

УДК 544.65:544.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ $H_2O-NaOH-R(OH)_n$ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМ АНОДОМ

©2006 Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, О. М. Бакуменко

Исследовано влияние состава электролита на степень ингибирования алюминия в щелочных растворах. Изучено влияние состава электролита и плотности тока на выход по току анодного растворения алюминиевого электрода в водно-спиртовых растворах NaOH. Определены токи коррозии алюминиевого анода в исследуемых растворах. На основании проведенных исследований определены оптимальные концентрации гидроксида натрия, этиленгликоля и глицерина, при которых возможно использовать высокие энергетические возможности алюминия как анодного материала в химических источниках тока.

Интерес изучения процессов электрохимического растворения алюминия вызван перспективой использования системы активный металл – щелочная среда в химических источниках тока (ХИТ). Примером могут служить воздушно-алюминиевые источники тока, которые обладают высокими теоретическими и практически реализуемыми энергетическими параметрами. Однако наличие отрицательного дифференц-эффекта, приводящего к значительным массовым потерям металла, и большая разница между стационарным и равновесным значениями потенциала электрода не позволяют в полной мере реализовать высокие энергетические возможности алюминиевого анода, несмотря на то, что исследования в данной области ведутся уже давно [1, 2]. Значительная роль в исследованиях по созданию ХИТ с алюминиевым анодом отводится разработке коррозионно-ингибирующих электролитов, обеспечивающих удовлетворительные электрохимические характеристики алюминиевого анода и минимальное выделение водорода в процессе электродных реакций. В основном в качестве электролитов для алюминиевых воздушных источников тока используются растворы гидроксида калия с добавками, содержащими карбоновые кислоты и соли щелочно-земельных металлов [3, 4]. Однако, торможение реакции в большинстве предлагаемых коррозионно-ингибирующих растворов происходит за счет образования на поверхности металла защитных пленок различного состава, что приводит к нежелательному смещению потенциала электрода в сторону положительных значений. Поиску эффективных добавок, ингибирующих коррозию алюминия в щелочных средах посвящены работы [5-7]. Ранее нами [8, 9] было показано, что в водно-спиртовых растворах щелочи скорость коррозии алюминиевых сплавов уменьшается, при этом потенциал алюминия находится в отрицательной области.

Данная работа посвящена изучению электрохимического поведения алюминия в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах гидроксида натрия с целью разработки эффективного электролита для химических источников тока.

Исследования проводили на цилиндрическом электроде, рабочей являлась боковая поверхность цилиндра. Образцы изготавливали из чистого алюминия (99.99). Количество алюминия, перешедшего в раствор, определяли спектрофотометрически с алюминоном [10] на спектрофотометре СФ-46. Запись хронопотенциограмм производили с помощью потенциостата ПИ-50-1 и самопишущего электронного потенциометра ПДА-1. В качестве электрода сравнения применяли оксидно-ртутный электрод. В качестве катода использовался плоский медный электрод, расположенный коаксиально рабочему электроду. Значения измеренного потенциала пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Поскольку в щелочных электролитах основной проблемой является высокая скорость коррозии, целесообразно провести сравнительную оценку коррозионной устойчивости алюминия в изучаемых средах. С этой целью была рассчитана степень ингибирования для разных составов растворителя:

$$z = \frac{K_m^0 - K_m^i}{K_m^0} \cdot 100 \%,$$

где K_m^0 – массовый показатель скорости растворения алюминия в водном растворе NaOH; K_m^i – массовый показатель скорости растворения алюминия в водно-спиртовом растворе NaOH.

Результаты сравнительной оценки коррозионной устойчивости алюминия в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах NaOH представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние состава раствора на степень ингибирования алюминия

Состав раствора Об. доля, спирта, %	водно-этиленгликолевые рас- творы		водно-глицериновые раство- ры	
	0,73	1,5	0,73	1,5
10	45,5	28,6	33,3	18,4
20	66,7	53,1	60,6	55,1
40	87,9	79,6	87,9	87,8
60	97,0	93,9	97,0	95,9
70	–	98,0	–	98,0

Как видно из таблицы 1, наибольшая степень ингибирования (более 90 %) достигается в растворах NaOH с объемной долей этиленгликоля или глицерина в составе растворителя 60 % и более. Эти растворы были выбраны для дальнейшего изучения электрохимических характеристик алюминиевого анода.

