

УДК 541.135

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОРТО-КСИЛОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ АЛЮМИНИРОВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ СЛЕДОВ ВОДЫ НА ЭТИ ПРОЦЕССЫ**С.П. Шавкунов, В.Е. Чернышев**

Пермский государственный университет. 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

E-mail: Shavkunov@psu.ru, Chernyshev@mail.ru

Представлены результаты катодного восстановления алюминия из неводных электролитов на основе бромистого алюминия в о-ксилоле, предложены методики оценки влияния следовых количеств воды на процессы катодного восстановления алюминия при комнатной температуре.

Ключевые слова: электроосаждение металлов, алкилбензолные электролиты алюминирования, потенциометрические методы исследования электрохимических систем

Введение

Алюминий как конструкционный материал, способный эффективно противостоять коррозии, широко применяется в различных изделиях. Высокая коррозионная устойчивость Al обусловлена наличием на его поверхности прочной химически устойчивой оксидной пленки, которая образуется в кислородсодержащих средах при окислении металла и предохраняет его от разрушения. Особое внимание исследователей уделялось возможности гальванического осаждения Al с целью создания защитных покрытий. Эти покрытия по своей коррозионной стойкости сравнимы с Cd-покрытием и превосходят Zn-покрытие. Нанесение алюминия на поверхности стальных изделий привлекательно также тем, что кроме повышения коррозионной устойчивости эта операция существенно повышает жаростойкость изделия.

Перспективными электролитами алюминирования являются алкилбензолные растворы бромида алюминия. Эти электролиты способны работать в условиях ограниченного контакта с влажной атмосферой при комнатной температуре в течении длительного периода времени. Внедрение гальванического алюминирования в серийное производство сдерживается сложностью технологического процесса, а также химическими особенностями самого электролита. Следует отметить, что структура покрытий может существенно отличаться для различных партий изделий, полученных при

одних и тех же режимах электролиза, но в разные промежутки времени, что недопустимо в условиях массового производства. Эти проблемы обусловлены свойствами алкилбензолных электролитов к изменению химического состава во времени с момента приготовления.

Электролиты, представляющие собой растворы бромида алюминия в алкилбензолах, являются каталитически активными реакционными системами. В органической химии эти системы хорошо известны и используются для алкилирования ароматических соединений (реакции Фриделя--Крафтса). При исследовании электрохимических процессов эти системы с высокой концентрацией $AlBr_3$ применяются для восстановления металла. Отсутствие надежной кинетической теории электрохимических превращений в алкилбензолных электролитах препятствует широкому применению электролитов для гальванического производства.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований кинетики восстановления -- растворения алюминия из неводных электролитов на основе системы алкилбензол- $AlBr_3$ [1].

Методика эксперимента

Ксилольный электролит алюминирования готовили, используя орто-ксилол «х.ч.» и безводный бромид алюминия «ч.д.а.». Ксилол сушили металлическим калием в течении 2-х суток и перегоняли при температуре кипения. Концентрацию $AlBr_3$ в растворе ксилола

поддерживали на уровне 51 мас.%, при этих условиях готовый раствор имел темно-коричневую цвет и представлял гомогенную систему. При проведении исследований применяли герметичную стеклянную ячейку с фторопластовой крышкой, объемом раствора составлял 30 мл. В крышку ячейки были впрессованы держатели для электродов. Рабочим электродом служила Pt-проволока с видимой поверхностью $0,23 \text{ см}^2$, впаянная в стеклянную трубку. Поверхность рабочего электрода перед измерениями травили в 1М КОН и далее в концентрированной азотной кислоте, после чего промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили. Вспомогательным электродом служила Pt-проволока в виде спирали с рабочей поверхностью $1,21 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил бромидсеребряный электрод, изготовленный и проверенный по методике, представленной в работе [2]. Экспериментальные данные поляризационных измерений приведены в работе относительного этого электрода сравнения. Для измерения электрической проводимости раствора в крышку ячейки был впрессован фторопластовый держатель с платиновыми электродами, постоянная сосуда для этих электродов составила $0,85 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводили при комнатной температуре. В каждой серии измерений

