

УДК 544.65 : 544.4 : 661

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2007 Т.С. Лукашук, В. И. Ларин

Исследовано поведение алюминия и его сплава Д-16 при анодной поляризации в водных и водно-этанольных растворах хлорида натрия. Показаны преимущества использования сплава в водно-спиртовых растворах NaCl по сравнению с алюминием с точки зрения возможного их использования в химических источниках тока.

Алюминиевые сплавы являются перспективным анодным материалом химических источников тока. В ряде работ [1-5] их пробовали применять вместо цинка как в элементах с соевым, так и со щелочным электролитом. Однако данные разработки не нашли широкого применения из-за высокой скорости коррозии алюминия при хранении элементов. Кроме того, алюминий в водных растворах пассивируется, что приводит к существенному сдвигу потенциалов в положительную сторону. При работе химических источников тока такое явление является нежелательным, так как материал должен быть активным во время работы элемента, окисляться при возможно более отрицательном потенциале.

Известно, что для понижения скорости коррозии металлов применяются ингибиторы, но использование их в источниках тока связано с рядом трудностей: ингибиторы не должны полностью пассивировать анод и существенно не смещать значение потенциала в положительную сторону; они не должны терять эффективность при работе элемента и не реагировать с материалом катода. В предыдущих наших работах [6-8], было показано, что электрохимические свойства алюминия и его сплавов можно изменять прибавлением к раствору электролита органических растворителей. Применение водно-органических растворов электролитов позволяет не только изменять скорость коррозии электрода без тока, но и скорость его растворения при анодной поляризации. Понижение скорости последнего процесса позволяет повысить эффективность использования анодного материала химических источников тока.

Целью настоящей работы является сопоставление электрохимического поведения алюминия и его сплава Д-16 в водных и водно-органических растворах солей с точки зрения возможного их использования в химических источниках тока.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8В, в качестве регистрирующего прибора для автоматической записи кривых служил самопишущий 2-х координатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлосеребряный электрод. Потенциалы электрода пересчитывались относительно нормального водородного электрода. Рабочие электроды изготавливались из алюминия марки А-00 (99,7% Al) и сплава Д-16. Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5 моль/л растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе HNO₃ с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции. Скорость выделения водорода определяли волюмометрически.

Для получения полной анодной кривой был применен метод предварительной активации [9], благодаря которому получены поляризационные кривые (рис. 1), характерные для пассивирующегося металла, с областями активного растворения, активно-пассивного, пассивного и транспассивного состояния. Как видно из полученных данных, для электролитов, не содержащих в своем составе добавок спирта, предельный ток, связанный с пассивацией электрода, наблюдается при потенциале $E = -1.48$ В и составляет величину 2500 А/м^2 (см. рис. 1, кривая 1). Добавление 10 % этанола приводит к снижению предельного тока до $j_{\text{пр}} = 1520 \text{ А/м}^2$, наблюдаемого при потенциале $E = -1.5$ В. В растворах хлорида натрия, содержащих 30 % и 50 % C₂H₅OH, значения предельного тока еще более снижаются (соответственно до 1100 А/м^2 и 700 А/м^2), при этом потенциал максимума тока смещается в область положительных значений на 0.1 В и 0.2 В соответственно (см. рис. 1, кривые 3 и 4). Однако при концентрации спирта более 50 % пассивация наступает при более отрицательном потенциале ($E = -1.58$ В), а ток пассива-

ции возрастает до 1350 A/m^2 (см. рис. 1, кривая 5). Как видно из рис. 1 ток полной пассивации имеет минимальные значения при 10 %-ном содержании спирта ($j_{\text{п.п.}} = 150 \text{ A/m}^2$), с увеличением концентрации этанола ток полной пассивации возрастает. Таким образом, можно сделать предположение, что растворение алюминия и его пассивация в водно-спиртовых растворах представляют из себя сложные процессы, в которых участвуют молекулы обоих компонентов раствора. Основное влияние на кинетику растворения оказывают процессы взаимодействия между молекулами смешанных водно-спиртовых растворителей. В растворах, не содержащих спирта, на поверхности алюминиевого электрода адсорбируются OH^- - группы воды, что приводит к изменению структуры поверхностного слоя и образованию гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, вызывающего пассивацию электрода. В чистом этиловом спирте пассивация связана с образованием солей алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ и $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ [9]. При 50 % концентрации спирта в воде скорость растворения уменьшается в результате конкурирующей адсорбции спирта и воды на поверхности алюминиевого электрода, при этом образуется лишь незначительное количество ацетата алюминия. Таким образом, в растворах, содержащих до 50 % спирта вода выступает в роли пассиватора, а спирт – активатора, а в растворах, содержащих более 50 % спирта наоборот. При введении ингибитора Na_2CrO_4 на поляризационной кривой пропадают области активного и активно-пассивного состояния, а ток растворения в пассивном состоянии снижается (рис. 1, кривая 6). Такой ход кривой можно объяснить тем, что на поверхности электрода образуется адсорбционная пленка ингибитора, которая препятствует внедрению молекул спирта в поверхностный слой. Продукты, характерные для коррозии алюминия в спирте, не образуются, поэтому структура поверхностного слоя не изменяется.

