

УДК 544.6

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2020 г. Ю. Н. Шалимов^{1, *}, В. И. Кудряш²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

²Федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации”, Воронеж, Россия

*E-mail: shalimov_yn@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Рассмотрены вопросы анодного растворения алюминия и предложен механизм осуществления процесса, подтвержденный результатами эксперимента. Установлено, что в качестве доказательной базы, подтверждающей этот механизм, для расчета равновесного потенциала анодного окисления воды следует использовать уравнение Нернста–Петерса, позволяющее определить реальную температуру в зоне реакции.

DOI: 10.31857/S0367676520090306

ВВЕДЕНИЕ

Первые сведения о наличии тепловых явлений на электродах в электрохимических системах были опубликованы еще проф. Н.Н. Бекетовым (1827–1911 г.), где он высказал твердое обоснование того, что их проявление связано с изменением свойств веществ (их природы), а также ряд теоретических положений о зависимости направлений реакций от состояния реагентов и внешних условий. Его работы были продолжены проф. Д.Н. Грицаном, а впоследствии и в работах проф. А.И. Фаличевой.

Анодное растворение металлов лежит в основе их размерной электрохимической обработки и других процессов, связанных с их окислением в растворе электролита. Весьма интересны такие процессы при протекании реакций на алюминиевом аноде в водных растворах электролитов, которые осложняются наличием на его поверхности оксидно-гидроксидных слоев и не описываются с позиций классических представлений электрохимии. К ним относятся увеличение скорости саморастворения металла при повышении температуры, в присутствии анионов-активаторов, влияние различных форм поляризующего тока на особенности анодного поведения алюминия и его сплавов [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Современные представления о теплофизике электрохимических процессов достаточно пол-

но описываются классическим уравнением переноса импульса энтальпии за счет различных видов теплопередачи: излучением, конвекцией, химической компонентой [2, 3], где переносом импульса энтальпии за счет первого компонента можно фактически пренебречь, так как в растворах уровень энергии практически лежит вне диапазона частот излучения. Второе слагаемое уравнения, определяет перенос импульса энтальпии за счет конвекции. Результаты этого переноса могут быть определены и подтверждены экспериментально и, наконец, самый главный компонент – химическая составляющая. Роль этого компонента является определяющей, поскольку формульный вариант описания отражает существо процесса, не раскрывая природы структур вещества и физико-химических преобразований.

Особенности анодного поведения алюминия состоит в том, что классическая реакция перехода электрона от неоxygenного элемента (алюминия) имеет лишь формальный смысл, поскольку он уже окислен до начала реакции. Именно это обстоятельство является предметом дискуссий.

При анодном окислении алюминия в стандартном электролите, содержащем 15% NaCl позволило некоторым авторам [4, 5] предположить, что окисление осуществляется за счет взаимодействия иона хлора Cl⁻ с алюминиевым электродом. Однако представление об определяющей роли ионов Cl⁻ в процессе анодного окисления алюминия ошибочно, по меньшей мере, по двум причинам: отрицательный ион Cl⁻ не может контак-

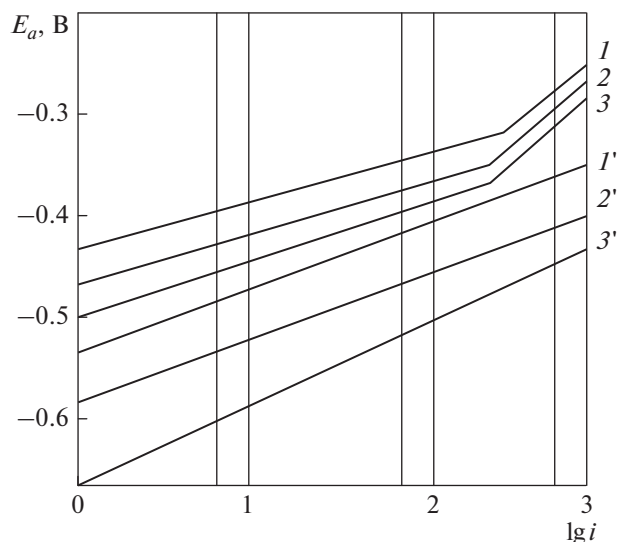
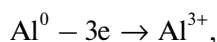


