oksalāti, kas ir 1–2 ķērpju sugu izraisītās biokorozijas produkts. Par cik ķērpji bojā arī pieminekļu vizuālo izskatu, radot dzeltenu, sarkanbrūnu, baltu vai pelēku krāsojumu, ir acīmredzama nepieciešamība izstrādāt un pārbaudīt biocīdus, kas, noņemot bioapaugumu, neradītu kaitējumu pieminekļu materiālam. Kā viens no tādiem biocīdiem ir vara sulfāts, kurš ir ticis pārbaudīts Rīgas Brāļu kapos un ir izrādījis labu noturību – pēc vienreizējas apstrādes biocīdais efekts ir saglabājies jau 7 gadus. Pārbaudot laboratorijas apstākļos šā biocīda noturības iemeslus, ir konstatēts, ka, vara sulfātam iedarbojoties ar kalcija karbonātu, rodas 4–6 dažādi bāziskie vara vai vara kalcija sulfāti, kas ir vāji šķīstoši ūdenī, taču acīmredzot rada biocīdo efektu. Interesanti ir tas, ka pēc rentgenfāžu analīzes rezultātiem E.Kauliņa kapa piemineklis ir veidots no gabro vai amfibolīta, taču dokumentos kā pamatmateriāls ir minēts granīts. Pētījumus to lielās daudzveidības dēļ nevar uzskatīt par nobeigtiem.

5. SECINĀJUMI

1. Noteikts, ka mangāna dioksīda ķīmiskās rekuperācijas ātrums ar skābekli kālija hidroksīda šķīdumā, izsakot to kā sajūgtās elektroķīmiskās reakcijas apmaiņas strāvas blīvumu ir $1-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
2. Noteikts, ka $\gamma\text{-MnO}_2$ izlādes apstākļos kālija hidroksīda šķīdumā O_2 elektroķīmiskā reducēšanās (jonizācija) notiek ar kinētisko vai jaukto kontroli kā pirmās pakāpes reakcija.
3. Noskaidrots, ka $\gamma\text{-MnO}_2$ un sārma šķīdumā izšķīdināto oksidētāju vienlaicīga elektroķīmiskās reducēšanās notiek ar strāvas deficītu, kura cēlonis ir $\gamma\text{-MnO}_2$ reducēšanās produktu un šķīdumā esošo oksidētāju ķīmiskā reakcija.
4. Ar rotējošā diska elektrodu ar gredzenu (RDGE) iegūti tieši pierādījumi par Mn(III) un Mn(II) šķīstošo elektroķīmiskās reducēšanas reakcijas starp- un galaproduktu veidošanos. Noteikts, ka grafīta izlādes produktu elektroķīmiskā oksidēšanās arī notiek ar šķīstoša Mn(III) savienojuma veidošanos.
5. Ar hronoamperometrijas (HA) metodi noteikts protonu difūzijas koeficients γ -mangāna dioksīdā: $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.
6. Atrasts, ka pētot Mn^{2+} anodisko oksidēšanos ar RDGE elektrodu potenciālu intervālā 1,3–1,4 V pret $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodu, rezultāti vislabāk ir interpretējami ar reakcijas shēmu, kas paredz Mn^{2+} oksidēšanu par Mn(IV) ar vienlaicīgu 2 elektronu pārnesi, bet šķīdumā pārejošais Mn(III) veidojas ķīmiskajā reakcijā starp Mn^{2+} un Mn(IV).
7. Iegūts polarizācijas līknes vienādojums un Varburga konstantes izteiksme masas pārneses procesa aprakstam kausētā nātrija polisulfidā un veikta to eksperimentāla pārbaude.
8. Noteikts, ka vienīgā elektroda procesu limitējošā stadija uz inerta elektroda robežvirsmas ar kausētu nātrija polisulfīdu ir masas pārnese kausējumā.
9. Precizēts likvidusa līnijas novietojums Na–S stāvokļa diagrammā.
10. Novērtēta šūnakmens korozijas pakāpe Rīgas Brāļu kapu memoriālajā ansambļī un noteikts korozijas produktu sadalījums uz šūnakmens virsmas un dziļumā. Kvalitatīvi noteikti dažādi 15 minerālsāļi Rīgas būvju izsālījumos. Izstrādāta metodika kalcīta režģa parametru noteikšanai ar mazāko kvadrātu metodi.