На рис. 1 приведены зависимости изменения потенциала алюминиевого электрода во времени в изучаемых растворах. Во всех исследуемых растворах гидроксида натрия потенциал алюминиевого электрода положительнее значения равновесного потенциала алюминия в щелочной среде $E_0 = -2,35$ В [11]. В растворе NaOH без добавок (см. рис.1, кривая 1) потенциал алюминия сдвигается со временем в более положительную область, что, по нашему мнению, связано с образованием на поверхности электрода интерметаллических соединений алюминия со щелочными металлами. Потенциал алюминиевого электрода в растворах гидроксида натрия, содержащих 60 об. % этиленгликоля или глицерина, сдвигается, напротив, в область более отрицательных значений (см. рис. 1, кривые 2, 3). Такой ход кривых объясняется постепенным растворением поверхностной оксидной пленки, что приводит к увеличению ее проницаемости.

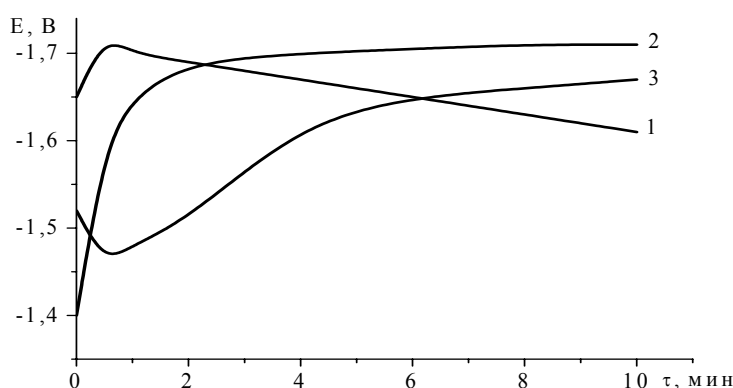


Рис. 1. Изменение потенциала алюминиевого электрода во времени в растворах различного состава: 1 – 0,73 моль/л NaOH; 2 – 0,73 моль/л NaOH + 60 об. % этиленгликоля; 3 – 0,73 моль/л NaOH + 60 об. % глицерина.

Эффективность электрохимического растворения алюминия в исследуемых растворах оценивали в соответствии с выходом по току (ВТ), который рассчитывали по формуле:

$$BT = \frac{\Delta m}{q \cdot j_a \cdot \tau \cdot S_a},$$

где q – электрохимический эквивалент алюминия ($г \cdot A^{-1} \cdot ч^{-1}$); j_a – анодная плотность тока (A/cm^2); τ – продолжительность процесса (ч); S_a – площадь рабочей поверхности анода (cm^2); Δm – убыль массы анода (г).

Полученные значения ВТ при растворении алюминия в гальваностатических условиях приведены в таблице 2.

Растворение алюминия в соответствии с законом Фарадея в растворах, содержащих этиленгликоль, происходит при плотностях тока $j_a = 10 A/m^2$ в 0,73 моль/л растворе NaOH и $j_a = 25 A/m^2$ в 1,5 моль/л растворе NaOH. В растворах, содержащих глицерин, значение ВТ = 100 % (0,73 моль/л NaOH) можно достичь при j_a более 5 и менее $10 A/m^2$.

Таблица 2. Влияние состава электролита и плотности тока на выход по току анодного растворения алюминиевого электрода в водно-спиртовых растворах NaOH

Состав раствора			Плотность тока j_a , A/m^2	ВТ, %
NaOH, моль/л	этиленгликоль, об. доля, %	глицерин, об. доля, %		
0,73	60	—	50	68
0,73	60	—	25	41
0,73	60	—	10	100
1,5	70	—	50	60
1,5	70	—	25	106
1,5	70	—	10	110
0,73	—	60	25	57
0,73	—	60	10	75
0,73	—	60	5	113
1,5	—	70	10	40
1,5	—	70	5	105

При более низких плотностях тока ($j_a = 10 A/m^2$ для 1,5 моль/л раствора NaOH, содержащего 70 % этиленгликоля; $j_a = 5 A/m^2$ для водно-глицериновых растворов NaOH) рассчитанное значение выхода по току составляет более 100%, что связано с химическим растворением алюминия.

При более высоких плотностях тока ($j_a = 50 A/m^2$ для водно-этиленгликолевых растворов NaOH и $j_a = 10 A/m^2$ для водно-глицериновых растворов NaOH) выход по току меньше 100 %. Вероятно, что в данных условиях протекающий через систему ток расходуется на увеличение толщины поверхностных оксидных слоёв, следовательно, для данных условий алюминий нецелесообразно использовать как анодный материал для ХИТ. Доля реакции электрохимического растворения алюминия при этом уменьшается.