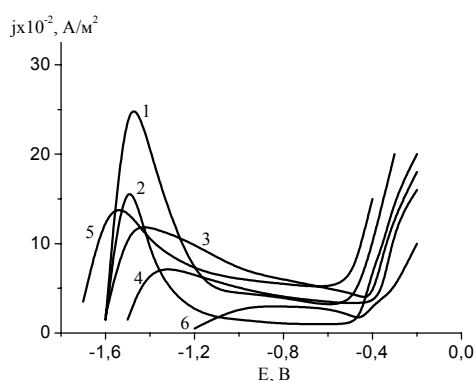


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые анодной поляризации алюминиевого сплава Д-16 в 0,5 моль/л растворе NaCl с добавлением этилового спирта (об. %): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 80; 6 – 80 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,05 (моль/л) Na_2CrO_4 . Скорость наложения потенциала $v = 5 \text{ мВ/с}$.

поляризуемость катодной реакции на сплаве, обусловленная наличием примесей – металлов с высоким водородным перенапряжением, что приводит как к снижению скорости химического растворения сплава Д-16 в этанольных растворах, так и к уменьшению ОДЭ по сравнению с алюминием марки А-00.

Нами исследовалась зависимость ОДЭ от концентрации хлорид-ионов (рис. 2). ОДЭ на алюминии не зависит от концентрации NaCl как в водных, так и в этанольных средах (рис. 2, кривые 1, 2). Напротив, на сплаве Д-16 наблюдается изменение ОДЭ с увеличением концентрации хлорида натрия. Это связано с наличием в составе сплава Д-16 присадок меди (до 4,9 %), которые приводят к его более низкой коррозионной стойкости. В присутствии ионов Cl^- скорость коррозии сплава возрастает. Этим объясняется рост ОДЭ с увеличением концентрации хлорида натрия сплава Д-16 в водных растворах (рис. 2, кривая 3) и снижение его в водно-этанольных растворах (рис. 2, кривая 4), где этанол является ингибитором коррозии.

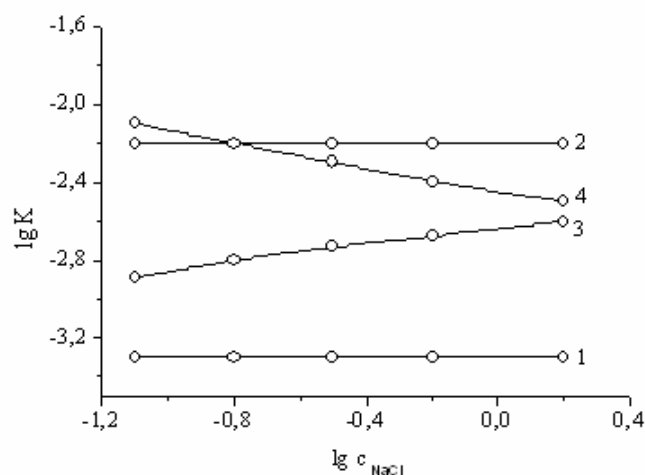
В отсутствие анодной поляризации скорость выделения водорода на сплаве Д-16 в водных растворах NaCl выше, чем на алюминии А-00 (табл. 1).

В условиях наложения анодной поляризации в водных и водно-спиртовых хлоридсодержащих растворах алюминий и его сплавы проявляют отрицательный дифференциальный эффект (ОДЭ). При этом в водных растворах хлорида натрия ОДЭ на сплаве Д-16 выше, чем на алюминии А-00, что может быть связано с активацией поверхности сплава из-за наличия в нем примесей и меньшей поляризуемостью катодной и анодной реакций. В этанольных растворах скорость выделения водорода на сплаве Д-16 ниже, чем на чистом Al почти в 2 раза.

