

## ВЫБОР СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЛЮМИНИЕВЫМ АНОДОМ

Удод П.А.

научные руководители канд. хим. наук Королева Г.А., Королев Г.Т.

*Сибирский федеральный университет*

Химические источники тока (ХИТ) в настоящее время являются наиболее перспективным электрохимическим способом преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую. Можно выделить следующие достоинства ХИТ: высокий коэффициент полезного действия; бесшумность; безвредность; возможность использования в космосе и под водой, в переносных устройствах, на транспорте и т.д.

К химическим источникам тока относятся: гальванические элементы (ГЭ), аккумуляторы (ЭА) и топливные элементы (ТЭ). Компоненты гальванического элемента – окислитель (катод), восстановитель (анод) и электролит расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов ГЭ не может больше работать, поэтому он и называется первичным химическим источником тока.

Промышленность в основном выпускает гальванические элементы с использованием цинковых анодов и катодов из оксидов марганца, меди, ртути, серебра и свинца. Основным недостатком цинка как анода является низкая емкость на единицу массы. Поэтому в последнее время все более широкое распространение в качестве материала анода получает магний. Интенсивно изучаются электрохимические системы с применением алюминиевых анодов. Этот металл характеризуется высокой емкостью на единицу массы и единицу объема, он доступен и имеет невысокую стоимость. Однако промышленность ГЭ с алюминиевым анодом в настоящее время не выпускает, так как разработчики встретились с серьезными трудностями, обусловленными коррозией и пассивацией алюминия. Сложность решения этой проблемы заключается в том, что меры, снижающие коррозию металла, обычно приводят к усилению пассивации, и, наоборот. Вопрос о поиске оптимальных условий, при которых коррозия и пассивация алюминия проявляется в минимальной степени, остается актуальным.

Целью настоящей работы является выбор состава электролита для ГЭ с алюминиевым анодом. Электролиты ХИТ служат ионными проводниками между электродами, а также отделяют восстановитель (анод) от непосредственно контакта с окислителем (катодом). Применяемые электролиты должны обладать следующими свойствами:

- Иметь высокую ионную проводимость;
- Обладать малой коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам элемента;
- Быть устойчивым при работе элемента и его хранении, а также при контакте с восстановителем, окислителем и продуктами реакции.

Важно также, чтобы компоненты электролита способствовали смещению потенциала анода в отрицательную область, а потенциала катода – в положительную. В этом случае ЭДС гальванического элемента будет возрастать.

Стандартное значение окислительно-восстановительного потенциала пары  $Al^{3+}/Al$  в кислой среде равно  $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1,66$  В. В щелочной среде потенциал этой пары смещается в отрицательную область. И составляет  $E^0_{[Al(OH)_4]^-/Al,OH^-} = -2,31$  В, отсюда следует, что в щелочной среде потенциал алюминиевого электрода более отрицателен,

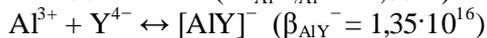
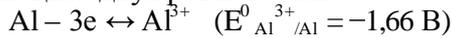
чем в кислой среде. Однако в щелочной среде алюминий подвергается сильной коррозии.

Нами было решено исследовать электролиты, содержащие ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевую соль) → Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y или сульфосалициловую кислоту (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S) → H<sub>3</sub>Ssal.

С ЭДТА катионы Al<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы двух типов: [AlY]<sup>-</sup> и [AlHY], с константами образования β<sub>AlY<sup>-</sup></sub> = 1,35·10<sup>16</sup> и β<sub>AlHY</sub> = 2,51·10<sup>8</sup>, соответственно.

Нами рассчитаны стандартные электродные потенциалы для этих окислительно-восстановительных пар.

Суммарный процесс Al + Y<sup>4-</sup> - 3e ↔ [AlY]<sup>-</sup> можно представить как комбинацию двух равновесий:



Уравнение Нернста для первого равновесия имеет вид:

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + (0,059/3 \cdot \lg[\text{Al}^{3+}])$$

$$\text{Так как } \beta_{\text{AlY}^{-}} = \frac{[\text{AlY}^{-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}, \text{ то } [\text{Al}^{3+}] = \frac{[\text{AlY}^{-}]}{\beta_{\text{AlY}^{-}}[\text{Y}^{4-}]}$$

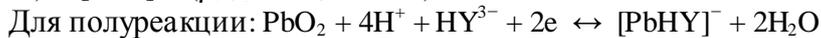
Подставив значение концентрации ионов алюминия в уравнение Нернста для первого равновесия получим E<sup>0</sup><sub>[AlY]<sup>-</sup>/Al, Y<sup>4-</sup></sub> = -1,98 В.