Рис. 1. Зависимости потенциала E_a алюминиевого электрода от величины плотности анодного поляризующего тока при электролизе в растворе хлорида натрия различной концентрации (1 – 5, 2 – 15, 3 – 25%) в отсутствии (1–3) и при воздействии ультразвуковых колебаний (1'–3').

тировать с алюминиевым электродом, так как его электродный потенциал в отсутствие анодного тока относительно каломельного электрода составляет -1.66 В и сохраняет отрицательный потенциал при всех рабочих значениях плотности анодного тока, что с учетом правил кулоновского взаимодействия препятствует прямому контакту ионов Cl^- с анодом; предлагаемый механизм образования пор за счет питтинговой коррозии должен был бы приводить к случайному характеру распределения плотности пор на поверхности электрода, что опровергается экспериментально установленной пропорциональной зависимостью этого параметра от плотности анодного тока. Приведенные выше доводы подтверждены экспериментально полученными гальваностатическими зависимостями для алюминиевого электрода (рис. 1).

Обычно анодное окисление алюминия представлялось следующей реакцией:



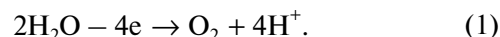
что не соответствует, по нашим представлениям, действительному ходу процесса, поскольку Al единственный элемент из группы IIIA системы элементов Д.И. Менделеева имеет постадийный механизм отдачи валентных электронов. Причем, каждая стадия процесса окисления приводит к изменению энергии иона алюминия в следующей последовательности: 5.9, 18.8, 28 эВ. Такое значительное изменение энергии иона в этом процессе приводит к выделению тепловой энергии в зоне реакции, порождая тепловой импульс в



Рис. 2. Образование газообразного кислорода на аноде при окислении алюминия в 15% растворе NaCl, при 40°C , катод нержавеющая сталь X18H9T.

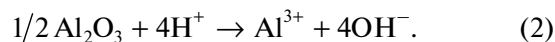
этом месте и вызывая последовательный ряд взаимосвязанных релаксационных процессов.

Теперь необходимо более подробно остановиться на различной природе механизмов анодного растворения алюминия. Мы предполагаем, что оксид алюминия, находящийся на поверхности электрода, взаимодействует с ионами водорода, которые являются продуктами реакции окисления воды на аноде:

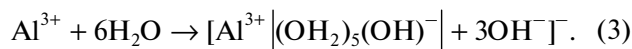


В этой реакции кислород фактически существует в двух формах – атомарной и молекулярной. Выделение кислорода на аноде показано на рис. 2, а его количество в молекулярной форме, выделившееся в процессе электролиза, контролировалось импульсно-капельным кулонометром [1]. Таким образом, для расчета теплового баланса процесса анодного окисления алюминия имеются все необходимые параметры.

Что же касается образования гидроксокомплекса алюминия, то процесс осуществляется по схеме:



Далее реакция протекает с одновременным гидратированием иона Al^{3+} :



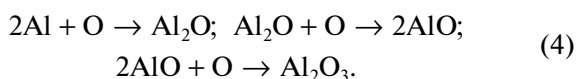
Образование такой химической связи (мультиплетная, донорно-акцепторная связь) возможно и осуществляется только благодаря исключительной гидрофильности иона Al^{3+} (малый радиус комплексобразователя при относительно большом заряде).

Остается показать, или привести убедительные доводы, что при данных условиях электролиза в растворе NaCl возможен процесс разложения воды на аноде. Приведенная на рис. 2 фотография подтверждает возможность такого процесса.

