

УДК 544.65:544.4:661

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

## РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Исследованы физико-химические закономерности растворения алюминия в водных и водно-спиртовых растворах гидроксидов натрия и лития. Установлено, что при переходе от разбавленных к концентрированным растворам щелочи происходит смена лимитирующей стадии анодной реакции. В водных растворах LiOH растворение алюминия проходит через образование на поверхности электрода алюминатов лития. Показано, что алюминат-ионы являются ингибирующими агентами реакции ионизации алюминия в щелочных растворах. Выяснено, что ингибирующее действие спиртов состоит в "связывании" молекул катодного реагента — воды. Влияние многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина) на кинетику растворения во много раз больше, по сравнению с одноатомными, что связано с большой гидрофильностью молекул многоатомных спиртов.

В настоящее время алюминий и его сплавы широко используются в различных отраслях промышленности. Это обусловлено высокими технологическими характеристиками алюминиевых сплавов, а также их высокой коррозионной устойчивостью. Интенсивное внедрение в производство неводных растворителей вызвало необходимость исследований электрохимического поведения алюминия и его сплавов в органических и водно-органических средах. Интерес к алюминию связан также с перспективой его использования в качестве активного анодного материала в химических источниках тока. Исследованию процессов, происходящих при взаимодействии алюминия и его сплавов с водными растворами оснований (щелочей), посвящено большое количество работ [1—9]. Имеются отдельные работы по исследованию поведения алюминиевых сплавов в водно-органических средах [10]. Однако практически отсутствуют данные об электрохимическом поведении алюминия в водно-органических щелочных растворах.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей реакции растворения алюминия в водных и водно-спиртовых растворах щелочей.

Реакция растворения Al исследовалась с помощью вращающегося цилиндрического электрода, боковая поверхность которого являлась рабочей ( $S=7-9$  см). Одно из оснований цилиндра изолировалось эпоксидной смолой. Противоположный конец (основание цилиндра) электрода с помощью резьбы ввинчивался в изолированную от

раствора ось вращателя. Число оборотов варьировалось от 0 до 2000 об/с. Цилиндрические электроды изготавливались из алюминия марки АО.

Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5 М растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе HNO<sub>3</sub> с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции.

В качестве величины, характеризующей скорость растворения, использовался массовый показатель ( $K_m$ ), который представляет собой массу растворившегося металла с единицы площади поверхности в единицу времени (кг/м<sup>2</sup>·с). Количество перешедшего в раствор алюминия определялось спектрофотометрически по методике с алюминоном [11]. Контроль величины pH растворов при спектрофотометрическом определении алюминия осуществлялся с помощью pH-метра 673 М. Для определения количества электричества, пропущенного через систему, использовался медный кулонометр.

Поляризационные исследования проводили с помощью "игольчатого" электрода длиной 1 см, площадь поверхности которого составляла 0.48 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовали пластину из медной фольги. Площадь поверхности вспомогательного электрода во много раз превышала площадь поверхности рабочего электрода. В качестве регистрирующего прибора для автоматической записи кривых, как в случае самопроизвольного растворения алюминия, так и при анодной его поляризации в различных режи-

© В.И. Ларин, Т.С. Лукашук, О.М. Бакуменко, 2008

мах работы потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8, служил самопишущий двухкоординатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный, заполненный соответствующим водным раствором щелочи (NaOH или LiOH).

Используемые в экспериментах спирты подвергались очистке. Контроль чистоты производился по значению плотности.

Зависимость скорости химического растворения алюминия от концентрации NaOH для разных составов водно-органических растворителей представлена на рис. 1, из которого видно, что скорость растворения металла снижается уже при небольшом содержании спирта в растворе. В растворах, содержащих свыше 60 % этиленгликоля и глицерина, скорость реакции снижается на 2 порядка.

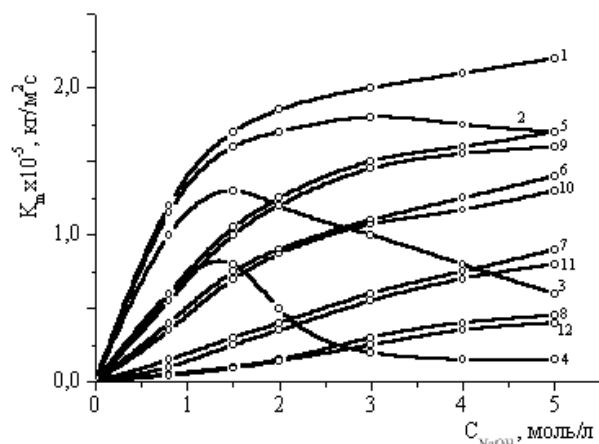


Рис. 1. Зависимость скорости химического растворения алюминия от концентрации NaOH для водно-органических смесей, содержащих различные спирты (% об.): 1 — 0; 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80 % метанола; 5 — 20, 6 — 40, 7 — 60, 8 — 80 % этиленгликоля; 9 — 20, 10 — 40, 11 — 60, 12 — 80 % глицерина.

