

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ Al В РАСТВОРАХ КОН В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ЭТАНОЛ–АЦЕТОНИТРИЛ

© 2023 г. К. В. Рыбалка^а *, Л. А. Бекетаева^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: tamaison2000@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Исследовано влияние соединений Ga и In на процесс анодного растворения Al в растворах КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил. Рассмотрено влияние содержания воды в электролите на электрохимическое поведение Al-электрода. Изменение содержания воды в электролите, содержащем добавки соединений Ga и In от 2 до 4%, приводит к двукратному увеличению тока анодного растворения Al. Разрядные гальваностатические кривые в электролите, содержащем добавки Ga^{3+} и In^{3+} , демонстрируют плоское плато разряда вплоть до плотности разрядного тока 8 мА/см².

Ключевые слова: алюминий, КОН, этанол, ацетонитрил, галлий, индий, активация

DOI: 10.31857/S0424857023120113, **EDN:** VDRWPF

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий, благодаря величине объемной удельной емкости в качестве анода химического источника тока (8.04 А ч/дм³), значительно превышающей аналогичную величину для других анодных материалов, давно привлекает внимание исследователей, работающих в области химических источников тока. В 1951 г. был запатентован “сухой элемент” с алюминиевым анодом и катодом на основе диоксида марганца, заполненный водным раствором гидроксида натрия [1]. Известен первичный химический источник тока с алюминиевым анодом и катодом из диоксида марганца, в котором в качестве электролита применяется водный раствор хлорида марганца [2]. В [3] предложен первичный химический источник, включающий анод из алюминия или его сплавов и пастированный положительный электрод, содержащий хлорид алюминия гексагидрат с добавками хроматов аммония, натрия и калия. Деполяризатором служит диоксид марганца. Необходимая консистенция пасты достигается введением воды. В [4] запатентован химический источник, включающий анод из алюминия или его сплавов, электролит на основе водного раствора хлорида хрома в чистом виде, либо в комбинации с добавками хлоридов аммония и алюминия, а также хроматов аммония, натрия и калия. Катодная паста содержит диоксид марганца в качестве деполяризатора. Известен первичный химический ис-

точник тока [5], включающий анод на основе алюминия или его сплавов, водный электролит, содержащий галогениды, а также сульфаты или нитраты. В качестве активного материала положительного электрода используется ряд оксидов металлов. Предпочтение отдается диоксиду марганца. В [6] запатентован источник тока с отрицательным электродом из алюминия или его сплавов и положительным электродом на основе диоксида марганца. В качестве электролита использован водный раствор сульфатов или нитратов с добавками ряда органических соединений. Первичные источники тока с алюминиевым анодом в водных электролитах не нашли практического применения. Использование алюминиевого анода в водных электролитах осложняется активным выделением водорода, что приводит к ускоренному саморазряду таких источников тока. Замена водного электролита на неводный, как и существенное уменьшение доли воды в случае использования водноорганических электролитов, позволяет уменьшить скорость выделения водорода на алюминии и, таким образом, снизить скорость саморазряда источника тока. В большинстве работ, посвященных исследованию электрохимического поведения алюминия в неводных электролитах с целью оценки возможности его использования в качестве анода в химических источниках тока, авторы уделяли внимание главным образом способам предварительной обра-