На рис. 2 представлены потенциодинамические катодные и анодные поляризационные кривые в растворах NaOH, содержащих 60 об. % многоатомного спирта. Добавление этиленгликоля и глицерина в растворитель снижает скорость катодного процесса. При этом стационарный потенциал алюминия сдвигается в отрицательную сторону. Ток химического растворения при этом снижается более чем в 50 раз: ток коррозии алюминиевого анода в 0,73 моль/л растворе гидроксида натрия составляет $101,8 A/m^2$, а в электролитах с добавками этиленгликоля и глицерина он снижается до 2,1 и $1,5 A/m^2$ соответственно.

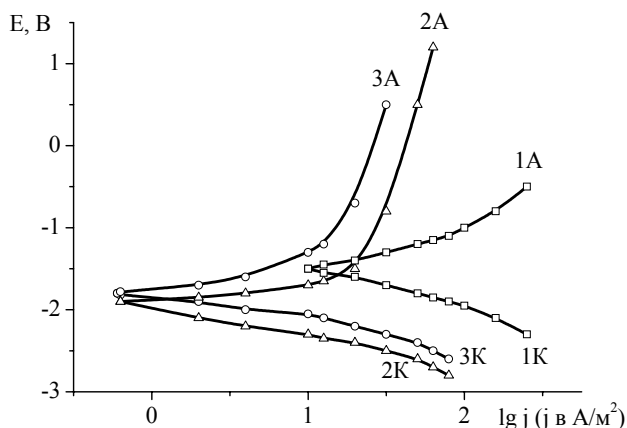


Рис. 2. Потенциодинамические анодные (1А; 2А; 3А) и катодные (1К; 2К; 3К) поляризационные кривые Al-электрода в водно-спиртовом растворе NaOH. Состав раствора : $c_{\text{NaOH}} = 0,73$ моль/л; об. доля спирта : 1 – 0; 2 – 60 % этиленгликоля; 3 – 60 % глицерина.

Таким образом, применение щелочных электролитов с добавками этиленгликоля и глицерина позволяет использовать высокие энергетические возможности алюминия как анодного материала в химических источниках тока. При этом оптимальными следует считать: состав электролита - 0,73 моль/л NaOH + 60 об. % этиленгликоля; плотность тока $j_a = 10 \text{ A/m}^2$.

Литература

1. Кузьмина А.В., Кузьмин Л.Л. Поведение алюминиевого анода в гальванических элементах со щелочным электролитом // Журн. прикл. химии. – 1963. – Т.36, вып.2. – С.356-362.
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. 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.
4. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л.И. Влияние строения карбоновых кислот на ингибирование коррозии алюминия в щелочных растворах // Укр. хим. журнал. – 1982. – Т.48, № 8. – С.830-832.
5. Михайловский Ю.Н., Попова В.М. Ингибирование коррозии алюминия в щелочных растворах кислородсодержащими окислителями // Защита мет. – 1984. – Т.20, № 2. – С.204-212.
6. Романенков А.А., Грызлов В.Н., Сотникова З.Д. Особенности растворения алюминия в растворе калиевой щёлочи с добавками ионов свинца в электролит // Электрохимия. – 1988. – Т.24, вып.12. – С.1689-1691.
7. Ларин В.И., Бакуменко О.М. Ингибирующее действие органических и неорганических реагентов на растворения алюминия и его сплавов в щелочных растворах // Укр. хим. журнал – 1998. – Т.64. - №2. – С. 102-111.
8. Лукашук Т., Бакуменко О., Ларин В. Кінетика розчинення алюмінію у водно-спиртових розчинах гідроксидів // Збірн. наук. праць: Дев'ята наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2003", Львів: Видавн. центр нац. ун-ту ім. І.Франка, 2003. – С.40.
9. Ларин В.И., Лукашук Т.С., Бакуменко О.М. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в щелочных водно-органических средах // Журн. "Фізико-хімічна механіка матеріалів". – Львів. – 2002. – №3, т.1. – С.138-142.

10. Молот Л.А. Аналитическая химия алюминия. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1971. – 135 с.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М. «Химия». – 1989. – 446с.

Поступила в редакцию 29 июня 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). Т. Lukaschuk, V. Larin, O. Bakumenko. System $H_2O-NaOH-R(OH)_n$ as an electrolyte for a chemical current sources with aluminium anode.

The influence of the electrolyte composition on inhibition degree of aluminium in alkaline solutions is investigated. The influence of the electrolyte composition and current density on current efficiency of aluminium electrode in water-alcohol solutions NaOH is examined. The currents of corrosion of the aluminium anode in studied solutions are determined. The optimum concentrations of sodium hydroxide, ethylenglycole and glycerine are determined which enables the use of high power properties of aluminium as the anodic material in chemical sources of a current.