Ингибирующее действие многоатомных спиртов связано с их физико-химическими свойствами. При переходе от водных к водно-спиртовым растворам NaOH происходит уменьшение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворителя. Это прежде всего свидетельствует о диссоциативной способности последнего: концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов в смешанном растворителе меньше по сравнению с водным раствором NaOH. Кроме того, при добавлении этиленгликоля и глицерина к водному раствору NaOH происходит частичная нейтрализация гидроксид-ионов молекулами спиртов (это подтверждается уменьшением значений

pH трехкомпонентных растворов). Таким образом, одна из составляющих ингибирующего действия спиртов — уменьшение концентрации реагента (гидроксид-ионов).

Большое значение величины дипольного момента молекул спиртов, по сравнению с  $\mu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), приводит к усилению диполь-дипольных взаимодействий между частицами раствора с увеличением содержания спирта. С помощью водородных связей и ориентационных взаимодействий в водно-спиртовых растворах NaOH образуются пространственные структуры, поэтому для осуществления реакции растворения нужна дополнительная энергия для преодоления сил притяжения между молекулами раствора. Кроме этого, адсорбционная способность молекул спиртов выше, чем молекул воды, так как значения  $\mu$  спиртов больше значения  $\mu$  воды. Это ведет к тому, что при добавлении этиленгликоля и глицерина к водным растворам NaOH происходит вытеснение молекул воды (деполяризатора) из двойного электрического слоя, и, следовательно, торможение катодной реакции восстановления водорода. Смещение коррозионного потенциала в область отрицательных значений с увеличением содержания спирта в растворе подтверждает это предположение.

Растворение алюминия в водно-спиртовых растворах сопровождается накоплением алюминатных комплексов в растворе, поэтому представляло интерес исследовать влияние количества алюминия, присутствующего в растворе, на скорость растворения алюминия. Исследования проводились в растворе, содержащем 10 % об. этиленгликоля, 90 % об. воды, 0,73 моль/л NaOH. Установлено, что с увеличением количества алюмината в растворе скорость растворения алюминия снижается, уменьшаясь в 2 раза при концентрации алюмината натрия 1,8 моль/л. Значение стационарного потенциала алюминиевого электрода при увеличении содержания алюмината в растворе остается неизменным. Таким образом, алюминатионы являются также ингибирующими агентами растворения алюминия.

Потенциодинамические исследования кинетики растворения алюминия в водно-спиртовых растворах NaOH показали наличие двух характерных областей на поляризационных кривых — активного растворения и предельного тока. Увеличение содержания спирта в растворителе не изменяет характера потенциодинамических зависимостей и приводит только к закономерному уменьшению величины плотности тока (рис. 2). Результаты потенциодинамического исследования анод-