ячейку герметично собирали и до конца эксперимента не вскрывали (несколько суток). При изучении влияния концентрации воды на свойства электролита, ее вводили в ячейку микрошприцом при прокалывании резиновой вставки при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Потенциодинамические измерения проводили с помощью универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований «Solartron-1280С». При регистрации циклических вольт-амперных кривых, скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с . Время (τ) жизни электролита, с момента приготовления раствора регистрировали в секундах.

Результаты и их обсуждение

Поляризацию Pt-электрода при снятии ЦВА в исследуемом электролите проводили из анодной области потенциалов от $1,50 \text{ В}$, в катодную область до $-0,80 \text{ В}$ (прямой ход измерений, рис. 1). Выбранное направление поляризации позволяет проводить измерения, когда поверхность Pt-электрода хорошо воспроизводится. Измерения ЦВА через определенные промежутки времени жизни электролита проводили по единой методике, при этом наблюдали изменение общего вида ЦВА.

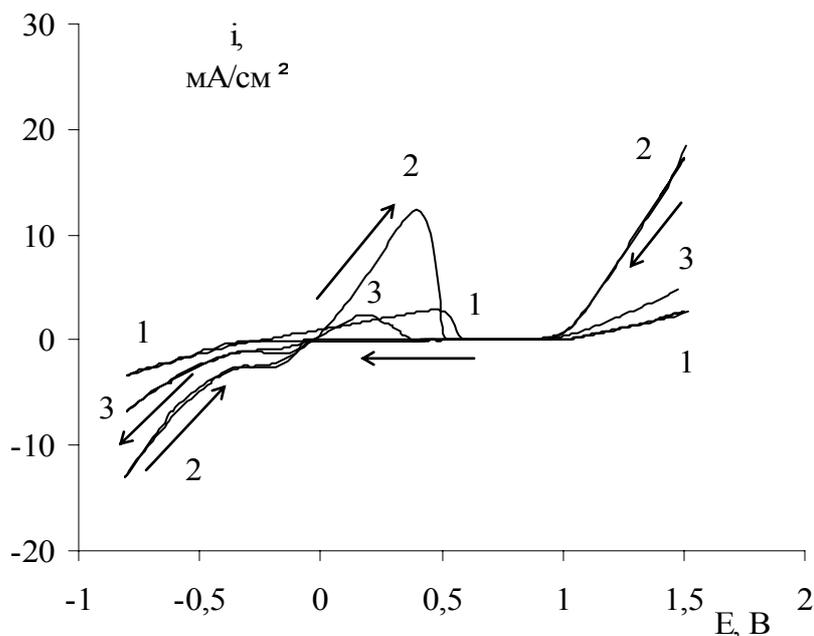


Рис. 1. Зависимость ЦВА на Pt-электроде от времени с момента приготовления раствора: 1 – 17 мин., 2 – 37 сут., 3 – 65 сут.

На вольтамперной кривой (прямой ход) с направлением развертки потенциала из анодной в катодную области можно выделить три участка потенциалов. Первый участок от 1,50 В до 0,94 В отвечает процессам окисления компонентов электролита на Pt-электроде. При изменении потенциалов на втором участке ПК от 0,94 В до -0,33 В ток имеет очень малые значения порядка $1 \cdot 10^{-6}$ А/см², что отвечает области идеальной поляризуемости Pt-электрода. При этих условиях опыта ток меняет знак при потенциале 0,50 В (стационарный потенциал Pt-электрода в данном электролите). При потенциалах третьего участка от -0,33В до -0,80 В наблюдается рост катодного тока, связанного с реакциями катодного восстановления алюминия и компонентов раствора на электроде.

