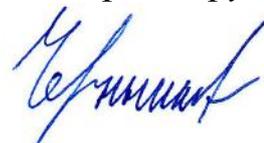


*На правах рукописи*



Чернышев Валентин Евгеньевич

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ  
АЛКИЛБЕНЗОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Специальность 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и  
защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Пермь - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

**Научный руководитель:** Шавкунов Сергей Павлович,  
кандидат химических наук, доцент  
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет», доцент

**Официальные оппоненты:** Рудой Валентин Михайлович,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина», профессор

Чемезов Олег Владимирович  
кандидат химических наук,  
ФГБУН «Институт высокотемпературной  
электрохимии» Уральского отделения  
Российской академии наук, старший научный  
сотрудник

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт технической химии»  
Уральского отделения Российской академии  
наук

*Защита состоится 14 ноября 2012 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.*

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Н.П.

E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru). Факс +7(343)3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «    » октября 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

 Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность научной проблемы.

В современном мире алюминиевые покрытия, полученные разными способами, нашли широкое применение во многих областях промышленности: в электронике, автомобилестроении, ракетостроении. Одним из наиболее перспективных методов алюминирования является электрохимическое восстановление алюминия из алкилбензольных электролитов. Эти электролиты работают при комнатной температуре, допускают ограниченный контакт с атмосферой, имеют большой временной ресурс работы и просты в приготовлении. Трудности при использовании электролитов заключаются в том, что в течение периода «старения» меняются многие свойства этих растворов. Это приводит к тому, что структура покрытий, полученных в одном и том же электролите, у различных партий изделий существенно отличается, что недопустимо в условиях массового производства. В литературе имеется большое количество прикладных работ по получению алюминия из алкилбензольных электролитов, но крайне мало публикаций, посвященных изучению химических превращений в этих растворах. До сих пор не сложилось единого представления о механизме трансформаций комплексных соединений в электролитах. Такое положение вещей обусловлено тем, что химические превращения в электролитах осуществляются довольно сложным образом и приводят к явлениям, которые не наблюдаются в простых водных растворах. Поэтому целесообразным представляется подход, основанный на комплексном изучении химических превращений в алкилбензольных электролитах.

**Цель работы:** установить закономерности химических превращений в электролитах алюминирования на основе ксилолов при комнатной температуре и выявить их влияние на катодный процесс.

### **Задачи работы:**

1. Предложить общую схему реакций диссоциации и ассоциаций ионных комплексов, которая бы описывала химические превращения в электролитах.

2. Изучить влияние концентрации дуrolа на удельную электропроводность и катодный выход по току алюминия в ксилольных электролитах.

3. Предложить состав электролита с лучшими показателями катодного выхода по току алюминия и более длительным временем работы.

### **Научная новизна:**

1. Впервые проведены комплексные исследования химических превращений в течение всех периодов «старения» электролитов на основе этилбензола, изомеров ксилола и ксилол-дуrolьных растворов.

2. Установлено, что химические превращения, протекающие в электролитах, являются результатом трансформаций комплексов  $AlBr_3$  с алкилбензолом. Методом кондуктометрии показано изменение концентрации диссоциированных комплексов в течение всех периодов «старения».

3. Анализ полученных экспериментальных данных позволил распространить теорию ассоциировано-диссоциированных комплексов Ю.Я. Фиалкова на химические реакции в алкилбензольных электролитах алюминирования. Предложена схема реакций, описывающая внутрикомплексные превращения в алкилбензольных электролитах.

4. Впервые определена удельная электропроводность растворов ксилол-дуrolьных электролитов в широком диапазоне концентраций дуrolа (от 2,5 до 20 мас.%). Для электролитов на основе этилбензола, изомеров ксилола и ксилол-дуrolьных растворов установлен катодный выход по току алюминия в течение всего периода «старения».

**Практическая значимость работы.** Результаты изучения закономерностей химических превращений в алкилбензольных электролитах могут служить основой для выбора электролита и подбора условий проведения процесса гальванического осаждения алюминия при комнатной температуре. Полученные в работе данные позволяют рекомендовать электролит состава мета-ксилол 34 мас. %, дуrol 15 мас.%,  $AlBr_3$  51 мас. % как электролит с самым высоким катодным выходом по току алюминия среди ксилол-дуrolьных электролитов.

### **На защиту выносятся:**

1. Описание закономерностей химических превращений в алкилбензолных электролитах, составленное на основании теории ассоциировано-диссоциированных комплексов Ю.Я. Фиалкова.

2. Экспериментальные результаты по определению удельной электропроводности растворов ксилол-дурольных электролитов при концентрации дуrolа от 2,5 до 20 мас. %.

3. Результаты определения катодного выхода по току алюминия в течение всего периода «старения» в алкилбензолных электролитах.

4. Результаты исследования химического состава и микроструктуры поверхности алюминиевых осадков полученных из м-ксилол-дурольных электролитов.

### **Личный вклад соискателя.**

Непосредственное участие соискателя состоит в планировании и проведении лабораторных исследований, обработке и анализе полученных результатов.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы представлены на 1-ой международной научно-практической конференции. – 2009 Тамбов., IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. – 2010 Пермь, ПГУ., Всероссийская научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии». – 2010 Москва, МАТИ., XVIII Всероссийская (с международным участием) научно-практическая конференция молодых ученых и студентов «Инновации. Интеллект. Культура». – 2010 Тобольск, ТИИ.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников. Материал изложен на 110 стр., работа содержит 63 рис., 16 табл. Список цитируемой литературы содержит 130 названий.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются задачи исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Перечислены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор имеющихся литературных данных по алкилбензолным электролитам алюминирования. Рассмотрены существующие методы изучения электролитов и проведен их анализ.

Во **второй главе** описана методика приготовления алкилбензолных электролитов, способы подготовки электродных материалов и конструкция электрохимической ячейки. Для приготовления электролитов использовали безводный  $AlBr_3$  марки "ЧДА", изомеры ксилола и этилбензол марки "ХЧ". Для удаления следов воды алкилбензолы кипятили над металлическим калием в течение 2 часов, затем подвергали перегонке. Дурол "ХЧ" в течение суток перед использованием сушили над порошком  $P_2O_5$ . В качестве рабочего и вспомогательного электродов в потенциодинамических измерениях использовали платиновую проволоку (99,99%), а в качестве электрода сравнения проволоку из серебра (99,9%), покрытую бромидом серебра. Для определения электропроводности растворов использовали платинированные платиновые электроды (99,99%), впаянные в герметичную стеклянную ячейку.