6. LITERATŪRAS SARAKSTS

1. W.F.Cole, A.D.Wadsley, A.Walkley. – An X-ray diffraction study of manganese dioxide. – J. Electrochem. Soc., 1947, vol. 92, pp. 133-154.
2. M.J.Brenet, A.Heraud. Sur une structure particuliere de certains bioxydes de manganese. – C. r. Acad.Sci. Paris, 1949, vol. 228, N 19, pp. 1487-1488.
3. M.J.Brenet. Sur la structure cristalline des bioxydes de manganese. – C. r. Acad.Sci. Paris, 1950, vol. 250, N 14, pp. 1360-1362.
4. M.J.Brenet. Quelques problemes scientifiques essentielles des cellules electrochimiques au bioxyde de manganese. – Revue generale de l electricite, 1956, vol 65, N 1, pp. 61-64.
5. G.Butler, H.R.Thirsk. Structural properties of some synthetically prepared manganese dioxides. – J.Electrochem.Soc., 1953, vol. 100, N 7, pp. 279-301.
6. P.H.Delano. Classification of manganese dioxides. – Industrial and Engineering Chemistry, 1950, vol. 42, N3, pp. 523-529.
7. H.Kedesdy, G.Katz, S.B.Levin. Structural relationship between ramsdellite and some synthetic manganese dioxides. – Acta Cryst., 1957, vol. 10, N 12, pp. 780-781.
8. M.Fleischer, W.E. Richmand. Studies of the manganese oxides V. Ramsdellite, MnO_2 , an orthorhombic dimorph of pyrollysite. – Amer. Mineralogist, 1962, vol. 47, N 1/2, pp. 47-58.
9. A.M.Byström. The crystal structure of ramsdellite, an orthorhombic modification of MnO_2 . – Acta Chem.Scand., 1949, vol. 3, pp. 163-173.
10. G.Gattow, O.Glemser. Über Manganoxyde VIII. Darstellung und Eigenschaften von Braunsteine. – Ztschr. Anorg. Allgem. Chemie, 1961, Bd. 309, N 1-2, S. 20-36.
11. P.M.de Wolff. Interpretation of some γ - MnO_2 diffraction patterns. – Acta Cryst., 1959, vol. 12, N 4, pp. 341-345.

12. I.A.Gu, C.E.Newman, F.L.Tye. Thermal behaviour of γ - MnO_2 and some reduced forms in oxygen. – J.Chem.Soc., Faraday Trans. I., 1978, vol. 74, N 2, pp. 237-249.
13. T.Ohzuku, H.Higashimura, T.Horai. XRD studies on the conversion from several manganese oxides to β -manganese dioxide during acid digestion in MnSO_4 – H_2SO_4 system. – Electrochim. Acta., 1984, vol. 29, N 6, pp. 779-785.
14. W.H.Kao, C.W.Gross, R.I.Ekera. Phase transformation of gamma-EMD to beta manganese dioxide during digestion in sulfuric acid. – J.Electrochem. Soc., 1987, vol. 134, N 6 pp. 1321-1325.
15. G.Gattow, O.Glemser. Über der Umwandlungen künstlicher Braunsteine (VI). – Die Naturwissenschaften, 1969, Bd. 47, N 3, S. 59-60.
16. G.D.Arsdale, G.S.Maier. –Trans. Electrochem. Soc., 1916, vol. 33, p.109.
17. К.И.Фэтгер. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, с. 497.
18. С.А.Зарецкий, Э.М.Антоновская. О механизме образования электрохимической двуокиси марганца. Электрохимия марганца. Изд. Мецниереба, Тбилиси, 1967, т.3, с.232.
19. J.A.Reynaud, J.P.Brenet. L-oxydation anodique de l'ion $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en milieu sulfurique sur electrode de platine poli a la temperature de 25 °C. – Bull. Soc. Chim. France, 1968, N 9, pp. 3505-3510.
20. H.Dieber, N.Suten. The Kinetic of some Oxydation Reduction Reactions Involving Manganese. – J.Phys. Chem., 1964, vol. 68, N 1, pp. 174-180.
21. J.Reynaud. Etude des mecanismes de formation des couches d'oxydes obtenus par oxydation anodique. – Bulletin de la Societe Chimique de France. 1968, N 11, pp. 4353-4356.
22. M.Sato, K.Macuki, M.Sugawara. Anode reaktion I. – Kogio Kagaku Zasshi, 1968, vol. 77, N 1, pp. 104-108.
23. M.Sato, K.Macuki, M.Sugawara. Anode reaktion IV. – Kogio Kagaku Zasshi, 1969, vol. 72 N 5, pp. 1013-1076.
24. M.Sugimori, T.Sekive. Mechanism of Manganese Dioxide, I. – Denki Kagaku, 1969, vol. 37, N 4, pp. 63-69.