Следует отметить, что стационарный потенциал Al/Pt-электрода имеет значение -0,24 В, а заметное увеличение токов, связанных с началом восстановления алюминия на платиновой поверхности, начинается при потенциалах меньших -0,33 В. При обратном ходе ЦВА от -0,80В до -0,24В наблюдается обратимое уменьшение катодных токов. При дальнейшем увеличении потенциалов от -0,24 В до 0,55 В наблюдается рост анодного тока, отвечающего процессу растворения алюминия с поверхности электрода. Максимум тока растворения Al достигается при потенциале 0,55 В, однако, координаты этого максимума зависят от количества осажденного алюминия в катодной области потенциалов и от скорости развертки потенциала. Далее наблюдается спад тока до минимальных значений при

потенциале 0,65 В, этому участку поляризационной кривой соответствует полное растворение алюминия с Pt-электрода. При потенциалах первого участка от 0,94 В до 1,50 В происходит рост тока, связанный с процессами окисления компонентов электролита. Таким образом, анализ ЦВА показывает, что электровосстановление Al на Pt-электроде можно проводить обратимо. При изучении ЦВА в алкилбензольном электролите алюминирования (АБЭА) было отмечено, что во времени при всех одинаковых условиях испытаний происходит возрастание анодных и катодных токов, что сопровождается увеличением площади пика растворения алюминия с Pt-электрода при обратном ходе ЦВА и увеличении наклона (di/dE). Для оценки характера изменения этого наклона на ЦВА можно выделить три области. Первая область – анодного окисления компонентов электролитов на Pt-электроде (1,20 В ~ 1,50 В), вторая область – катодного восстановления (-0,60 В ~ -0,80 В), третья область – анодного растворения Al (0,10 В ~ 0,30 В) с Al/Pt-электрода при обратном ходе ЦВА. Обозначим наклон (di/dE) для первой области – α_1 , для второй области – β , для третьей – α_2 . Чтобы оценить динамику изменений, происходящих в АБЭА, рассчитывали наклоны кривой (di/dE) для выбранных участков и строили зависимость этих наклонов от времени жизни электролита. Эти результаты зависимости наклонов от времени испытаний представлены на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке представлены данные по изменению удельной электрической проводимости раствора во времени.