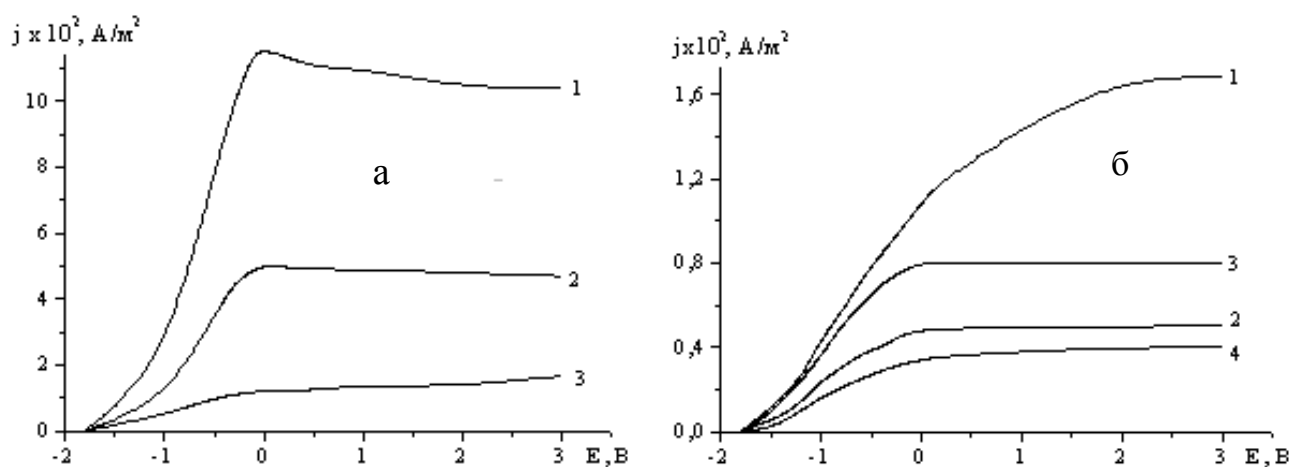


Рис. 2. Потенциодинамические  $j$ - $E$  зависимости алюминиевого электрода в водно-метанольных растворах (а), водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах (б) NaOH при скорости развертки потенциала  $v=5.0 \cdot 10^{-2}$  В/с. Концентрация NaOH равна 0.75 моль/л. Объемная доля спирта, %: метанола: 1 – 0, 2 – 45, 3 – 80 (а); этиленгликоля: 1 – 10, 2 – 60, глицерина: 3 – 10, 4 – 60 (б).

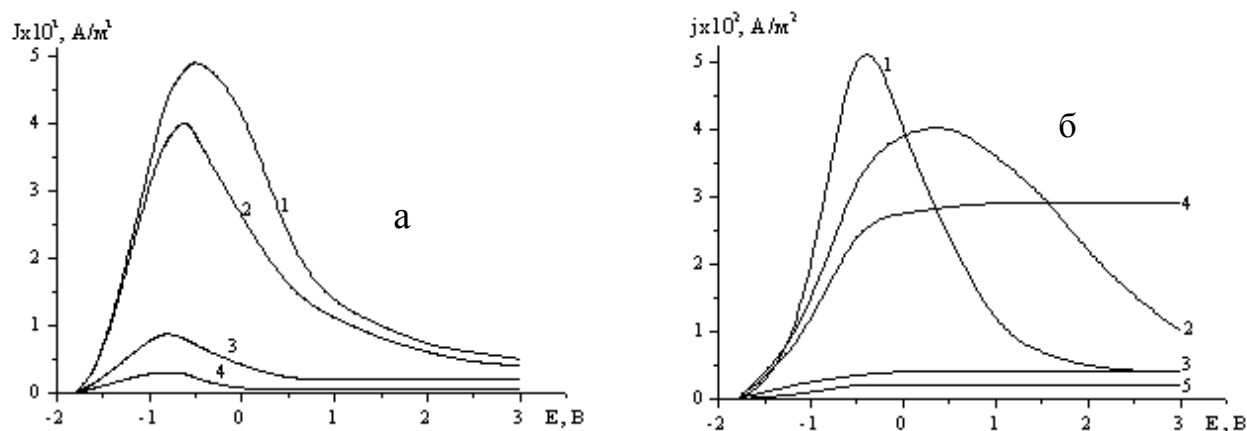


Рис. 3. Потенциодинамические  $j$ - $E$  зависимости алюминиевого электрода в водно-метанольных растворах (а), водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах (б) LiOH при  $v = 5.0 \cdot 10^{-2}$  В/с. Концентрация LiOH равна 0.75 моль/л. Объемная доля спирта, %: метанола: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 45, 4 – 80 (а); этиленгликоля: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 60, глицерина: 4 – 10, 5 – 60 (б).

ного растворения алюминия в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах NaOH показали, что глицерин обладает большим ингибирующим действием по сравнению с этиленгликолем.

Поляризационные кривые алюминиевого электрода в растворах LiOH имеют три различные области — активного растворения, максимального значения тока, пассивного состояния (рис. 3). Максимальному значению плотности тока соответствует образование твердых алюминатов лития. На поверхности электрода визуально наблюдается образование пленки белого цвета, которая легко снимается механически. С увеличением содержания спирта в растворителе максимум плот-

ности тока становится менее выраженным.