25. M.Sato, K.Macuki, M.Sugawara. Anode reaction, VIII. – Nippon Kagaku Kaishi, 1972, N 10, pp. 1838-1841.
26. M.Sugimori, T.Sekine. Mechanism of Electrodeposition of Manganese Dioxide, II. – Denki Kagaku, 1969, vol. 37, N 5, pp. 380-384.
27. G.Kano, M.Matsuda, M.Takashima, O.Nakamuri. Anode potencial and Current Efficiency in Electrolytic Preparation of Manganese Dioxide; Study of Electrolytic Preparation of Manganese Dioxide, I. – Denki Kagaku, 1969, N 5, pp. 365-361.
28. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Исследование методом вращающегося дискового электрода с кольцом электрохимического окисления ионов марганца.– Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1978, Т 2, с. 180-187.
29. Слайдинь Г.Я., Ацтиньш А.Я. Влияние состояния поверхности электрода Зе на скорость электрохимического окисления ионов Mn^{2+} . – Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим., 1980, Т 4, с. 497-498.
30. K.Kim, T.Z.Fahidy. A direct visualization study of anodically generated free convection –I. The Electrochemical generation of Mn(III) ions. – Electrochim. Acta, 1989, vol. 34, N 4, pp. 525-532.
31. I.Ph.Petitpierre, Ch. Comninellis, E.Plattner. Oxydation du MnSO_4 en dioxyde de manganese dans H_2SO_4 30%. – Electrochim. Acta, 1990, vol. 35, N1, pp. 281-289.
32. Ch. Comninellis, I.Ph.Petitpierre. Electrochemical oxidation of Mn(II) to MnO_4^- in the presence of Ag(I) catalyst. – Electrochim. Acta, 1991, vol. 36, N 8, pp. 1363-1365.
33. Рогинская, М.Г.Дидидзе, Н.И.Тарасова, Л.Н.Джапаридзе, Л.И.Лямина. Внутренние напряжения в осадках электрохимического диоксида марганца. – Электрохимия, 1989, т. 25, в. 3, с. 415-418.
34. K.Matsuki, T.Endo, H.Kamada. SEM studies of electrolytic manganese dioxide. – Electrochim Acta, 1984, vol. 29, N 7, pp. 983-993.