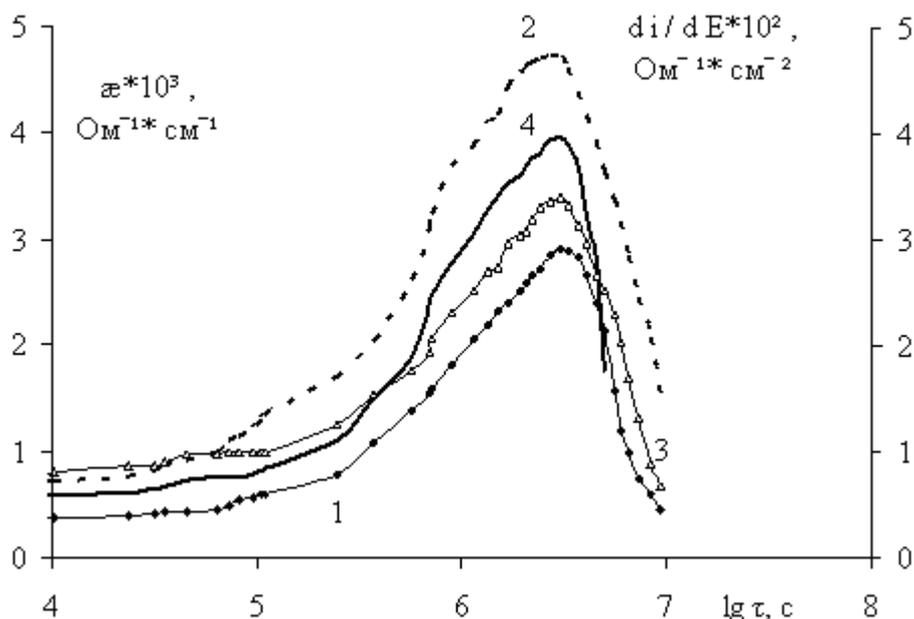


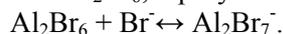
Рис. 2. Зависимость изменения удельной электропроводности (κ) и наклонов (di/dE) ЦВА в орто-ксилольном электролите на Pt-электроде во времени с момента приготовления: 1 – κ удельная электропроводность, 2 – α_1 в интервале 1,5 В ~ 1,2 В, 3 – β в интервале -0,8 В ~ -0,6 В, 4 – α_2 в интервале 0,1 В ~ 0,3 В.

Характер изменения удельной электрической проводимости (κ) в АБЭА от времени был представлен в работе [3]. В нашей работе наблюдался рост значения κ от $0,323 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в момент приготовления раствора электролита до $\kappa = 3,021 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (через 30 сут.), после чего наблюдали спад κ . Характер изменения κ раствора сопровождается аналогичным поведением α_1 , α_2 и β во времени. Изменение токов для всех диапазонов, а соответственно и их наклонов (di/dE) свидетельствует об изменении концентрации разряжающихся ионов (электрохимических активных ионов) в растворе АБЭА во времени, что коррелирует с изменением κ (эта величина связана с концентрацией электропроводящих частиц).

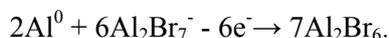
В анодных реакциях окисления, в АБЭА участвуют ионы Al_2Br_7^- , образующиеся в результате реакции между ксилолом и Al_2Br_6 [4]:



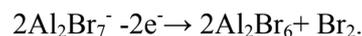
Br^- -ионы не являются стабильными и взаимодействуют с Al_2Br_6 , образуя Al_2Br_7^- [5]:



Анодное растворение Al с Pt-электрода, можно представить в виде следующей реакции:



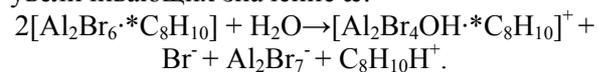
Поскольку Pt-электрод в анодной области не растворяется (его инертность доказана в отдельных опытах), происходит окисление иона Al_2Br_7^- до свободного брома, который может вступать в реакцию с ароматическими углеводородами [6]. Реакция окисления с выделением Br_2 происходит по следующей реакции:



Характер изменения α_1 и α_2 зависит от изменения концентрации ионов Al_2Br_7^- . Разные значения α_1 и α_2 указывают на протекание разных электродных процессов. Характер изменения β с ростом κ во времени имеет более сложную связь. На увеличение κ во времени наибольший вклад вносят концентрации частиц, участвующих в анодном процессе, так как именно с увеличением концентрации анионов наблюдается рост α_1 и α_2 во времени с ростом κ , а при уменьшении концентрации анионов (уменьшение значений α_1 и α_2) наблюдается спад κ .

Рост значения электропроводности во времени в АБЭА в работе [7] связывают с изменением химического состава, а в работе [4] – с действием следов влаги. Под действием воды комплекс AlBr_3 с ксилолом подвергается гидролизу, в результате чего и

происходит образование ионов, увеличивающих значение α :



В работе [8] показано, что введение воды действительно увеличивает α , так как появляются ионы, обладающие высокой подвижностью. Первоначально увеличение концентрации воды приводит к уменьшению α , перестроению исходного химического состава системы и смене растворителя, а последующее затем увеличение α объясняется протекающим гидролизом:



Чтобы определить влияние концентрации воды на электрохимические параметры электролита (α , di/dE) для выбранных участков ЦВА, была проведена серия экспериментов, когда в свежеприготовленный электролит вводились рассчитанные порции воды, при этом измеряли α и записывали ЦВА. Вид ЦВА в зависимости от концентрации добавленной воды представлен на рис. 3.