Исследование электрической проводимости электролитов проводили с использованием кондуктометра КЭЛ-1М. Импедансные и поляризационные измерения осуществлялись на универсальном автоматизированном приборе «Solartron 1280С», который использовали как потенциостат/гальваностат, так и импедансметр.

В третьей главе представлены результаты исследований алкилбензольных электролитов алюминирования. В растворах алкилбензольных электролитов в результате химических превращений происходит изменение удельной электрической проводимости ( $\kappa$ ) во времени ( $\tau$ ). Типичная кривая электропроводность- время ( $t_{\text{ком}} = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) представлена на рис.1.

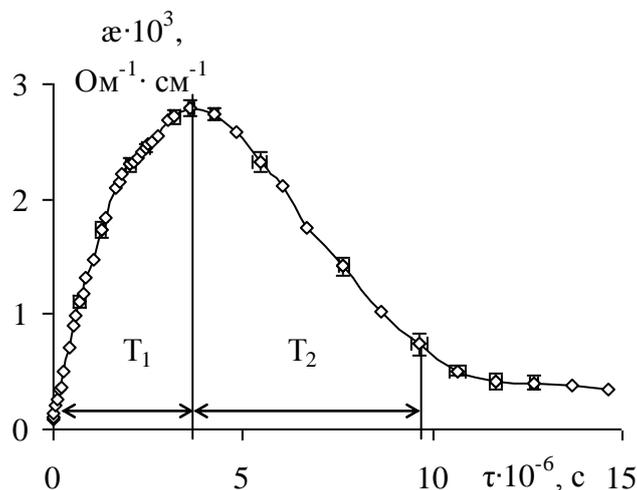


Рис.1. Изменение удельной электропроводности в этилбензольном электролите ( $\text{AlBr}_3$  51 мас. %).

С момента приготовления в электролитах наблюдается рост электропроводности (первый период -  $T_1$ )  $d\kappa/d\tau > 0$ , достигается максимум и затем электропроводность начинает снижаться  $d\kappa/d\tau < 0$ . Кривая снижения состоит условно из двух областей с более резким спадом (второй период -  $T_2$ ) и более пологим (третий период), переход между ними имеет точку изменения наклона. В табл. 1. представлены численные значения продолжительности периодов  $T_1$  и  $T_2$ , а так же значение  $d\kappa/d\tau$ .

Таблица 1.

Продолжительность первого и второго периода, а так же изменение удельной электропроводности для алкилбензольных электролитов.

Тип электролита ( $\text{AlBr}_3$ 51 мас. %)	$T_1 \cdot 10^{-6}$ , с	$T_2 \cdot 10^{-6}$ , с	Значение $d\kappa/d\tau \cdot 10^{10}$ , ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$ ) <sup>-1</sup>		
			1 период	2 период	3 период
о- ксилольный	3,04	4,29	10,0	-7,0	-1,0
п- ксилольный	3,89	4,16	9,0	-8,0	-0,9
м- ксилольный	4,40	3,89	8,0	-9,0	-0,8
этилбензольный	3,63	6,02	10,0	-4,0	-0,4

Наиболее долгий по времени первый период наблюдается у м-ксилольного раствора, а наибольший второй период у этилбензолного раствора. Скорость роста  $d\alpha/d\tau$  в первом периоде больше у о-ксилольного и этилбензолного электролита, самая маленькая у м-ксилольного. Во втором периоде скорость убывания  $d\alpha/d\tau$  выше у м-ксилольного электролита, а в третьем периоде у о-ксилольного. Значение  $d\alpha/d\tau$  является производной от концентрации (с) диссоциированных комплексов в растворе и передает скорость диссоциации, в растворе электролита. Поскольку  $\alpha$  является функцией концентрации ионов в растворе, а концентрация изменяется со временем, то справедливо тождество:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \frac{dc}{d\tau} = \frac{d\alpha}{d\tau} c, \text{ тогда все свойства функции } c=f(\tau) \text{ будут присущи функции } \alpha=f_1(\tau).$$

Процесс изменения  $\alpha$  во времени можно представить как результат последовательных реакций комплексных соединений  $A \xrightarrow{K_1^*} B \xrightarrow{K_2^*} C$ . Неэлектропроводящие комплексы А (сумма всех исходных комплексов) превращаются в электропроводящие комплексы В (сумма всех промежуточных комплексов), а последние превращаются в неэлектропроводящие комплексы С (сумма всех продуктов реакций). Концентрации комплексов А, В, С на данный момент времени  $\tau$  есть  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$ , соответственно, где их сумма всегда постоянна ( $c_1+c_2+c_3=c_0$ ). Концентрация электропроводящих комплексов В будет изменяться

согласно уравнению:

$$c_2 = c_0 \frac{K_1^*}{K_2^* - K_1^*} (\exp(-K_1^* \tau) - \exp(-K_2^* \tau)) \quad (1)$$

Максимальная концентрация комплексов В будет наблюдаться в точке, соответствующей  $dc_2/d\tau=0$ . В этой точке система находится в стационарном состоянии, для нее выполняется условие:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{K_1^* - K_2^*} \ln \frac{K_1^*}{K_2^*}, \text{ тогда максимум}$$

концентрации электропроводящего комплекса будет соответствовать максимуму на кривой электропроводность – время. Решая уравнение (1) в точке максимума, можно рассчитать отношение  $K_1^*/K_2^*$ , которое будет передавать соотношение

процессов диссоциации и ассоциации комплексных соединений в растворах алкилбензольных электролитов (табл. 2).

Таблица 2.

Отношение констант диссоциации и ассоциации комплексов в алкилбензольных электролитах.

Тип электролита	$K_1^*/K_2^*$
Этилбензол	$1,76 \cdot 10^{18}$
о-Ксилол	$1,91 \cdot 10^{15}$
п-Ксилол	$3,61 \cdot 10^{19}$
м-Ксилол	$1,32 \cdot 10^{23}$

Как видно из таблицы, скорость реакции, приводящей к накоплению электропроводящих частиц, значительно больше скорости ассоциации этих частиц. Причем в зависимости от изомерного состава электролита скорости реакции тоже сильно отличаются. Электролиты на основе о-ксилола обладают наименьшими отношениями  $K_1^*/K_2^*$  скоростей реакции, что отражается на их наименьшем периоде старения по отношению к другим изомерам. Наибольшее отношение между константами скоростей диссоциации-ассоциации наблюдается у м-ксилольных электролитов. Это означает, что электролиты на основе м-ксилола будут обладать большим временем работоспособности.