35. N.C.Cahoon, M.P.Korver. The cathodic reduction of manganese dioxide in alkali electrolyte. – J.Electrochem Soc., 1959, vol. 106, N 9, pp. 745-750.
36. W.C.Vosburgh. The manganese dioxide electrode. – J.Electrochem. Soc., 1959, vol. 106, N 9, pp. 839-845.
37. T.S.Bell, R.Huber. On the cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte. – J.Electrochem.Soc., 1964, vol. 111, N 1, pp. 1-6.
38. K.J.Vetter, N.F.Yeager. The Alkaline Manganese Dioxide electrode. – Electrochim. Acta, 1964, vol. 19, N 6, pp. 820-825.
39. A.Kozawa, R.A.Power. The Manganese Dioxide Electrode in Alkaline Electrolyte. The Electronproton mechanism for the discharge process from MnO_2 to $MnO_{1.5}$. – J.Electrochem.Soc., 1966, vol. 113, N 2, pp. 870-878.
40. D.Boden, C.I.Venuto, D.Wisler, R.B.Wylie. The alkaline Manganese dioxide electrode I. Discharge process. – J.Electrochem. Soc., 1967, vol. 114, N 5 pp. 415-417.
41. J.H.Hong, C.C.Liang. The Anodic Oxidation of Manganese Oxides in Alkaline Electrolytes. – J.Electrochem Soc., 1968, vol. 115, N 1, pp. 6-10.
42. D.Boden, C.J.Venuto, D.Wisler, R.B.Wylie. The Alkaline Manganese Dioxide II. Charge Process. Electrode. – J.Electrochem. Soc., 1968, vol. 115, N 4, pp. 333-338.
43. A.Kozawa, Y.F.Yeager. Reduction Mechanism of $MnOOH$ to $Mn(OH)_2$ in Alkaline Electrolyte. – J.Electrochem. Soc., 1968, vol. 115, N 10, pp.1003-1007.
44. A.Kozawa, R.A.Powers. Potential steps in the Discharge Curve of γ and β - MnO_2 in 9 M KOH. – J.Electrochem. Soc. Japan, 1969, vol. 37, N1, pp. 31-37.
45. A.Kozawa, T.Kalnoki-Kis, I.F.Yaeger. Solubilities of $Mn(II)$ and $Mn(III)$ ions in concentrated alkaline solutions. – J.Electrochem. Soc., 1966, vol. 113, N 5, pp. 405-410.
46. B.A.Scott. Diffusion theory of polarization recuperation applied to the manganese dioxide electrode. – J.Electrochem.Soc., 1960, vol.107, N12, pp. 941-944.

47. Chin-Ho-Lee, B.Cahan, R.Yeager. Optical evidence concerning the discharge of MnO_2 in acid and alkaline electrolytes. – J.Electrochem. Soc., 1973, vol. 120, N 12, pp. 1689-1692.
48. K.Miyazaki. Electron Probe Microanalysis of discharged MnO_2 Particles in Relation to Leclanche Battery Performance. – J Electrochem. Soc., 1969, vol. 116, N 10, p. 1469.
49. K.Miyazaki. A Change in Relative concentration of oxygen during the discharge of MnO_2 in strong alkaline solution. – J.Electroanal. Chem., 1969, vol. 21, pp. 414-418.
50. P.Ruetschi. Discharge mechanism of MnO_2 electrodes as influenced by the solubility of the reaction products. – J.Electrochem.Soc., 1976, vol. 123, N 4, pp. 495-500.
51. I.McBreen. The Electrochemistry of $\beta\text{-MnO}_2$ and $\gamma\text{-MnO}_2$ in alkaline Electrolyte. – Electrochim Acta, 1975, vol. 20, N 3, pp. 221-225.
52. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Исследование механизма электрохимического восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ в 9 М водном растворе КОН.– В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы Всесоюзного симпозиума, ШИМ, Тарту, 1975, с. 11-14.
53. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования механизма восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ в 9 М водном растворе КОН. – Электрохимия, 1976, т.12, вып. 7, с. 1141-1145.
54. I.B.Fernandes, B.D.Desai, V.N.Kamat Dalal. Studies on chemically precipitated Mn(IV) oxides –II. – Electrochim. Acta, 1984, vol. 29, N 2, pp. 181-185.
55. I.B.Fernandes, B.D.Desai, V.N.Kamat Dalal. Studies on chemically precipitated Mn(IV) oxides –III. Coorelation among physical, chemical and electrochemical characteristics of manganese dioxides. 1984, vol. 29, N 2, pp. 187-193.
56. I.B.Fernandes, B.Desai, V.N.Kamat Dalal. Studies on chemically precipitated Mn(IV) oxides – I. Electrochem. Acta, 1983, vol. 28, N 3, pp. 309-315.