ботки алюминия и поиску оптимального состава электролита. Во многих электролитах, которые с успехом используются в литиевых источниках тока, Al не может быть использован из-за своей пассивности. В 1 М растворе LiClO_4 во всех изученных в [7] растворителях (пропиленкарбонат, ацетонитрил, диметоксиэтан и γ -бутиролактон) алюминий демонстрировал сильно выраженную пассивность. Пассивность алюминия в этих электролитах обусловлена взаимодействием иона ClO_4^{1-} с алюминием с образованием оксидной пленки, препятствующей его активному растворению [8]. Исследования, проведенные в [9, 10], показали, что достаточно высокую активность при анодном растворении алюминий демонстрирует в растворах AlCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле и γ -бутиролактоне. Исследование влияния различных добавок в 0.3 М раствор $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле показало, что введение Sn^{2+} , Sn^{4+} и Ga^{3+} в раствор приводит к деактивации алюминия, в то время как введение In^{3+} и Hg^{2+} , напротив, влечет за собой его активацию. Добавка 10 мМ In^{3+} в раствор смещает потенциал алюминия на -450 мВ без изменения поляризационного сопротивления электрода. Введение Hg^{2+} приводит к сдвигу потенциала электрода на -457 мВ, однако при этом возрастает его поляризационное сопротивление. Рассмотрено влияние различных активаторов, добавленных в концентрации 100 мМ в виде ацетатов в 1 М раствор AlCl_3 в γ -бутиролактоне, на скорость анодного растворения алюминия. Введение Ga^{3+} в раствор приводит к небольшому снижению активности алюминия, оказывая, таким образом, пассивирующее влияние на алюминиевый электрод. Введение Sn^{4+} позволяет ускорить растворение алюминия, одновременно сдвигая его стационарный потенциал в сторону положительных значений. Аналогичное влияние оказывает введение Sn^{2+} . Введение соединений Hg^{2+} и In^{3+} , напротив, приводит к линейному росту тока анодного растворения алюминия с поляризацией и сдвигу его стационарного потенциала в сторону отрицательных значений на 350 и 100 мВ для Hg^{2+} и In^{3+} соответственно. В [13, 14] подробно исследовано влияние содержания воды в апротонном электролите на электрохимическое поведение Al-анода. Показано, что в растворе AlCl_3 в γ -бутиролактоне и в растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле введение воды оказывает противоположное действие. В растворе AlCl_3 в γ -бутиролактоне введение воды от 0 до 3% (по объему) приводит к росту поляризационного сопротивления и уменьшению скорости окисления алюминия. В 0.3 М растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле введение воды, напротив, увеличивает активность алюминия. Положительное влияние содержания

воды на скорость анодного растворения Al в растворах КОН в этаноле отмечено в [13].

Существенное влияние на электрохимическое поведение Al-электрода оказывает предварительная обработка его поверхности. В [8] поверхность электрода обновляли, срезая тонкий слой металла алмазной пилкой. В [10–12] электрод обрабатывали 10 М раствором КОН, отмывали водой, сушили, полировали алмазным надфилем и обезжиривали ацетоном. Перед регистрацией разрядных кривых на Al-электроде было проведено несколько циклов вольтамперометрии в рабочем электролите, что обеспечивало некоторое увеличение тока окисления.

В настоящем исследовании нами рассмотрены возможности использования в качестве электролита раствора КОН в смеси этанол–ацетонитрил. Использование этого электролита позволяет избежать необходимости проведения трудоемкой предварительной обработки Al-анода. Разрушение изолирующей оксидной пленки на электроде происходит непосредственно в измерительной ячейке при контакте Al с рабочим электролитом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Al-электроды изготавливали из алюминиевого листа чистоты 99.999%. Гладкие листы толщиной 0.5 мм разрезали на прямоугольники 5×10 мм с отводом для электрического контакта. Электрод был закреплен в тefлоновом держателе. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке при температуре 25°C . Температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата U-1. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Вспомогательный электрод был выполнен из платины. Поверхность Al-электрода перед измерением обезжиривали этиловым спиртом. Все измерения проводили после предварительной выдержки Al-электрода в рабочем растворе в течение 1 ч. Растворы электролитов получали с использованием химически чистых и особо чистых реагентов. В качестве растворителя использовали смесь абсолютированного этанола, содержание воды в котором не превышает 0.2%, и ацетонитрила в равных объемах. Все измерения проводили с использованием потенциостата IPC2000 Pro (EKONIKS, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследования проведены в растворах КОН в смеси этанола с ацетонитрилом в соотношении 1/1 по объему. В качестве активизирующих добавок использованы нитраты Ga и In. Перед началом измерений электрод выдерживали в течение 1 ч в рабочем электролите до достижения им постоянного значения потенциала. В нашем предыдущем исследовании анодного