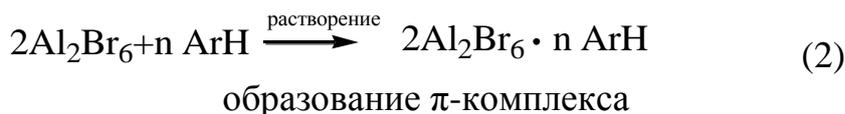
Химические превращения, приводящие к изменению концентрации ионов в растворах алкилбензольных электролитов, возможно, объяснить с помощью теории ассоциировано-диссоциированных комплексов, предложенной Ю.Я. Фиалковым, профессором Киевского политехнического института. Основные положения теории такие:

1) Индивидуальные неионные вещества растворяются в индифферентном растворителе с образованием ассоциированных комплексов.

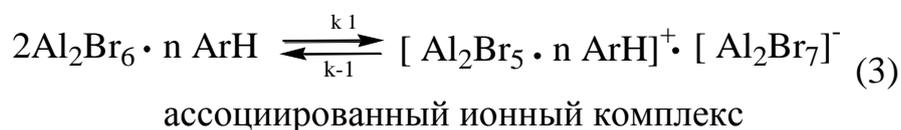
2) Переход продуктов присоединения непосредственно в разделенные ионы невозможен из-за высокого энергетического барьера такого процесса. Поэтому процессу электролитической диссоциации практически всегда предшествует процесс ионизации.

3) Последняя стадия процессов межмолекулярного взаимодействия – это процесс электролитической диссоциации.

На практике растворители редко проявляют индифферентность и, как правило, являются активными участниками реакции, что приводит к ионизации растворителя. На основании общей теории ассоциировано-диссоциированных комплексов в неводных растворах, ионизацию алкилбензолных электролитов можно представить как стадийный процесс с образованием промежуточных комплексов. На первой стадии растворение  $AlBr_3$  в алкилбензолах происходит с образованием  $\pi$ -комплексов:

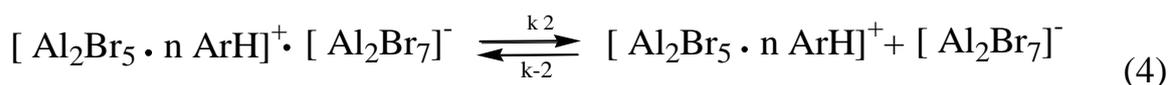


(где ArH - алкилбензол)  $\pi$ -комплекс не является электропроводящей системой, но может испытывать внутрикомплексную ионизацию:



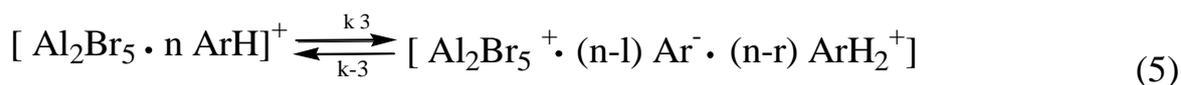
В этом комплексе сольватация идет по катиону, т.к. электронно-донорный растворитель сольватирует электронно-дефицитный катион, а анион – основание координационно-насыщенно анионами галогенида.

Ассоциированный ионный комплекс уже способен к диссоциации на катионы и анионы по схеме:

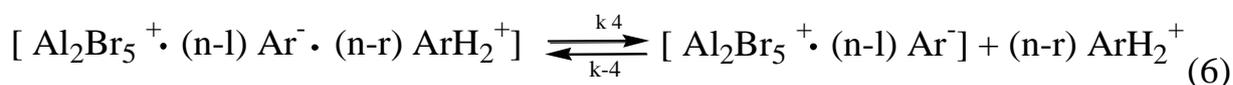


Это приводит к увеличению электропроводности, которое наблюдается в первом периоде.

Последовательно этому процессу, но с более медленной скоростью идет процесс ионизации растворителя при участии комплексного катиона  $[Al_2Br_5 \cdot n ArH]^+$ :



Затем образующиеся основание  $(n-1)Ar^-$  (арил радикал) взаимодействует с катионом  $[Al_2Br_5 \cdot n ArH]^+$  до нейтрального комплекса. По этой реакции образуется комплекс, известный в органической химии как  $\sigma$ -комплекс ( $ArH_2^+$ ):

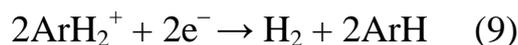


Ассоциация образовавшихся свободных ионов происходит по реакции:



Исходя из теории ассоциировано-диссоциированных комплексов, электродные реакции будут выглядеть следующим образом:

- 1) Катодные реакции восстановления алюминия и водорода из катионов по уравнениям:



- 2) Анодная реакция растворения алюминия:



Активность комплексных соединений сильно зависит от того, сколько метильных радикалов имеет алкилбензол, участвующий в образовании комплексной частицы. Общий вид кривых зависимости электропроводность – концентрация дуrolа в электролите с постоянной концентрацией  $\text{AlBr}_3$  51 мас. % представлен на рис.2.

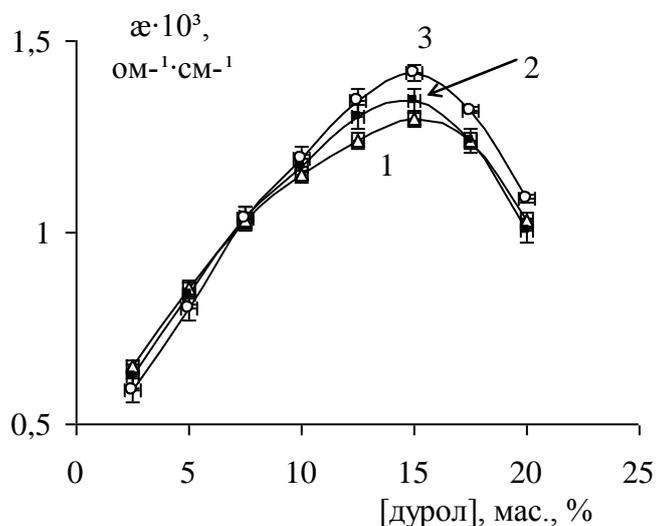


Рис.2 Зависимость удельной электропроводности от концентрации дуrolа в электролите:  
1 – о-ксилольный, 2 – п-ксилольный, 3 – м-ксилольный.