57. H.Laig-Hörstenbrock. Kinetics of a manganese dioxide electrode in aqueous and non-aqueous electrolytes. – *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, N 11/12, pp. 1819-1895.
58. B.A.Lopez de Mishima, T. Ohtsuka, H.Konno, N.Sato. XPS study of the MnO_2 electrode in borate solution during the discharge process. – *Electrochim. Acta*, 1991, N 9, pp. 1485-1489.
59. W.C.Maskell, J.E.Shaw, F.L.Tye. Manganese dioxide electrode – IV. Thermodynamic evidence for the presence of inactive Mn(III) in oxyhydroxides derived from $\gamma\text{-MnO}_2$. – *Electrochimica Acta*, 1982, vol. 27, N 3, pp. 425-428.
60. W.C.Maskell, J.E.Shaw, F.L.Tye. Manganese dioxide electrode –VIII. Potential VS degree of reduction of oxyhydroxides derived from electrolytic $\gamma\text{-MnO}_2$: statistical thermodynamic treatment. – *Electrochimica Acta*, 1983, vol. 28, N 2, pp. 225-230.
61. W.C.Maskell, J.E.Shaw, F.L.Tye. Manganese dioxide electrode –IX. Potential VS degree of reduction of oxyhydroxides derived from electrolytic $\gamma\text{-MnO}_2$: additional model refinement. – *Electrochimica Acta*, 1983, vol. 28, N 2, pp. 231-235.
62. F.L.Tye. Manganese dioxide electrode –X. Theoretical treatment based on the concept of two solid solutions in the range $\gamma\text{-MnO}_2$ to $\delta\text{-MnOOH}$. – *Electrochimica Acta*, 1985, vol. 230, N 1, pp. 17-32.
63. I.A.Acher, I.A.Bast, F.N.Mazandarany. Advanced battery development at General Electric. Proc. 15th Inersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Energy 21st Century, Seattle, Wash. New York, 1980, pp. 550-553.
64. W.Fisher. State of development and prospects of sodium / sulfur batteries. Proceedings of the third International Meeting on Solid Electrolytes. Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo, 1980, vol. 3-4, pp. 413-424.
65. G.R.Lomax. Recent advances in sodium-sulfur technology. – *Electron. and Power*, 1977, vol 23, N 6, pp. 474-478.
66. G.R.Lomax. Current trends in the development of sodium – sulfur batteries. – *J.Power Sources*, 1979, vol. 4, N 4, pp. 301-307.

67. H.J.Haskins, M.L.Mc Clanahan, R.W.Minck. Sodium – sulfur cells for high power spacecraft batteries. – Proc. 18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.: Energy Market Place Orlando, 1983, vol. 4, New York, 1983, pp. 1465-1469.
68. R.P.Tischer, F.A.Ludwig. The Sulfur electrode in nonaqueous Media. – Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 1977, vol. 10, pp. 391-482.
69. I.Paris, V.Plichon. Electrochemistry of polysulphide ions in dimethylacetamide: basic properties and oxidation in acid medium. – Electrochim. Acta, 1982, vol. 27, N 10, pp. 1501-1508.
70. I.Paris, G.Basser, V.Plichon. Complex formation between S_6^{2-} and organic polysulphides in dimethylacetamide. – Electrochim. Acta, 1986, vol. 31, N 4, pp. 457-461.
71. B.Cleaver, A.J.Davies. Properties of fused polysulphides IV. Cryoscopic studies on solutions of alkaly metal polysulphides in potassium thiocyanate. – Electrochim. Acta, 1973, vol. 19, pp. 741-745.
72. B.Cleaver, A.I.Davies, O.I.Schiffin. Properties of fused Polysulphides V. Voltammetric studies on sulphur and polysulphides in fused KSCN and LiCl–KCl eutectic. – Electrochim. Acta, 1973, N 18, pp. 747-760.
73. А.Г.Морачевский, А.И.Демидова, В.А.Матвеев. Электрохимическое поведение серы в расплаве ДшСд–ЛСд. – Электрохимия, 1982, т. 28, вып. 9, с. 1251-1254.
74. E.Rosen, R.Tegman. Liquid and Gas Phase Equilibria in the System Sodium Monosulphide – Sodium Polysulphide – Sulphur. – Chem. Scripta, 1972, vol. 2, pp. 221-225.
75. T.G.Pearson, P.L.Robinson. The Polysulphides of the Alkali Metals. – J.Chem.Soc. (London), 1930, vol. 132, pp. 1473-1497.
76. D.G.Oei. The Sodium – Sulphur System I. Differential Thermal Analysis. – Inorg. Chem., 1973, vol. 12, N 2, pp. 435-437.