Особый интерес представляют результаты, полученные в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах гидроксида лития. Небольшое содержание этиленгликоля в составе растворителя уменьшает образование твердого алюмината лития на поверхности электрода. При содержании этиленгликоля более 50 % можно сказать, что реакция растворения алюминия в растворе LiOH проходит без образования на поверхности электрода солевой пленки алюмината лития. В водно-глицериновых растворах LiOH уже при небольшом содержании спирта в составе растворителя алюминат лития на поверхности электрода не образуется. Полученные результаты можно

**Константы линейных уравнений и коэффициент переноса, рассчитанные из зависимостей плотности тока от потенциала в координатах смешанной кинетики в водно-спиртовых растворах гидроксида натрия**

Концентрация NaOH, моль/л	Объемная доля спирта, %			Рассчитанные значения		
	метанола	этиленгликоля	глицерина	<i>a</i>	<i>b</i>	$\beta$
0.75	—	—	—	2.85	0.65	0.04
0.75	10	—	—	2.20	0.47	0.06
0.75	45	—	—	2.30	0.50	0.06
0.75	80	—	—	2.59	0.70	0.04
0.75	—	10	—	2.67	0.60	0.05
0.75	—	60	—	2.31	0.67	0.04
0.75	—	—	10	2.80	0.59	0.05
0.75	—	—	60	2.08	0.78	0.04
1.5	—	—	—	2.79	0.62	0.04
1.5	10	—	—	2.40	0.52	0.05
1.5	80	—	—	2.50	0.54	0.04
1.5	—	10	—	2.99	0.68	0.04
1.5	—	60	—	2.48	0.69	0.04
1.5	—	—	10	2.88	0.59	0.05
1.5	—	—	60	2.13	0.80	0.04

объяснить только сильным взаимодействием гидратированного иона лития с молекулами водно-спиртового растворителя [3].

Построенная в координатах Тафеля область активного растворения металла во всех исследованных растворах NaOH не имеет прямолинейного участка. Поляризационные зависимости в водно-метанольных растворах NaOH линеаризуются в координатах смешанной кинетики. Методом наименьших квадратов рассчитаны константы *a* и *b* линейных зависимостей и коэффициент переноса анодной реакции  $\beta$ . Погрешность определения константы *a* составила  $\pm 0.10$ ; константы *b* —  $\pm 0.05$ ; коэффициента переноса  $\beta$  —  $\pm 0,01$  (таблица). Малая величина коэффициента переноса  $\beta=0.04...0.06$ , рассчитанного из значения *b*, связана со стадийной отдачей трех электронов атомом алюминия и образованием многообразных гидратированных форм оксида алюминия. Величина *b* имеет сложную зависимость от содержания метанола в растворителе, поэтому для ее интерпретации необходимы прецизионные исследования. Константа *a* связана с  $\lg k$  химической реакции, следовательно,

уменьшение *a* может свидетельствовать об уменьшении *k*. Кроме того, величина *a* сильно зависит от состояния поверхности металла, ее уменьшение говорит об освобождении поверхности от оксидных соединений.

Таким образом, в ходе исследования анодного поведения алюминия в водных и водно-органических растворах сильных оснований установлено, что при переходе от разбавленных к концентрированным водным растворам NaOH происходит смена лимитирующей стадии. В разбавленных растворах процесс лимитируется градиентом концентрации гидроксид-ионов у поверхности электрода, в концентрированных — переносом заряда и растворением образовавшихся на поверхности металла оксидных соединений. Анодная реакция в исследованных водно-спиртовых растворах сильных оснований протекает со смешанным контролем. Растворение алюминия в водно-метанольных растворах LiOH осложняется образованием на поверхности электрода солевой пленки алюминатов лития. Увеличение содержания спирта в растворителе приводит к замедлению образования оксидных и солевых слоев на поверхности алюминиевого электрода.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено фізико-хімічні закономірності розчинення алюмінію у водних і водно-спиртових розчинах гідроксидів натрію і літію. Встановлено, що при переході від розведених до концентрованих розчинів лугів відбувається зміна уповільненої стадії анодної реакції. У водних розчинах LiOH розчинення алюмінію проходить через утворення на поверхні електрода алюмінатів літію. Показано, що алюмінат-іони є інгібіторами реакції йонізації алюмінію в лужних розчинах. З'ясовано, що інгібуюча дія спиртів обумовлена "зв'язуванням" молекул катодного реагенту — води. Вплив багатоатомних спиртів (етиленгліколю, глицерину) на кінетику розчинення в багато разів більше, у порівнянні з одноатомними, що пов'язано з великою гідрофільністю молекул багатоатомних спиртів.