Увеличение концентрации дуrolа до 15 мас. %, для всех изомеров ксилола увеличивает электропроводность растворов. Введение дуrolа в концентрациях, больших 15 мас. %, приводит к снижению электропроводности. Максимальная проводимость наблюдается у м-ксилольного (дуrol 15 мас. %) электролита и

составляет  $\alpha=1,416 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Дурол как наиболее основное соединение активнее вступает в реакцию ионизации с последующей диссоциацией образовавшихся ионизированных комплексов. Увеличение концентрации дурола способствует накоплению катионов  $[\text{Al}_2\text{Br}_5 \cdot n\text{ArH}]^+$ .

Методом гравиметрии в м-ксилол-дурольном электролите (дурол 15 мас. %,  $\text{AlBr}_3$  51 мас. %) показана зависимость катодного выхода потоку алюминия от плотности тока  $i_k$  (табл.3).

Таблица 3.

Катодный выход по току Al в м-ксилол-дурольном электролите (дурол 15 мас. %,  $\text{AlBr}_3$  51 мас. %).

$i_k \cdot 10^3, \text{A/cm}^2$	Выход по току Al, %
0,5	58±3
1	61±3
2,5	68±2
5	82±3
10	98±2
15	93±3
20	87±2
25	80±3
30	75±2

В м-ксилол-дурольном электролите даже при малых плотностях тока катодный выход по току алюминия имеет относительно большие значения. При чем с ростом плотности тока происходит рост выхода по току. При достижении плотности тока  $1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  наблюдается максимальный выход по току алюминия близкий к 100%. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению выхода по току. При плотностях тока более  $1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  происходит увеличение доли тока идущей на выделение водорода, так же происходит разогревание электролита.

В работе показано, что с увеличением электропроводности в электролитах с введением дурола, происходит увеличение выхода по току Al. Методом гальваностатического осаждения-растворения на Pt-электрод при  $i_k = -1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  в течение 300 с производили осаждение Al, после чего ток меняли на анодный ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ) и по изменению потенциала от характерного для алюминированного

Pt-электрода до характерного чистому Pt-электроду наблюдали растворение Al  
рис.3.

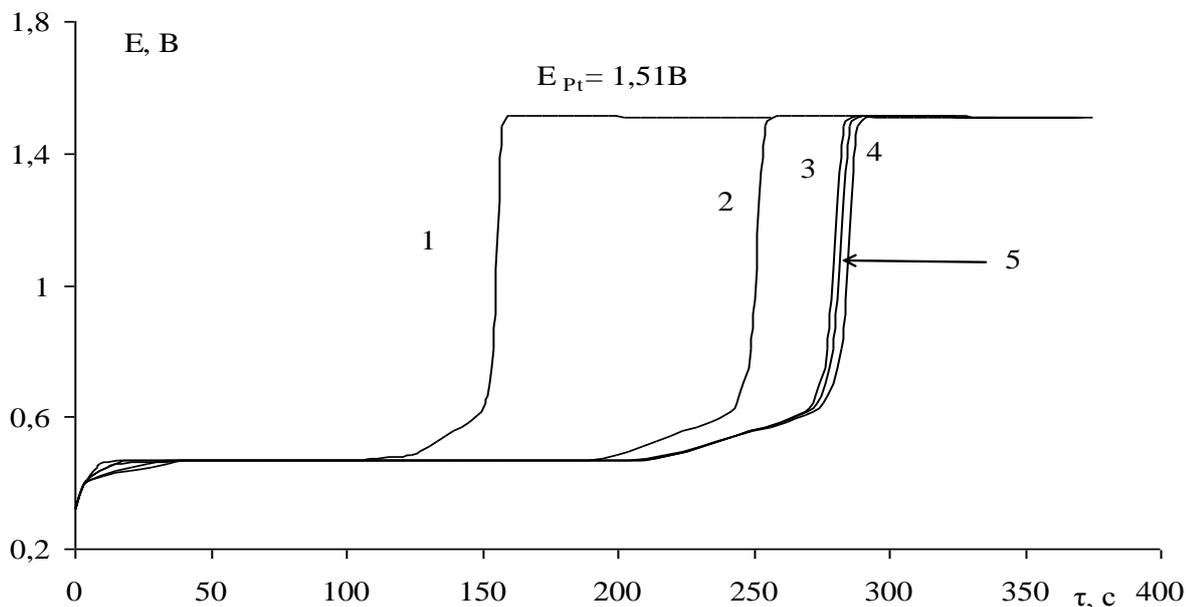


Рис.3. Гальваностатические кривые растворения Al на Pt –электроде в м-ксилол-дурольном электролите (AlBr<sub>3</sub> 51 мас. %):  
1 - без дуrolа, 2 - 5 мас. % дуrolа, 3 - 12,5 мас. % дуrolа, 4 - 15 мас. % дуrolа, 5 - 17,5 мас. % дуrolа.

Поскольку была выбрана одинаковая плотность тока и осаждения и растворения, то выход по току алюминия определяли из отношения времени растворения Al к его осаждению. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Результаты расчетов зависимости выхода по току алюминия в электролитах от концентрации дуrolа в растворе

Конц-я дуrolа, мас. %	О- ксилольный		П- ксилольный		М- ксилольный	
	$\tau_{\text{анод}} \text{ раств-я, с}$	Выход по току, %	$\tau_{\text{анод}} \text{ раств-я, с}$	Выход по току, %	$\tau_{\text{анод}} \text{ раств-я, с}$	Выход по току, %
0,0	88±1	29,3±0,3	148±1	49,3±0,4	160±1	53,3±0,7
2,5	166±2	55,3±0,7	206±2	68,7±0,6	218±1	72,7±0,3
5,0	242±1	80,7±0,3	247±1	82,3±0,4	259±2	86,3±0,7
7,5	267±3	89,0±1,0	269±1	89,7±0,3	281±1	93,7±0,3
10,0	290±1	96,7±0,3	278±2	92,7±0,3	290±1	96,7±0,3
12,5	291±1	97,0±0,3	291±1	97,0±0,3	291±2	97,0±0,7
15,0	292±1	97,3±0,4	290±2	96,7±0,3	295±1	98,3±0,3
17,5	291±2	97,0±0,7	290±1	96,7±0,3	289±1	96,3±0,3
20,0	290±1	96,7±0,3	287±1	95,7±0,3	292±3	97,3±1,0