77. N.K. Gupta, R.P. Tischer. Thermodynamic and Physical Properties of Molten Sodium Polysulphides from Opencircuit Voltage Measurements. – J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, N 8, pp. 1033-1037.
78. Е.Л. Майорова, Н.М. Романченко, А.Г. Морачевский. Исследование полисульфидных расплавов с помощью микроэлектрода. – Электрохимия, 1981, т. 17, вып. 4, с. 523-527.
79. Ацтиньш А.Я., Калнинь А.Я., Сиротина Э.А. Применение метода поляризационных кривых для исследования системы Тф–Ы. – Электрохимия, 1983, т. 19, вып. 11., с. 1553-1555.
80. B. Cleaver, A.J. Davies, M.D. Hames. Properties of fused polysulphides – I. The electrical conductivity of fused sodium and potassium polysulphides. – Electrochim. Acta, 1973, vol. 18, pp. 719-726.
81. Cleaver B., Davies F.J. Properties of fused polysulphides – II. The density, surface tension and viscosity of fused sodium polysulphides. – Electrochim. Acta, 1973, vol. 18, N 10, pp. 727-731.
82. Cleaver B., Davies F.J. Properties of fused polysulphides – III. EMF measurements on the sodium-sulphur cell, and sulphur activities and constitution in fused sodium polysulphides. – Electrochim. Acta, 1973, vol. 18, N 10, pp. 733-739.
83. S.M. Selis. Mass-transfer effects with the high temperature sulphide ion – sulphur electrode. – Electrochim. Acta, 1970, vol. 15, pp. 1285-1292.
84. R.D. Armstrong, T. Dickinson, R. Whitfield. Polarisation at the β -aluminate – sodium sulphide interface. – Electrochim. Acta, 1971, vol. 32, N 2, pp. 317-318.
85. K.D. South, J.L. Sudworth, I.G. Gibson. Electrode Process in Sodium Polysulphide Melts. – J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, N 5, pp. 554-558.
86. J.L. Sudworth, A.R. Tilley, K.D. South. Polarization losses in sodium / sulphur cells. Fast Ion Transp. Solids, 1973, pp. 581-590.
87. R.D. Armstrong, T. Dickinson, M. Reid. Rotating Disk studies of the iron–sodium polysulphide interphase. – Electrochim. Acta, 1976, vol. 21, pp. 1143-1148.

88. R.D.Armstrong, M.Reid. The effect of elektrode orientation upon the anodic behaviour of the vitreous carbon – sodium polysulphide inerphase at 350 °C. – *Electrochim. Acta*, 1976, vol. 21, pp. 1105-1106.
89. M.P.J.Brennan. The anodic evolution of sulphur from sodium polysulphide melts I. Voltammetric measurements on planar carbon electrodes. – *Electrochim. Acta*, vol. 22, pp. 279-283.
90. R.D.Armstrong, M.Reid. The effect of electrode orientation upon the anodic behaviour of the carbon – sodium polysulphide interphase at 350 °C: A study using thin layer cell techniques. – *Electrochim. Acta*, 1977, vol. 22, pp. 1329-1332.
91. M.P.J.Brennan. The anodic evolution of sulphur from sodium polysulphide melts II. Microscopic studies with thin layer cells. – *Electrochim. Acta*, 1977, vol. 22, pp. 603-614.
92. T.Dickinson. Polarization phenomena in the sodium – sulphur cell. – Abstract of the 28th ISE Meeting, Varna, 1977.
93. R. Knoedler. Rotating Electrode Measurements in the Molten Sulfur–Sodium polysulfide System at 330 °C. – *J.Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, N 6, pp. 1419-1424.
94. T.Yoshida, K.Nakajima. Behavior od S_x^{2-} Species in Molten Sodium Polysulfide. – *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, N1, pp. 1-6.
95. B.Cleaver, S.M.Upton. Properties of fused polysulphides – VIII. Sulphur activity and polysulphide chain-length distribution in molten lithium and sodium polysulphides and their mixtures. – *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, N 3/4, pp. 679-687.
96. L.Kavan, P.Novak, F.P.Dousek. Electrochemistry od sulphur adsorbed on carbon. – *Electrochim. Acta*, 1988, vol. 33, N 11, pp. 1605-1612.
97. G.Torraca. *Porous Building Materials*. Third. Edit.– Rome: ICCROH, 1988, p.149.
98. R.Wihr. *Restaurierung von Steindenkmälern*. – München, Verlag Callwey, 1980, S. 232.