**SUMMARY.** Physico-chemical regularities of aluminium dissolving in aqueous and aqueous-alcohol solutions of sodium and lithium hydroxides have been investigated. By alkali concentrating has been shown to change the limiting stage of anodic reaction. Aluminium dissolving in aqueous LiOH solutions passes through lithium aluminates formation on the electrode surface. Aluminate-ions has been shown to be inhibiting agents of the reaction of aluminium ionization in alkaline solutions. The inhibiting effect lies in the "collection" of the cathodic reagent-water molecules. Polyatomic alcohol (ethyleneglycol, glycerine) effect on the dissolving kinetics prevail numerous than one of monoatomic alcohols, that is connected with large hydrophilicity of polyatomic alcohol molecules.

1. *Schlueter H.-J., Zuechner H., Braun R.* // *Z. Phys. Chem.(Munich)*. -1993. -**181**, № 12. -P. 103—110.
2. *Kalecinski J.* // *Bell. ge L'Academ. Polonaise des scinc. Ser. des scien. chim.* -1990. -**18**, № 5. -С. 263—269.
3. *Mahmoud S.S.* // *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* -1995. -**92**, № 1. -P. 162—172.
4. *Кошель И.Д., Верба А.Н., Ксенжек О.С.* // *Электрохимия*. -1976. -**12**, № 10. -С. 1615—1618.
5. *Лурье Б.А., Чернышев А.Н., Перова Н.Н.* // *Кинетика и катализ*. -1976. -**17**, вып.6. -С. 1453—1458.
6. *Персианцева В.П., Филатов П.Г., Чечурина О.И. и др.* // *Защита металлов*. -1979. -**XV**, вып. 2. -С. 154—159.
7. *Козловский А.М., Лапина Н.А., Терский В.М.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. -1985. -**28**, вып.3. -С. 115—116.
8. *Коровин Н., Клейменов Б.* // *Информост*. -2002. -**24**, № 6. -С. 13—17.
9. *Лукащук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М.* // *Вісн. Харків. націон. ун-ту. Сер. Хім.* -2005. -№ 648. -С. 174—177.
10. *Лукащук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М.* // *Там же*. -2006. -№ 731. -С. 238—241.
11. *Молот Л.А.* *Аналитическая химия алюминия*. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 03.12.2007

УДК 541.138+541.135.3

**С.А. Кочетова, А.В. Савчук, Л.В. Богданович, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова**

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА В КАРБАМИД-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ**

Исследовано электрохимическое поведение серебра в низкотемпературном ион-органическом карбамид-хлоридном расплаве. Показано, что серебряный электрод анодно растворяется в эвтектическом расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  без пассивационных затруднений. Установлены состав и структура образующихся комплексных соединений  $\text{Ag(I)}$ . Доказано, что комплексные ионы  $\text{Ag(I)}$  восстанавливаются на катоде до металла, этот процесс является обратимым и имеет диффузионный характер.

Благодаря своим уникальным свойствам — хорошей ковкости, полируемости, высокой отражательной способности, самой высокой из всех металлов тепло- и электропроводности, хорошей пайкости и другим ценным свойствам серебро, его сплавы, гальванические покрытия серебром нашли широкое применение в различных отраслях промышленности.

Электрохимическое осаждение гальванопокрытий серебром обычно проводят из водных электролитов — цианистых, гексацианоферратных, сульфитных, иодидных, роданидных [1—3]. Наиболее широко используют цианистые электролиты серебрения — их достоинствами являются простой состав, высокая рассеивающая способность, выход по току осадка из них достигает 100 %, однако их основным недостатком является токсичность, что обуславливает дополнительные траты, связанные с хранением, использованием и нейтрализацией свободных цианидов [4, 5]. Избежать этих сложностей можно, применяя для электроосаждения серебра ионные расплавы. Электрохимическое поведение серебра исследовалось в высокотемпературных ионных расплавах различно-

го состава. Так, было показано, что процесс восстановления ионов серебра в расплавах хлоридов цинка и щелочных металлов [6], а также в вольфрамно-молибдатных расплавах [7] является обратимым одноэлектронным. В связи с тем, что использование высокотемпературных расплавленных систем связано с рядом технологических трудностей, в последние годы отмечен переход к средне- и низкотемпературным ионным и ион-органическим системам. В наших предыдущих работах были исследованы электрохимические свойства низкотемпературного ион-органического экологически безопасного расплава на основе карбамида, показана возможность его использования в качестве электролита-растворителя для исследования электрохимических свойств благородных металлов Pt, Pd, Rh и их катодного выделения в виде порошков или гальванопокрытий макро- и наноструктуры [8].

Цель данной работы — определение возможности применения карбамид-хлоридного расплава для исследования электрохимического поведения серебра.

Электрохимическое поведение серебра в рас-

© С.А. Кочетова, А.В. Савчук, Л.В. Богданович, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, 2008