Введение в ксилольные электролиты дуrolа до 15 мас. % увеличивает выход по току Al во всех электролитах. Увеличение концентрации более 15 мас. % снижает выход по току Al, но оставляет его на высоком уровне. Таким образом, введение в ксилольные электролиты дуrolа в концентрации более 15 мас. % не целесообразно. Метильные группы в дуrolе являются наиболее подвижными (с меньшей энергией связи с ароматическим кольцом), чем в ксилоле. Вследствие большей активности метильных групп процесс ионизации в ксилол-дуrolьных электролитах протекает с большей скоростью, чем в ксилольных. В результате получается больше катионов  $[Al_2Br_5 \cdot nArH]^+$ , из которых происходит последующее восстановление Al.

Химические превращения в алкилбензольных электролитах определяют изменение концентрации ионизированных частиц в растворе. В результате увеличения концентрации ионов в растворе наблюдается увеличение катодного выхода по току Al. С помощью метода гальваностатических кривых осаждения-растворения показано изменение катодного выхода по току Al и H<sub>2</sub> в электролитах во времени.

В м-ксилольном электролите в течение всего периода старения раствора проводились измерения выхода по току Al и H<sub>2</sub> (ток осаждения-растворения  $1 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>, время осаждения 300 сек), результаты представлены на рис. 4.

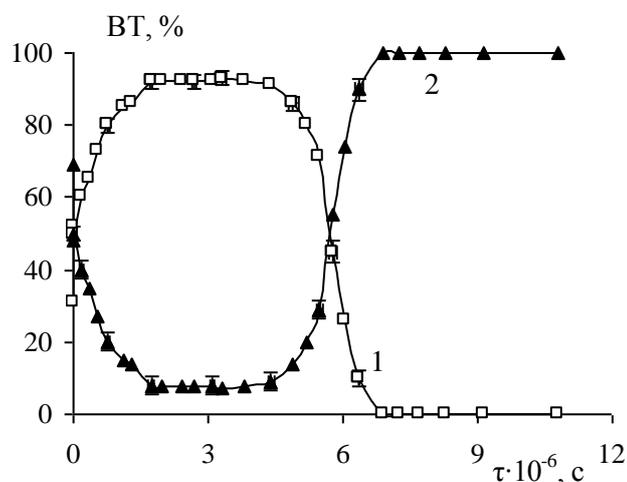


Рис.4. Изменение выхода по току Al и H<sub>2</sub> в м-ксилольном (AlBr<sub>3</sub> 51 мас. %) электролите: 1 – выход по току Al, 2 – выход по току H<sub>2</sub>.

Для увеличения катодного выхода по току алюминия в состав электролита необходимо добавить – дурул. При таком подходе к выбору состава электролита наилучшие результаты получены в м-ксилол-дурульном электролите ( $\text{AlBr}_3$  51 мас. %, дурул 15 мас. %) рис. 5.

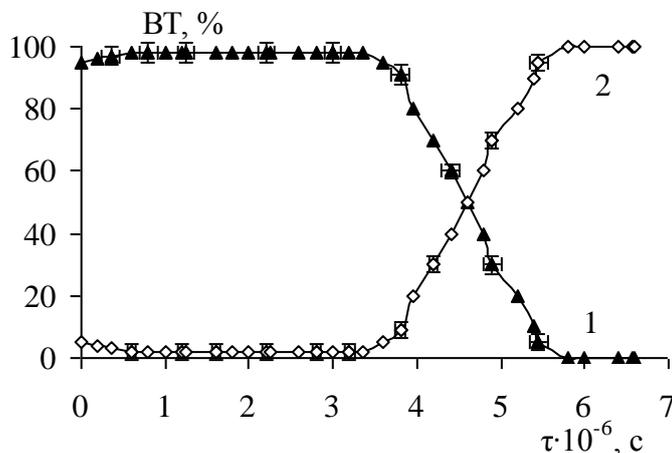


Рис. 5. Изменение выхода по току Al и  $\text{H}_2$  в м-ксилол-дурульном ( $\text{AlBr}_3$  51 мас. %, дурул 15 мас. %) электролите:  
1 – выход по току Al, 2 – выход по току  $\text{H}_2$ .

Выделенные периоды «старения» в этом электролите существенно короче по времени, чем в чистом м-ксилольном электролите. Введение дурула в электролит ускоряет ионизацию и диссоциацию комплексов, что приводит к увеличению выхода по току Al до значений 98%. Положительной характеристикой м-ксилол-дурульного электролита является то, что активность  $\text{ArH}_2^+$  с момента приготовления раствора очень низкая и до конца первого периода остается низкой, поэтому введение дурула приводит к подавлению параллельного процесса восстановления водорода из  $\text{ArH}_2^+$ . Основная проводимость в первом периоде приходится на катионы  $[\text{Al}_2\text{Br}_5 \cdot n\text{ArH}]^+$ , которые обеспечивают восстановление Al на катоде.

Методом циклической вольтамперометрии изучался процесс восстановления алюминия на Pt-электроре рис.6.

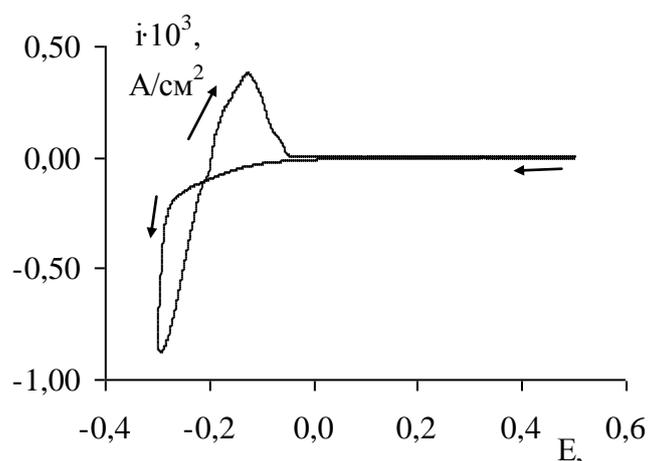


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма на Pt электроде в области потенциалов от 0,5В до -0,3В в м-ксилол-дурольном электролите.