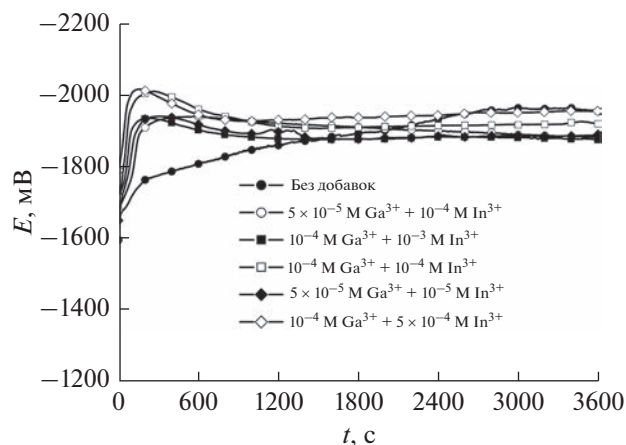


Рис. 1. Зависимость ПРЦ Al-электрода в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды, без добавок и с добавками Ga^{3+} и In^{3+} .

растворения Al в растворах КОН в этаноле [14] было показано, что эффективность активирующего влияния добавок ионов Ga^{3+} и In^{3+} на анодное растворение алюминия зависит от количества введенной в электролит воды. При содержании воды $\leq 2\%$ добавки Ga^{3+} и In^{3+} практически не влияют на электрохимическое поведение Al в этаноле. Их активирующее влияние проявляется лишь при содержании воды в этаноле $\geq 4\%$.

На рис. 1 приведены зависимости потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) Al-электрода от времени его нахождения в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды и добавки Ga^{3+} и In^{3+} . Как видно из рисунка, потенциал Al-электрода в течение короткого времени после погружения в электролит достигает установившегося значения. В отсутствие добавок смещение потенциала Al в сторону отрицательных значений требует большей затраты времени. На рис. 2 приведены гальваностатические разрядные кривые, полученные на алюминиевом электроде в исследованных нами растворах. Как следует из данных, приведенных на рисунке, добавки соединений галлия и индия в электролит существенно влияют на величину потенциала анодного растворения Al-электрода уже при содержании 2% воды в растворе. Введение добавок приводит к смещению разрядных кривых при анодном растворении Al (плотность тока 2 мА/см^2) на $-400 \dots -500 \text{ мВ}$ относительно разрядной кривой для электрода, находящегося в растворе без добавок. В отсутствие добавок потенциал алюминиевого электрода в процессе разряда монотонно смещается в сторону положительных значений. При увеличении плотности разрядного тока до 4 мА/см^2 скорость изменения

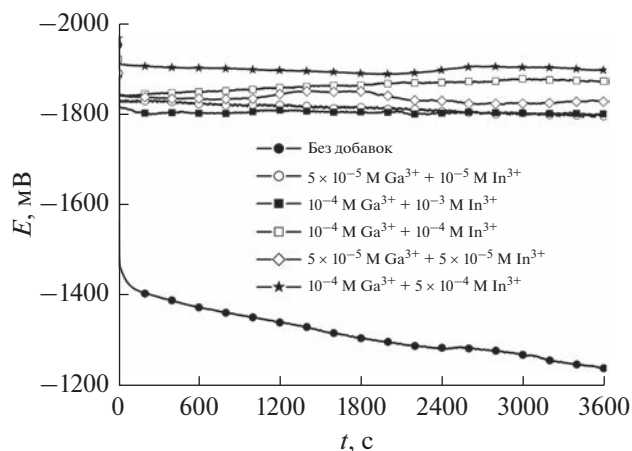


Рис. 2. Гальваностатические разрядные кривые при плотности тока 2 мА/см^2 на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды, без добавок и с добавками Ga^{3+} и In^{3+} .