99. G.Steenken. Über die Zerstörung und Konservierung von Baudenkmalern aus Naturstein. – Arbeitsblätter für Restauratoren, 1969, Hf. 1, S. 9-12.
100. A.Wolf. Arten der Gesteinsverwitterung an Kölner Dom. – Arbeitsblätter für Restauratoren, 1975, Hf. 1, S. 52-63.
101. I.Vītiņa, O.Baumanis, E.Lagzdīņš, S.Ingunė, I.Grosvalds, L.Krāģe. Dabiskā akmens pieminekļu korozijas un konservācija Latvijā. – Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1994, N 3, 367-374. lpp.
102. H.Weber. Aufsteigende Mauerfeuchtigkeit, Ursache, Wirkung und Gegenmaßnahme. – Arbeitsblätter für Restauratoren, 1978, Hf. 2, S. 107-117.
103. I.Schub. Klima am Stein – Ein Beitrag zu den Verwitterungsprozessen am Naturstein. – Arbeitsblätter für Restauratoren, 1986, Hf. 2, S. 184-191.
104. S.M.Jaynes, R.H.Coone. Stone Weathering in Southeast England. – Atmospheric Environment, 1987, vol. 21, N 7, pp. 1601-1622.
105. H.Bar-Hillel. The Case of the Deteriorating Historic Buildings. – Building Technology, 1985, vol. 248, N 5, pp. 60-61.
106. E.How. Investigations of weathering crusts on Salisbury Stone Monuments. – Studies in Conservation, 1978, vol. 23, pp. 118-126.
107. P.Ld.Gauri, A.N.Chowdhuri, N.P. Kulshreshtha, A.R.Punuru. The Sulfatation of marble and the treatment of gypsum crusts. – Studies in Conservation, 1989, vol. 34, N 4, pp. 201-206.
108. A.Piterāns, Dz. Fišere, L.Vulfa. Bioloģiskais apaugums uz šūnākmens pieminekļiem un tā likvidēšanas iespējas. – LZA Vēstis, B5 (538), 1992, 71-74.lpp.
109. P.A.Baedecker, M.Reddy, K.Reimann, C.A.Sciammarella. Effects of acid deposition on the erosion of carbonate stone – experimental results from the U.S. national acid precipitation assessment programm (NAPAP). – Atmospheric Environment, 1992, vol. 26B, N 2, pp. 147-158.
110. F.W.Gipfert. Atmospheric damage to calcereous stones: comparison and reconcilisation of recent experimental proceedings. – Atmospheric Environment, 1989, vol. 23, N 1, pp. 415-429.