На циклической кривой при потенциале  $-0,290 \pm 0,005\text{В}$  наблюдается точка перегиба, соответствующая началу выделения алюминия на Pt-электроде. После прохождения этой точки происходит резкий рост тока, при этом начинают протекать совместно реакции выделения водорода и восстановления алюминия. При развертке потенциала в обратном направлении наблюдается кривая с пиком, соответствующая растворению алюминия. Потенциал  $E_{\text{комп}} = -0,210 \pm 0,005\text{В}$ , где  $i_{\text{рез}}=0$  является точкой общей поляризационной кривой совмещенных процессов, и разделяет катодные и анодные ветви. Кривая с пиком растворения соответствует количеству осажденного Al в катодной области. Как только весь Al растворяется с поверхности электрода, циклическая кривая возвращается к виду кривой без Al.

Химические превращения в м-ксилол-дурольном электролите, приводят к накоплению сольватированных катионов бромидов алюминия в растворе. Методом электрохимической импедансной спектроскопии на Pt электроде показано, изменение кинетики процесса восстановления Al, которое наблюдается при «старении» электролита. На рис. 7 представлены годографы импеданса, полученные на электроде в среде электролита через определенные промежутки времени.

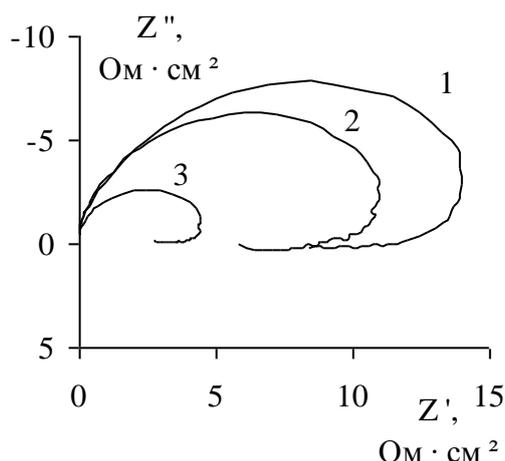


Рис. 7. Годограф импеданса в м-ксилол-дурольном электролите при  $E = -0,3$  В в приведенных координатах:

1 – сразу после приготовления, 2 – через 6 часов, 3 – через 21 час.

На электроде при потенциале  $-0,3$ В происходит восстановление алюминия и выделяется водород. Поверхность заполняется алюминиевым осадком, но при этом на годографе наблюдается искаженная область, соответствующая низким частотам. Со старением электролита общий вид годографов меняется, но при этом сохраняется искаженная низкочастотная часть. Для моделирования процесса была применена эквивалентная электрическая схема представленная на рис. 8.

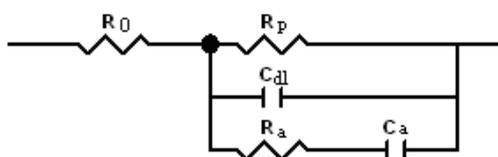


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема:  $R_0$  - сопротивление раствора,  $R_p$  – сопротивление переноса заряда,  $R_a$  – адсорбционное сопротивление,  $C_a$  – адсорбционная псевдоемкость,  $C_{dl}$  – емкость двойного слоя.

Общий импеданс реакции запишется виде:

$$Z_{совм} = R_0 + (R_p^{-1} + j\omega C_{dl} + (R_a + (j\omega C_a)^{-1})^{-1})^{-1}, \text{ где } j - \text{ комплексная единица, } \omega - \text{ круговая}$$

частота переменного тока. Для этой модели принимается, что частицы, проходя через двойной слой, адсорбируются на поверхности электрода, при этом протекание фарадеевского тока затруднено. Адсорбционная емкость моделирует накопление промежуточных частиц в их адсорбированном состоянии. Эти частицы не могут непосредственно участвовать в фарадеевских процессах на электроде, однако могут на нем адсорбироваться с переносом заряда.

При анализе годографа импеданса по предложенной эквивалентной схеме

использовалась только высокочастотная и среднечастотная часть. Экспериментально полученная искаженная низкочастотная часть заменялась математической моделью рис. 9.

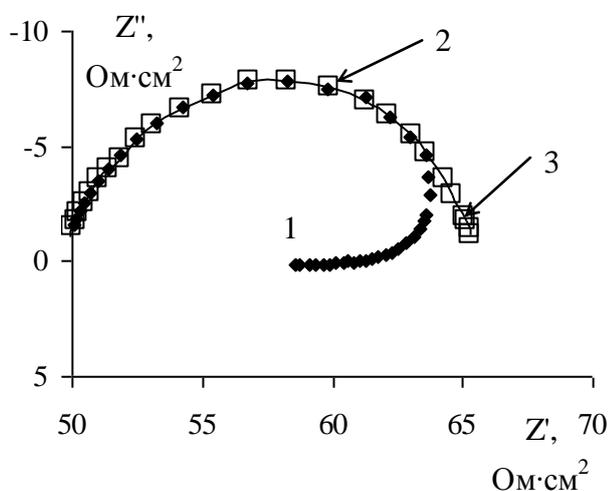


Рис. 9. Годограф импеданса совмещенных реакций выделения водорода и восстановления Al:

1 – экспериментальные результаты, 2 – математическая модель для высоких и средних частот, 3 – математическая модель низкочастотной части.

Таким образом, при математическом моделировании получался спектр импеданса, который передавал состояние поверхности электрода при протекании совмещенных реакций при условном отсутствии заполнения поверхности новой фазой во время измерения. Расчет параметров эквивалентной электрической схемы представлен в табл. 5.

Таблица 5.

Параметры для эквивалентной электрической схемы

Номер годографа	$R_0$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_a \cdot 10^6$ , Ф/см <sup>2</sup>	$C_{dl} \cdot 10^6$ , Ф/см <sup>2</sup>
1	49,8	15,0	8,0	1,0	70
2	38,2	12,5	8,0	1,0	70
3	36,2	4,2	8,0	1,0	70

В результате химических превращений сопротивление раствора уменьшается, что связано с увеличением ионизированных частиц в растворе. Почти в четыре раза уменьшается сопротивление переноса заряда. Такое сильное изменение может быть связано с уменьшением доли  $\sigma$ -комплексов в электродном процессе, оказывающих большее сопротивление, нежели сольватированные катионы бромидов алюминия. Процесс восстановления алюминия в этих условиях

протекает быстрее, подавляя выделение водорода. На состояние двойного слоя Pt-электрода химические превращения не оказывают существенного влияния, также не изменяется механизм разряда адсорбированных частиц.