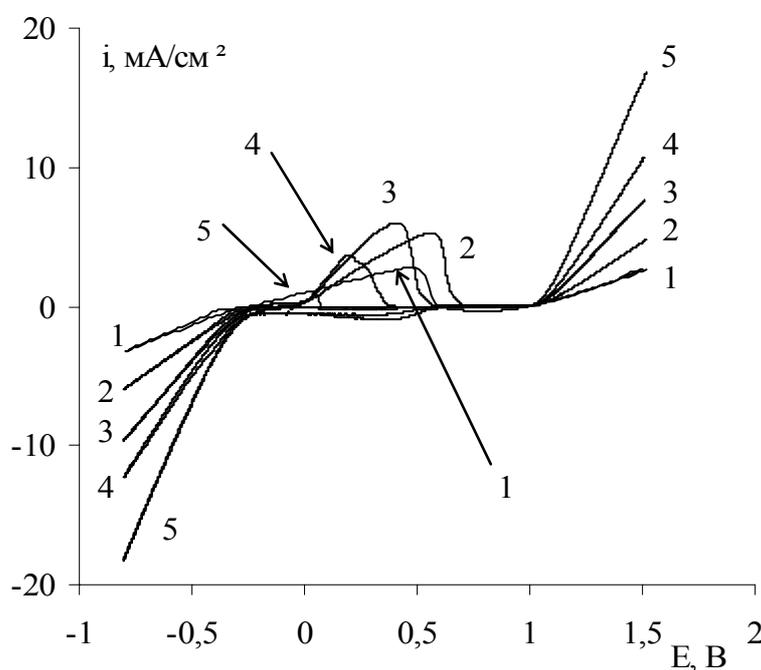


Рис. 3. Зависимость ЦВА на Pt-электроде от концентрации воды в растворе орто-ксилольного электролита: 1 – без воды, 2 – $4 \cdot 10^{-4}$ г/л, 3 – $20 \cdot 10^{-4}$ г/л, 4 – $40 \cdot 10^{-4}$ г/л, 5 – $80 \cdot 10^{-4}$ г/л

При введении небольших порций воды в интервале концентраций от $4 \cdot 10^{-4}$ г/л до $20 \cdot 10^{-4}$ г/л в свежеприготовленный АБЭА наблюдается рост токов для всех характеристических диапазонов ЦВА. Одновременно отмечали рост площади пиков растворения Al в диапазоне потенциалов 0,10 В ~ 0,30 В, что связано с увеличением количества восстановленного Al при катодной поляризации. Однако дальнейшее увеличение концентрации воды в растворе привело к тому, что площади пиков растворения Al в

диапазоне потенциалов 0,10 В ~ 0,30 В уменьшились до полного исчезновения. Этот момент исчезновения анодного пика указывает на отсутствие восстановленного Al на Pt-электроде, как результат разрушения исходных частиц, из которых восстанавливается металл в катодной области потенциалов. При этом наблюдается увеличение значений коэффициентов α_1 , β и α с увеличением концентрации воды в электролите (таб.1).

Таблица 1

Результаты изменения электропроводности и значения наклонов di/dE при введении воды в раствор АБЭА

КОЛ-ВО ВОДЫ*10 ⁴ , г/л	$\alpha * 10^3$, Ом ⁻¹ *см ⁻¹	$\alpha_1 * 10^2$, Ом ⁻¹ *см ⁻²	$\alpha_2 * 10^2$, Ом ⁻¹ *см ⁻²	$\beta * 10^2$, Ом ⁻¹ *см ⁻²
0	0,382	0,580	0,570	0,640
0,4	0,510	0,660	0,670	0,720
2,0	0,595	0,800	0,740	0,900
4,0	0,765	1,040	0,800	1,130
20,0	1,420	1,680	1,050	1,920
40,0	1,615	1,880	1,130	2,430
80,0	2,380	3,710	(пик очень мал)	3,720

Необходимо отметить, что значения α_2 продолжают увеличиваться, несмотря на вырождение анодного пика. Это связано с ростом концентрации частиц, участвующих в окислении Al.