Скорость ОДЭ для сплава Д-16 увеличивается при переходе от водных растворов к этанольным, но в значительно меньшей степени, чем для чистого алюминия (табл. 1). Это можно связать с тем, что при переходе от воды к этанолу возрастает

Таблица 1. Скорость выделения водорода при растворении алюминия и его сплавов без тока и при анодной поляризации

Электрод	Электролит	Плотность тока, j , А/м ²	Скорость выделения водорода, см ³ /мин·см ²
А-00	2 моль/л NaCl	0	0
А-00	2 моль/л NaCl	50	0.009
А-00	2 моль/л NaCl	200	0.020
А-00	2 моль/л NaCl	300	0.048
А-00	2 моль/л NaCl + 60 об. %	0	0
А-00	2 моль/л NaCl + 60 об. %	50	0.068
А-00	2 моль/л NaCl + 60 об. %	200	0.155
А-00	2 моль/л NaCl + 60 об. %	300	0.384
Д-16	2 моль/л NaCl	0	0.050
Д-16	2 моль/л NaCl	50	0.012
Д-16	2 моль/л NaCl	200	0.035
Д-16	2 моль/л NaCl	300	0.048
Д-16	2 моль/л NaCl + 60 об. %	0	0
Д-16	2 моль/л NaCl + 60 об. %	50	0.032
Д-16	2 моль/л NaCl + 60 об. %	200	0.084
Д-16	2 моль/л NaCl + 60 об. %	300	0.096


Рис.2. Логарифмическая зависимость коэффициента скорости выделения водорода (K) на алюминии А-00 (1, 2) и сплаве Д-16 (3, 4) от концентрации хлорида натрия в водных (1, 3) и водно-этанольных (2, 4) растворах.

Таким образом, отрицательный потенциал сплава Д-16 в водно-этанольных растворах NaCl, незначительный сдвиг потенциала при анодной поляризации, а также снижение отрицательного дифференциального эффекта по сравнению с алюминием А-00 и уменьшение его величины с повышением концентрации соли указывают на существенные преимущества этого сплава как анодного материала по сравнению с алюминием А-00.

Литература

1. Коровин Н., Клейменов Б. Воздушно-алюминиевые источники тока // Информост. – 2002. – № 6 (24). – С. 13-17.
2. Cooper J.F., Kraftic K.A., McKinley B.J. Current status of the development of the refuelable aluminium-air battery // 18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Orlando. 1983. – New York. – 1983. – V.4. – P.1628-1634.
3. Tajima S. Aluminium and manganese as anodes for dry and reserve batteries // Journal of Power Sources. – 1984. – V.11, № 1-2. – P.155-161.

4. Littauer E.L., Hollandsworth R.P., Levy D.J. Rapidly-refuelable aluminium-air battery // Гласник хем. друштва. Београд. – 1983. – V.48, Suppl. – S.259-270.
5. Козловский А.М., Лапина Н.А., Терский В.М. Поведение алюминиевого анода в щелочном электролите с ингибирующими компонентами // Изв. вузов. Химия и химич. технология. – 1985. – Т.28, вып.3. – С.115-116.
6. Лукашук Т. С., Ларин В. И., Бакуменко О. М., Пшеничная С. В. Кинетика ионизации алюминия в растворах NaOH с различными добавками // Вісник Харківського національного ун-ту. Серія “Хімія”. – 2005. - № 648. – Вип. 12(35). – С. 174-177.
7. Лукашук Т.С., Гужва А.А. Анодное поведение алюминиевых сплавов в водных и водно-спиртовых растворах сильных оснований // Вісник Харківського національного ун-ту. Серія “Хімія”. – 2005. - № 648. – Вип. 12(35). – С. 384-388.
8. Лукашук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М. Использование системы $H_2O-NaOH-R(OH)_n$ в качестве электролита для химических источников тока с алюминиевым анодом // Вісник Харківськ. ун-ту, хімія. – 2006. - № 731. - Вип. - С. 238 – 241.
9. Персианцева В. П., Розенфельд И. Л., Зорина В. Е., Еникеев Э. Х., Чураева М. И. Коррозия алюминия, меди и стали в водных растворах этилового спирта // Защита металлов. – 1979. – Т. XV. - № 3. – С. 309 – 313.

Поступила в редакцию 17 октября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). T. S. Lukaschuk, V. I. Larin. Electrochemical Behaviour of Aluminium and its Alloys in Aqueous and Water-Ethanol Solutions of Sodium Chloride.

Electrochemical behaviour of aluminium and its alloy D – 16 is studied at anodic polarization in aqueous and aqueous – ethanol NaCl solutions. Advantages of alloys in comparison with aluminium in water – ethanol solutions of NaCl are shown from the viewpoint of their applications in storage batteries.