Аналогично рассчитывается стандартный потенциал системы, в которой образуется комплекс [AlHY]. E<sup>0</sup><sub>[AlHY]/Al, HY<sup>3-</sup></sub> = -1,82 В.

Таким образом, включение в состав электролита ЭДТА способствует смещению потенциала анода в отрицательную область.

В качестве катода во многих гальванических элементах используется диоксид свинца, как вещество, имеющее высокий потенциал и хорошую электронную проводимость. Для системы PbO<sub>2</sub> → Pb<sup>2+</sup> в кислой среде E<sup>0</sup><sub>PbO<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>/Pb<sup>2+</sup></sub> = 1,45 В.

Рассмотрим, как повлияет на потенциал этой пары присутствие в растворе ЭДТА. Катионы Pb<sup>2+</sup> образуют с ЭДТА два типа комплексов: [PbHY]<sup>-</sup> (β<sub>PbHY<sup>-</sup></sub> = 4,07·10<sup>10</sup>) и [PbY]<sup>2-</sup> (β<sub>PbY<sup>2-</sup></sub> = 1,10·10<sup>18</sup>).



$$E^0_{\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{HY}^{3-}/[\text{PbHY}]^{-}} = 1,77 \text{ В.}$$



$$E^0_{\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{Y}^{4-}/[\text{PbY}]^{2-}} = 1,99 \text{ В.}$$

Следовательно, ЭДТА увеличивает стандартный электродный потенциал катода.

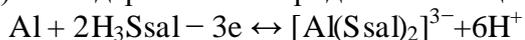
В состав электролита часто вводят добавки веществ, снижающих коррозию катода, например, хромат ионы. Оценим, как изменится стандартный потенциал катода в растворе, содержащем CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы. Хромат-ионы с ионами Pb<sup>2+</sup> образуют малорастворимую соль: Pb<sup>2+</sup> + CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ↔ PbCrO<sub>4</sub> (ПР = 1,8·10<sup>-14</sup>)

Рассчитанный нами через ПР стандартный электродный потенциал для полуреакции PbO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2e ↔ PbCrO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O составляет

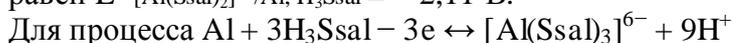
$$E^0_{\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{CrO}_4^{2-}/\text{PbCrO}_4} = 1,83 \text{ В.}$$

Следовательно, присутствие в электролите хромат-ионов способствует смещению потенциала катода в положительную сторону.

Катионы Al<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы с двумя (β<sub>2</sub> = 6,76·10<sup>22</sup>) и тремя (β<sub>3</sub> = 7,76·10<sup>28</sup>) кислотными остатками сульфосалициловой кислоты (условная формула H<sub>3</sub>Ssal). Стандартный электродный потенциал для полуреакции



$$\text{равен } E^0_{[\text{Al}(\text{Ssal})_2]^{3-}/\text{Al}, \text{H}_3\text{Ssal}} = -2,11 \text{ В.}$$



$$E^0_{[\text{Al}(\text{Ssal})_3]^{6-}/\text{Al}, \text{H}_3\text{Ssal}} = -2,23 \text{ В.}$$

Проведенные нами расчеты по влиянию сульфосалициловой кислоты на потенциал алюминиевого электрода показали смещение  $E^0$  в большей степени, чем для растворов, содержащих ЭДТА, но кислота вступает в химическое взаимодействие с катодом  $PbO_2$ , поэтому дальнейшее изучение процесса в кислой среде нами не проводилось.

Для создания слабокислотной среды, в которой коррозия и пассивация алюминия протекают с минимальной скоростью, нами использован ацетатный буферный раствор с  $pH=5$ . С помощью кондуктометра «Эксперт 002» были измерены величины удельной электропроводности используемых растворов (табл.1). Для увеличения электропроводности в электролит были введены добавки хлорида калия (0,01M и 1M). Известно, что хлорид-ионы снижают пассивацию алюминиевого электрода.

Таблица 1

Значения удельной электропроводности при  $25^{\circ}C$  растворов, используемых для подбора электролита гальванического элемента.