Допустим, что α является функцией концентрации воды, накопленной в растворе АБЭА, тогда сравнивая наклоны α_1 , α_2 и β при близких значениях α в двух сериях

экспериментов (без изменения концентрации воды – серия 1 и с введением воды – серия 2), можно определить роль влияния воды. Такие данные представлены в табл. 2.

В этих сериях экспериментов, при сопоставимых значениях α величины α_1 и β одинаковы в пределах ошибки опыта, а значения α_2 для электролита с водой и без воды отличаются (рис. 4).

Таблица 2

Результаты изменения электропроводности и значения наклонов di/dE во времени в АБЭА

lg τ , [с]	$\alpha * 10^3$, Ом ⁻¹ *см ⁻¹	$\alpha_1 * 10^2$, Ом ⁻¹ *см ⁻²	$\alpha_2 * 10^2$, Ом ⁻¹ *см ⁻²	$\beta * 10^2$, Ом ⁻¹ *см ⁻²
3,52	0,382	0,58	0,57	0,64
4,90	0,542	1,15	0,78	0,91
5,39	0,598	1,36	0,85	1,01
5,75	0,798	1,71	1,11	1,26
5,84	1,396	2,62	2,11	1,76
6,22	1,596	3,23	2,49	2,07

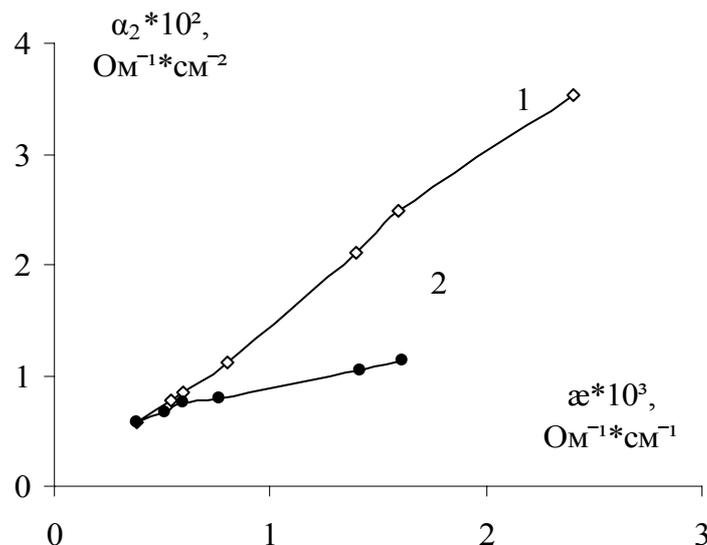


Рис. 4. Зависимость изменения наклона α_2 в диапазоне потенциалов 0,1 В ~ 0,3 В от удельной электропроводности АБЭА: 1 – серия 1 без воды, 2 – серия 2 с введением воды

Зависимость коэффициента α_2 для двух серий измерений (1, 2) с ростом x до значения $6 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ совпадает, но дальнейшее увеличение проводимости раствора приводит к тому, что для АБЭА с водой α_2 уменьшается до нуля. В первой серии измерений рост x обусловлен сложными химическими реакциями между Al_2Br_6 и алкилбензолом, приводящими к образованию электропроводных частиц [8]. Во второй серии увеличение концентрации воды приводит к разрушению компонентов АБЭА участвующих в восстановлении Al с образованием электропроводящей среды. Появление в электролите заметных количеств кислородсодержащих соединений в первую очередь будет оказывать влияние на активный Al, в нашем случае сначала на алюминированный Pt-электрод, затем на чистую Pt. Так кислородсодержащие соединения, вступая во взаимодействие с алюминием на поверхности электрода тормозят реакцию растворения на участке α_2 , что дает нам расхождение с результатами полученными в «безводных» электролитах.