потенциала в отсутствие добавок Ga^{3+} и In^{3+} в электролите существенно увеличивается. Как следует из рис. 3, Al пассивируется непосредственно в момент включения тока разряда. Потенциал электрода при этом резко смещается в сторону положительных значений. Увеличение содержания воды в рабочем растворе до 4% приводит к существенному увеличению достижимой величины плотности разрядного тока (рис. 4). Сопоставление результатов, полученных здесь, в смешанном растворителе, с теми, что были получены ранее в этаноле [14], показывает, что при одном и том же содержании воды в электролите

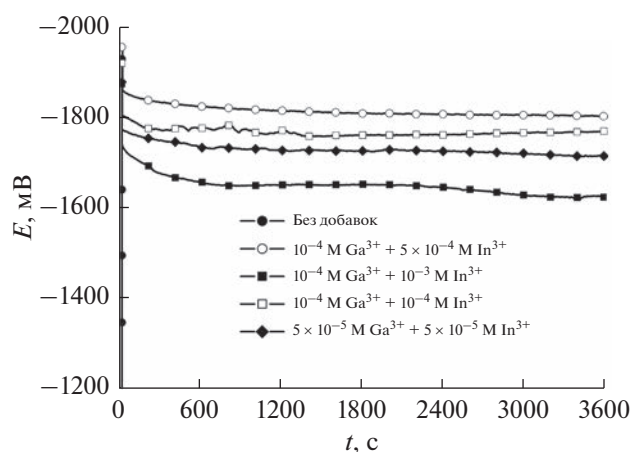


Рис. 3. Гальваностатические разрядные кривые при плотности тока 4 мА/см^2 на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 2% воды, без добавок и с добавками Ga^{3+} и In^{3+} .

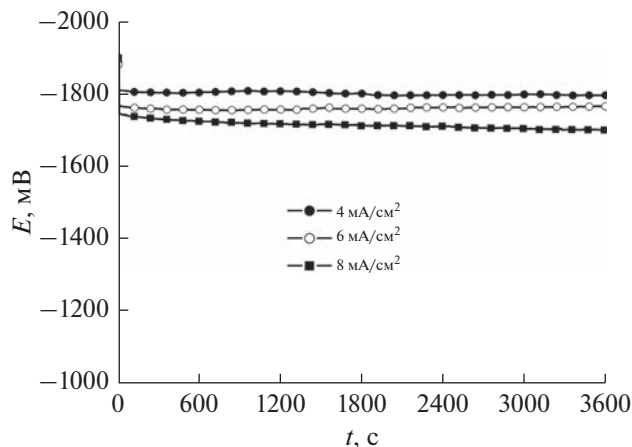


Рис. 4. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды и добавки 10^{-4} М Ga^{3+} и 5×10^{-5} М In^{3+} .

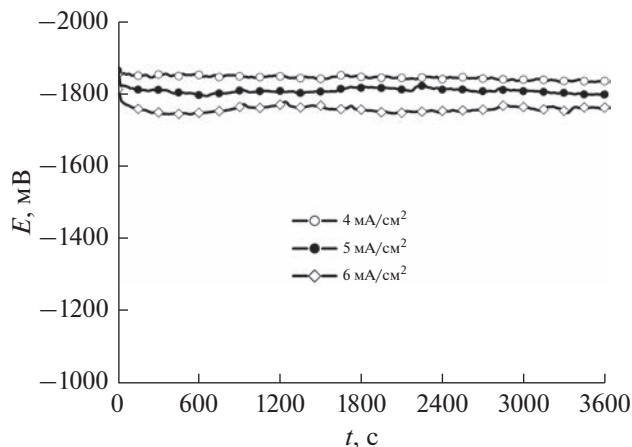


Рис. 6. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электроде в 0.5 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды и добавку 10^{-4} М Ga^{3+} .

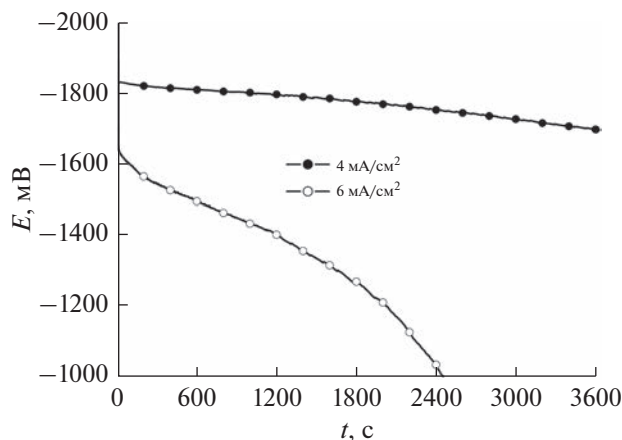


Рис. 5. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электроде в 1 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды.