Гальванические алюминиевые осадки изучались методами электронной и оптической микроскопии. В свежеприготовленном м-ксилол-дурольном электролите ( $\text{AlBr}_3$  51 мас. %, дурол 15 мас. %) с толщиной покрытия до 5 мкм получают достаточно плотные поликристаллические осадки рис.10. Средний размер зерна составляет 0,5 - 1 мкм.

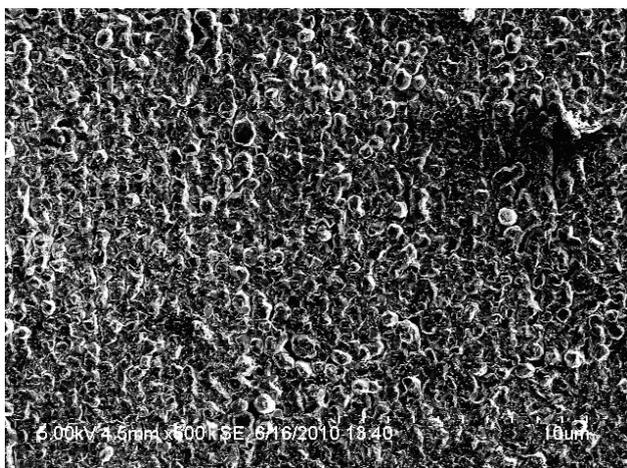


Рис.10. Микрофотография поверхности Al-осадка, толщиной 5 мкм.



Рис. 11. Микрофотография поверхности Al-осадка, толщиной 20 мкм.

С ростом толщины осадка происходит укрупнение зерна кристалла в 3 - 4 раза. При толщине покрытия порядка 20 мкм (рис.11.) можно наблюдать усиленный рост крупных кристаллов, начинают образовываться дендриты (рис.12 и 13).

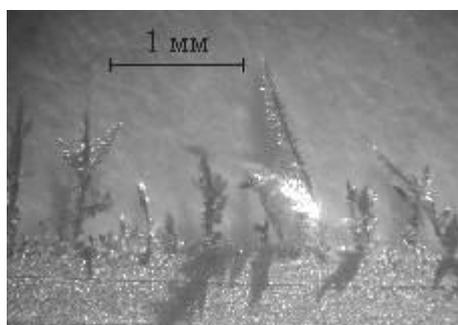


Рис. 12. Дендриты, полученные на плоском электроде.



Рис. 13. Общий вид дендритов.

Растущие дендриты могут достигать 15 мм в длину, но средний размер образующихся дендритов обычно 1-2 мм.

Установлено, что химические превращения не влияют на структуру получаемых осадков. Размер и пропорциональный состав зерен осадка в зависимости от «старения» электролита представлен в табл. 6 и 7.

Таблица 6.

Пропорциональный состав зерен в зависимости от времени «старения» электролита при толщине покрытия 5 мкм.

Время Размер зерен, мм	Пропорциональный состав размеров зерен, %			
	Сразу после приготовления	20 дней	43 дня	52 дня,
0,5-1	42,5± 0,5	42,5±0,3	43,3±0,2	41,5± 0,4
>1-1,5	42,5± 0,5	41,5±0,2	42,7±0,5	43,4±0,3
>1,5-2	15,0± 0,3	16,0±0,5	14,0±0,4	15,1±0,1

При толщине покрытия 5 мкм размер зерна изменяется от 0,5 до 2 мкм.

Таблица 7.

Пропорциональный состав размеров зерен Al осадка в зависимости от времени «старения» электролита при толщине покрытия 10 мкм.

Время Размер зерен, мм	Пропорциональный состав размеров зерен, %			
	Сразу после приготовления	20 дней	43 дня	52 дня,
1-5	12,0± 0,3	11,0±0,3	14,5±0,2	9,5± 0,4
>5-8	47,8± 0,2	49,0±0,2	46,0±0,5	50,0± 0,5
>8-10	29,4± 0,3	29,0±0,4	30,5±0,1	31,4±0,3
>10	10,8±0,4	11,0±0,4	9,0±0,4	10,1±0,1

При толщине покрытия 10 мкм размер зерна изменяется от 1 до 10 мкм.

Структура и размер зерен от периода «старения» электролита не зависят. По структуре, полученные осадки, преимущественно относятся к равнозернистым т.е. состоящим из зерен приблизительно одинаковых размеров. По относительным размерам относятся к крупнозернистым осадкам. При этом наблюдается большое количество дендритов на поверхности покрытия. Дендриты состоят из кристаллов правильной формы с гладкими гранями и четко выраженными ребрами. Возникновение дендритов обусловлено потерей устойчивого фронта роста осадка. При электровосстановлении алюминия происходят два параллельных процесса: рост и пассивирование растущей поверхности. От соотношения скоростей этих процессов и зависит величина активной поверхности электрода. В процессе роста поликристаллического осадка происходит

перераспределение тока между отдельными участками электрода. Там, где поверхность сильнее пассивирована, плотность тока падает, рост кристаллов замедляется. Ток перераспределяется на непассивированные участки, где его плотность увеличивается и соответственно скорость восстановления Al тоже увеличивается. Поскольку перераспределение тока в электролите затруднено, имеется тенденция к укрупнению зерна с ростом толщины покрытия. В роли частиц пассиваторов могут выступать молекулы органических соединений, образующиеся в растворе электролита.

В м-ксилол-дурольном электролите (AlBr<sub>3</sub> 51 мас. %, дурол 15 мас. %) в первом и во втором периоде «старения» на Pt катоде были получены Al осадки. Методом оптико-эмиссионной спектроскопии производился анализ химического состава Al. Для анодов использовались образцы из алюминия чистотой 99,78%. Результаты анализа химического состава осадков представлены в табл. 8.

Таблица 8.

Химический состав Al осадка в зависимости от времени «старения» м-ксилол дурольного (15 мас.%) электролита (анод Al 99,78%).