Так, с помощью кондуктометрии и циклического вольтамперного анализа можно установить наличие воды в электролите. Заметное изменение характеристик электролита фиксируется при концентрации воды в электролите более 4 мг/л.

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты по исследованию АБЭА на основе

орто-ксилола и AlBr_3 показывают, что во времени происходит изменение состава электролита, возрастает электрическая проводимость, происходит увеличение концентрации как анионов, так и катионов, что проявляется в изменении значений коэффициентов α_1 , α_2 и β . Данное явление объясняется химическими превращениями в АБЭА, а не накоплением воды. Это подтверждается серией опытов по изучению поляризационных характеристик в тройной системе: орто-ксилол, AlBr_3 и H_2O . Показано, что вода только при малых концентрациях способствует увеличению электропроводности раствора и росту анодных и катодных токов. По-видимому, H_2O участвует как катализатор в начале процесса ионизации электролита. Превышение предельной концентрации воды в растворе разрушает АБЭА.

Список литературы

1. Шавкунов С.П. Исследование кинетики обратимого восстановления алюминия в ксилольно-дурильном электролите / С.П. Шавкунов, В.Е. Чернышев // Ползуновский вестник. – 2009. № 3. С.107--112.
2. Шавкунов С.П. Электродные процессы при электроосаждении алюминия в ароматических растворителях / С.П. Шавкунов, Т.Л. Стругова // Электрохимия. 2003. Т.39, № 6. С.714--721.
3. Caruano G.A. The electrodeposition of aluminum and aluminum alloys from

alkylbenzene-HBr electrolytes. Theoretical considerations and applications // Journal Electrochemical Society. 1991. V.138, № 2. P.484 – 490.

4. *Спиридонов Б.А.* Электроосаждение и структура алюминия, осажденного из ксилольных электролитов // Гальванотехника обработка поверхности. 2009. № 2. С.28--35.

5. *Петрова Н.В.* Катодные процессы при электроосаждении алюминия из этилбензольных электролитов / Н.В. Петрова, В.Н.Титова, В.А. Казаков, С. Бяллозор // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 1. С.56--60.

6. *Симанавичюс Л.Э.* Исследование электродных процессов при электроосаждении алюминия из ксилольных растворов / Л.Э. Симанавичюс, А.М. Лявинскене // Труды академии наук

Литовской ССР. Серия Б. 1966 Т. 47, № 4. С.39--46.

7. *Шавкунов С.П.* Хромато-масс-спектрометрия ксилольного электролита алюминирования / С.П. Шавкунов, Ю.А. Щуров, Т.Л. Стругова // Защита металлов. 2001. Т.37, № 3. С.1--7.

8. *Корзанов В.С.* Исследование электрической проводимости и импедансных характеристик эфирно-гидридного и ксилольного электролитов алюминирования / В.С. Корзанов, Г.В. Халдеев, С.П. Шавкунов // Электрохимия. 1994. Т.30, № 2. С.190--194.

9. *Спиридонов Б.А.* Влияние изомерной природы ксилола и продолжительности пропускания тока на химические превращения в электролитах алюминирования // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 6. С.719--723.

THE ELECTROCHEMICAL CONVERSIONS WAS INVESTIGATED IN NON-AQUEOUS SOLUTION OF AlBr_3 IN O-XYLENE AND INFLUENCE TRACE WATER ON THESE PROCESSES

S.P. SHavkunov, V.E. CHernyshev Perm State University. 15, Bukirev St., Perm, 614990

E-mail: Shavkunov@psu.ru, Chernyshev_@mail.ru

The cathode deposition of aluminum from solutions of AlBr_3 in o- xylene has been studied. It was found that the velocity of aluminum deposition of the influence amount of water. Some new information on the electrocrystallization process of aluminum under room temperature is presented.

Keywords: electrodepositing of the metal, alkylbenzener electrolytes , methods studies of the electrochemical systems