Состав электролита, концентрация (моль/л) компонентов	Удельная электропроводность при $25^{\circ}C$ , мСм
Ацетатный буферный раствор ( $pH=5$ )	6,55
Ацетатный буферный раствор ( $pH=5$ )+ЭДТА (0,1M)+KCl (0,01M)	24,99
Ацетатный буферный раствор ( $pH=5$ )+ЭДТА (0,1M)+KCl (1M)	107,2

Оптимальным составом с наибольшей электропроводностью(107,2мСм) оказался последний электролит: ацетатный буферный раствор ( $pH=5$ )+ЭДТА (0,1M)+KCl(1M)

Были измерены потенциалы катода и анода в электролитах разного состава (табл.2). Измерения проводили на установке, схема которой приведена на рис.1

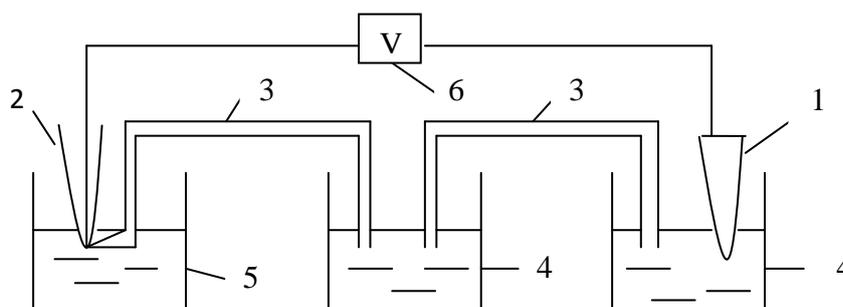


Рис.1. 1 – электрод сравнения; 2 – изучаемый электрод; 3 – электрический ключ; 4 – раствор KCl (1 M); 5 – раствор изучаемого электролита; 6 – высокоомный вольтметр.

В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод. В случае определения потенциала катода применяли платиновый электрод.

В современных ГЭ электролит, как правило, используется в матричной форме (матричный электролит). С этой целью инертное вещество (асбест), обладающее хорошей поглощательной способностью, пропитывают раствором электролита. В результате матрица будет иметь хорошую ионную проводимость. Применение матричных электролитов позволяет уменьшить межэлектродное пространство и,

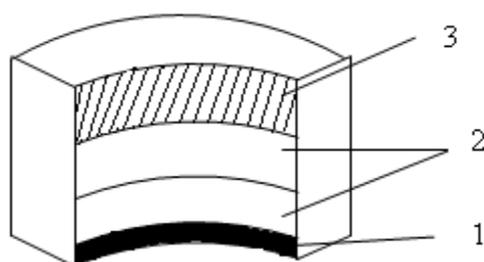
следовательно, сделать элемент более компактным. Кроме того отсутствие свободного электролита делает элементы более удобными в изготовлении и эксплуатации.

Таблица 2

Потенциалы электродов в растворах электролитов разного состава

Электрод	Состав электролита, концентрация (моль/л) компонентов в растворе	Потенциал электрода относительно СВЭ, В
Pt	PbO <sub>2</sub> +ЭДТА(0,1М)+ацетатный буферный раствор (pH=5)	+0,62
Pt	PbO <sub>2</sub> +ЭДТА(0,1М)+KCl(1М)	+0,73
Pt	PbO <sub>2</sub> +KCl(1М)	+0,75
Al	ЭДТА(0,1М)+ацетатный буферный раствор (pH=5)	-1,77
Al	ЭДТА(0,1М)+KCl(1М)+ацетатный буферный раствор (pH=5)	-1,79

Для проверки эффективности состава электролита нами был собран дисковый гальванический элемент. В низкий цилиндрический корпус помещали алюминиевый анод, который накрывали двумя асбестовыми прокладками, пропитанными электролитом (матричный электролит). Далее помещали активный материал катода (PbO<sub>2</sub>+C), также пропитанный электролитом. Сверху цилиндр закрывали металлической крышкой. Конструкция такого элемента представлена на рис.2. Была измерена ЭДС собранного элемента.



- 1 – алюминиевый анод;
- 2 – матричный электролит;
- 3 – активная масса катода.

Рис. 2 Конструкция дискового элемента

Для гальванического элемента Al/электролит/PbO<sub>2</sub>/C при использовании электролита оптимального состава: ЭДТА(0,1М); KCl(1М); ацетатный буферный раствор(pH=5), величина ЭДС составила 1,92В (в промышленных батарейках≈1,5В)

На основании полученных результатов нами сделаны следующие выводы:

1. Использование электролитов, обладающих комплексообразовательной способностью, позволяет увеличить эффективность работы гальванического элемента;
2. Подобран комплексообразующий реагент, смещающий потенциалы катода(в положительную область) и анода( в отрицательную область);
3. Состав комплексообразующего электролита необходимо оптимизировать, вводя различные добавки, увеличивающие электропроводность, уменьшающие пассивацию, снижающие коррозию;
4. Необходимы дальнейшие исследования составов электролитов для гальванических элементов с алюминиевым анодом.