Элементы	Состав анода, мас.%	Состав катодного осадка				
		Сразу после приготовления ЭА, мас.%	3 суток, мас.%	8 суток, мас.%	41 сутки, мас.%	47 суток, мас.%
Железо	0,080	0,050	0,038	0,037	0,039	0,038
Титан	0,014	0,013	0,011	0,009	0,006	0,004
Кремний	0,060	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
Цинк	0,020	0,014	0,012	0,015	0,014	0,010
Медь	0,042	0,040	0,034	0,033	0,036	0,035
Алюминий	99,784	99,881	99,903	99,905	99,903	99,911

Электрохимическое восстановление алюминия из м-ксилол-дурольного электролита позволяет повысить степень, чистоты алюминия. При этом происходит снижение содержания таких примесей как железо, титан и особенно кремний. Содержание цинка и меди в катодном осадке по сравнению с исходным анодом изменяется не значительно. Это связано с тем, что эти металлы способны соосаждаться с алюминием в растворе электролита. Такие примеси как железо, титан и кремний, присутствующие в составе анода, накапливающиеся в электролите и в значительном количестве в состав осадка не включаются.

## Выводы

1. Установлены, количественные характеристики продолжительности первого периода «старения» алкилбензольных электролитов: для орто-ксилольного  $3,04 \cdot 10^6$  с (35 суток), для пара-ксилольного  $3,89 \cdot 10^6$  с (45 суток), для мета-ксилольного  $4,4 \cdot 10^6$  с (51 суток), для этилбензольного  $3,63 \cdot 10^6$  с (42 суток). Продолжительность второго периода составляет для орто-ксилольного  $4,29 \cdot 10^6$  с (50 суток), для пара-ксилольного  $4,16 \cdot 10^6$  с (48 суток), для мета-ксилольного  $3,89 \cdot 10^6$  с (45 суток), для этилбензольного  $6,02 \cdot 10^6$  с (70 суток).

2. Изучена концентрационная зависимость удельной электропроводности растворов ксилол-дурольных электролитов в широком диапазоне концентраций дуrolа (от 2,5 до 20 мас.%). При концентрации дуrolа в растворах до 15 мас.% электропроводность увеличивается, а при концентрации более 15 мас.% происходит снижение электропроводности. Установлено, что дуrol ускоряет химические превращения в ксилольных растворах, при этом повышается катодный выход по току алюминия. Наибольший выход по току алюминия (98%) наблюдается в электролите состава: мета-ксилол 34 мас. %, дуrol 15 мас. %,  $AlBr_3$  51 мас. %.

3. Впервые предложено описывать химические превращения в алкилбензольных электролитах алюминирования с помощью теории ассоциировано-диссоциированных комплексов. Представлен механизм превращений комплексных соединений.

4. Установлено, что по структуре полученные покрытия преимущественно относятся к равнозернистым, по относительным размерам – к крупнозернистым осадкам. Химические превращения, происходящие в электролитах, не влияют на структуру осадков алюминия.

5. Изучена возможность рафинирования алюминия в алкилбензольных электролитах. Наиболее эффективно электролиты очищают алюминий от кремния, что позволяет снизить его содержание в исходном сплаве с 0,06 % до 0,002 %, при этом чистота алюминия повышается от 99,78 % до 99,90 %.

## Основное содержание диссертации изложено в публикациях

- 1) Шавкунов С.П., Чернышев В.Е. / Исследования кинетики обратимого восстановления алюминия в ксилол-дурольном электролите // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 107-112.
- 2) Шавкунов С.П., Чернышев В.Е., Польшина Е.Ю, Смелтер А.А. / Исследования электрохимических свойств ксилол-дурольного и ксилольного электролитов алюминирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 3. С. 35-40.
- 3) Чернышев В.Е., Шавкунов С.П. / Изучение алкилбензольных электролитов алюминирования методом циклической вольтамперометрии // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 1. С. 38-44.
- 4) Шавкунов С.П., Чернышев В.Е., Польшина Е.Ю. / Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых гальванопокрытий, полученных из электролитов на основе ксилола // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 5. С. 39-41.
- 5) Чернышев В.Е., Шавкунов С.П. / Исследования свойств электролита алюминирования состава ксилол-дурол- $\text{AlBr}_3$  // Сборник материалов 1-ой международной научно-практической конференции, Тамбов, 20-21 октября 2009, С. 32-34.
- 6) Чернышев В.Е., Лебедева М.В. / Изучение фазовой границы оксида алюминия  $\text{Al}$ -фольга методами электронной микроскопии // Сборник тезисов докладов по IX Международному Курнаковскому совещанию по физико-химическому анализу, Пермь, 5-9 июля 2010, С. 258.
- 7) Чернышев В.Е., Лебедева М.В. / Исследование влияния глубины оксидирования  $\text{Al}$ -фольги на скорость анодных процессов в неводных электролитах // Сборник тезисов докладов по IX Международному Курнаковскому совещанию по физико-химическому анализу, 5-9 июля 2010, С. 259.
- 8) Чернышев В.Е., Шавкунов С.П. / Исследование электрохимических свойств системы ксилол- $\text{AlBr}_3$ -дурол // Сборник тезисов докладов по IX Международному Курнаковскому совещанию по физико-химическому анализу, Пермь, 5-9 июля 2010, С. 260.
- 9) Чернышев В.Е., Шавкунов С.П. / Исследование электрохимических свойств системы ксилол- $\text{AlBr}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  // Сборник тезисов докладов по IX Международному Курнаковскому совещанию по физико-химическому анализу, Пермь, 5-9 июля 2010, С. 261.
- 10) Чернышев В.Е., Шавкунов С.П. / Электронная микроскопия катодновосстановленного алюминия // Сборник тезисов докладов по IX Международному Курнаковскому совещанию по физико-химическому анализу, Пермь, 5-9 июля 2010, С. 262.
- 11) Чернышев В.Е. / Ксилол-дурольный электролит алюминирования // Сборник материалов 18-ой всероссийской (с международным участием) научно-практической конференции молодых ученых и студентов, Тобольск, 15 октября 2010, С.36-37.
- 12) Шавкунов С.П., Чернышев В.Е. / Исследование электрохимических превращений в орто-ксилольном электролите алюминирования и влияние следов воды на эти процессы // Вестник пермского университета. Серия «Химия». 2011. № 3. С.39-46.

Подписано в печать 02.10.2012 г.  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1 Тираж 100 экз. Заказ № 274  
Типография Пермского университета.  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15