(4%) использование смешанного растворителя позволяет достичь двукратного увеличения максимального разрядного тока. В отсутствие активирующих добавок Ga^{3+} и In^{3+} , несмотря на увеличение содержания воды в электролите до 4%, не удастся добиться постоянства потенциала Al-электрода в гальваностатическом режиме разряда. Потенциал смещается в сторону положительных значений непосредственно после начала поляризации (рис. 5). Уменьшение концентрации КОН в смешанном электролите до 0.5 М приводит к некоторому сдвигу потенциала Al-электрода в сторону отрицательных значений при сохранении характера разрядных кривых (рис. 6). В этом электролите были проведены измерения на

макете источника тока. Макет включал Al-анод и MnO_2 -катод. Катодная активная масса содержала 85% MnO_2 , 10% ацетиленовой сажи и 5% политетрафторэтилена. Измерения были проведены в 0.5 М растворе КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил, содержащем 4% воды и добавку 10^{-4} М Ga^{3+} . Напряжение разомкнутой цепи системы Al/ MnO_2 в указанном выше растворе составляет 2.05 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разрядные гальваностатические кривые в растворах КОН в смешанном растворителе этанол–ацетонитрил с добавками соединений галлия и индия в растворе демонстрируют плоское плато разряда при величинах плотности тока вплоть до 8 mA/cm^2 .

2. Величина тока анодного растворения алюминия зависит от содержания воды в рабочем растворе, содержащем добавки Ga^{3+} и In^{3+} . Увеличение содержания воды от 2 до 4% приводит к двукратному увеличению скорости анодного растворения алюминия.

3. Уменьшение концентрации КОН в смешанном электролите от 1 до 0.5 М приводит к сдвигу потенциала Al-электрода при одинаковой плотности тока разряда в сторону отрицательных значений.

4. Добавки соединений галлия и индия оказывают активирующее действие на поведение Al-электрода при их содержании в растворе в пределах 10^{-5} – 10^{-3} М.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sargent, D.E., Voltaic cell, *Patent* 2554447 (US), 1951.
2. Ruben, S., Primery cell, *Patent* 2638489 (US), 1953.
3. Stokes, J.J., Primery cell, *Patent* 2838591 (US), 1958.
4. Stokes, J.J., Primery cell, *Patent* 3307976 (US), 1967.
5. Norio, T., Aluminum battery with aluminum containing negative electrode, *Patent* 6589692 (US), 2003.
6. Haruchika, I., Norio, T., Tomokazu, M., and Mitsuo, K., Electric cell, *Patent* 7455936 (US), 2008.
7. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Organic solvents for anodic aluminum electrochemistry, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, p. 269.
8. Bai, L. and Conway, B.E., Role of indium in promoting anodic dissolution of Al–In alloys in non-aqueous electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, vol. 22, p. 131.
9. Tel-Vered, R., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of In activation of aluminum anodes in the organic phase, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 5, p. 249.
10. Licht, S., Tel-Vered, R., Levitin, G., and Yarnitzky, C., Solution activators of aluminum electrochemistry in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 496.
11. Licht, S., Levitin, G., Tel-Vered, R., and Yarnitzky, C., The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, p. 329.
12. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of water effects on the anodic dissolution of aluminum in nonaqueous electrolytes, *Rev. Anal. Chem.*, 2000, vol. 19, p. 235.
13. Shao, H.B., Wang, J.M., Wang, X.Y., Zhang, J.O., and Cao, C.N., Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 6.
14. Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А. Влияние ионов Ga^{3+} и In^{3+} на анодное растворение Al в растворах KOH в этаноле. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 111. [Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Effect of Ga^{3+} and In^{3+} ions on the anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 162.]