- 111.P.A.Baedecker, M.M.Reddy. The Erosion of Carbonate Stone by Acid Rain. Laboratory and Field Investigations. – Journal of Chemical Education, 1993, vol. 10, N 2, pp. 104-108.
- 112.I.Schub. Klima wechsel im porösen Gesteinen. – Arbeitsblätter für Restauratoren, 1988, Hf. 2, S. 192-202.
- 113.P.Gruber, B.Sternad. The detection and identification of gypsum alteration products in stone by means of ultraviolet fluorescence microscopy. – Studies in Conservations, 1981, vol. 26, pp. 161-162.
- 114.D.Camuffo, M.DelMonte, C.Sabbioni. Origin and Growth Mechanisms of the Sulphated crusts on Urban Limestone. – Water, Air and Soil Pollution, 1983, vol. 19, pp. 351-359.
- 115.A.Actiņš, A.Spricis, A.Indāne. Putekļu nosēdumi Rīgā. Starptautiskā konference EcoBalt '97, Rīga, RTU, 1997, 17. lpp.
- 116.J. Šramek. Determination of the source of surface deterioration on tombstones at the old Iewish Cemetry in Prague. – Studies in Conservations, 1980, vol. 25, pp. 47-52.
- 117.A.Nord., T.Ericsson. Chemical analysis of thin black layer on Building Stones. – Studies in Conservations, 1993, vol. 38, N 1, pp. 25-35.
- 118.Th. Skoulikidis, D.Charlambons. Mechanism of Sulphation by Atmospheric SO₂ of the Limestones and Marbls of the Ancient Monuments and Statues I. Hypothesis concerning the rate determining step in the process of sulphation and its experimental confirmation. – British Corrosion Journal, 1981, vol. 16, N 2, pp. 70-77.
- 119.Th. Skoulikidis, P.Papakonstantinon-Ziotis. Mechanism of Sulphation by Atmospheric SO₂ of limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues – I. Observation in situ (Acropolis) and laboratory measurements. – British Corrosion Journal, 1981, vol. 16, N 2, pp. 63-69.
- 120.Th. Skonlinidis, D.Charalambons, P. P.Papakonstantinon-Ziotis. Mechanism of Sulphation by Atmospheric SO₂ of the Limestone and Marbls of the Ancient

- Monuments and Statues –II. Further proof of the validity of the galvanic cell mode. – British Corrosion Journal, 1983, vol. 18, N 4, pp. 200-202.
- 121.Th. Skoulikidis, N.Beloyannis. Inversion of marble sulfation – reconversion of gypsum films into calcite on the surfaces of monuments and statues. – Studies in Conservation, 1984, vol. 29, pp. 197-204.
- 122.C. Price, K.Does, G.White. A further appraisal of the lime technique for limestone consolidation, using a radioactive tracer. – Studies in Conservation, 1988, vol. 33, pp. 178-186.
- 123.K.Zebunder, A.Arnold. Stone damage due to formate salts. – Studies in Conservation, 1984, vol. 29, pp. 32-34.
- 124.R.Wihv. Die Entsalzung von Steindenkmäler im Treien. – Arbeitsblätter für Restauratoren, 1988, Hf.2, S. 203-205.
- 125.A.Arnold. Determination of mineral salts from monuments. – Studies in Conservation, 1984, vol. 29, pp. 129-138.
- 126.A.A.Канцельсон, Г.С.Кринчика. Физика твердого тела. Структура твердого тела и магнитные явления. М., МГУ, 1982, 304 с.
- 127.W.H.Bragg. X-rays and Crystal Structure. – Philosophical Transactions of the Royal Societi of London. Series A, 1915, vol. 215, pp. 252-274.
- 128.F.Lippmann. Sedimentary Carbonate Minerals. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1972, 229 p.
- 129.R.I.Reeder. Carbonates: Mineralogie and Chemistry. Reviews un Mineralogie. 1983, vol. 11, pp. 1-395.
- 130.Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С, Здановская А.Х. Исследование восстановления двуокиси марганца в щелочном растворе потенциостатическим и потенциодинамическим методами.–Электрохимия, 1976, т.12, N 11, с. 1761-1763.
- 131.Ацтиньш А.Я., Дзелме Ю.Р., Калнинь А.Я., Слайдинь Г.Я. Исследование диффузии протонов в окислах марганца и никеля.– Тр. Межвузовской конференции молодых ученых по химии и физике твердого тела. Депонировано в ВИНТИ, 1976, N 3479-75. Деп.

132. Г. Карлслю, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. – М., Наука, 1964, 292 с.
133. В. С. Багоцкий, В. Ю. Филиновский, Н. А. Шумилова. Исследование кинетики отдельных стадий восстановления кислорода I. Вывод основных уравнений. – Электрохимия, 1968, т. 4, вып. 10, с. 1247-1256.
134. А. Н. Бусев, Л. Н. Симонов. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975, с. 270.
135. Latvijas PSR Valsts Kultūras ministrijas Restaurācijas institūts. Būvmateriālu ķīmiskās analīzes. – Rīga, 1950, 102 lpp.
136. I. Eiduss, M. Kalniņš. Latvijas PSR derīgie izrakteņi un to izmantošana. – Rīga, LVI, 1961, 431 lpp.