Расчет потенциала электрода по формуле Нернста показывает, что равновесное значение потенциала окисления воды соответствует невозможности ее окисления в этом случае. Поэтому встал вопрос — какова же температура в зоне реакции? Для определения температуры в зоне двойного электрического слоя мы использовали формулу Нернста—Петерса дающую возможность оценки температуры в зоне реакции. Расчет показал, что для достижения стандартного окислительно-восстановительного потенциала воды температура в зоне реакции, необходимая для этого, должна быть не менее 970 К. Однако измерения температуры в области приэлектродного слоя термодатчиком на расстоянии 25 мкм от поверхности электрода дают существенно другие результаты [7].

Такое несоответствие результатов расчета с экспериментальными данными можно объяснить рядом причин: температура в зоне реакции не может быть определена экспериментально из-за отсутствия средств контроля для ее корректного измерения; локализация места разряда иона носит случайный характер, а время протекания процесса имеет значение $\approx 10^{-4}$ с; кроме того высокая теплоемкость водного раствора электролита оказывает интегрирующее воздействие на процесс измерения температуры стандартными методами; и, наконец, реакция протекает в структуре твердого тела.

Для этой реакции следует указать, что процесс окисления молекулы воды осуществляется в течении нескольких миллисекунд и лимитируется скоростью диффузионного процесса следствием чего является возможность образования на аноде атомарного кислорода. Градиент температуры обеспечивает перемещение атомарного кислорода вглубь структуры металла вызывая стадийный процесс окисления алюминия:



Таким образом, осуществляется ступенчатое окисление алюминия.

Мы предполагаем, и это можно показать экспериментально, что анодная обработка алюминия, т.е. процесс образования пористой структуры алюминия осуществляется за счет самосогласованного процесса из двух реакций противоположных направлений протекающих с одинаковыми скоростями, а именно: реакции образования оксида алюминия и реакции его разрушения. Растворение оксида происходит в двойном электрическом слое за счет взаимодействия оксида алюминия с ионами

водорода, которые образуются при окислении воды. При этом вероятность миграции ионов водорода осуществляется за счет теплового эффекта Сорре, а так же за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных ионов водорода с отрицательно заряженной поверхностью алюминиевого электрода таким образом:



Таким образом, в двойном электрическом слое реализуется высокотемпературный фазовый переход оксида алюминия в его гидроксид без электронного переноса. Именно благодаря этому процессу в прианодном слое образуется устойчивый гидроксокомплекс алюминия гидратированный шестью молекулами воды формула которого (3) приведена выше. По измеренным значениям содержания гидроксида предлагается методика экспериментального определения температуры в зоне реакции согласно которой количество энергии затраченной на окисление алюминия (4) и его преобразование в гидроксокомплекс (2), (3) можно рассчитать, используя известные уравнения для теплот окисления алюминия и образования гидроксокомплекса.

Предлагаемый механизм направленного роста поры основывается на специфической зависимости скорости растворения алюминия от pH раствора значение которого зависит от концентрации ионов водорода в зоне электрохимической реакции, что определяется плотностью анодного тока. В слабо кислых растворах до pH $\sim 3-4$ растворение практически отсутствует, алюминий находится в пассивном состоянии, тогда как в более кислых растворах скорость растворения резко возрастает [6, 7]. Достижение необходимого уровня pH на дне поры обеспечивается электрохимическим действием тока. Нами установлено, что основным параметром, определяющим морфологию пор, является плотность анодного тока.

При малых значениях тока формируются поры малого диаметра, поскольку создать при этом высокую концентрацию H^+ на всей поверхности обрабатываемого участка невозможно. Увеличение плотности тока расширяет границы поры, так как в общем случае пора увеличивается как в глубину структуры металла, так и в поперечном сечении. При дальнейшем повышении плотности тока появляется вероятность перекрытия соседних пор на поверхности, что означает переход к режиму снятия поверхностного слоя металла (то есть его поверхностного растворения).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные эксперименты по анодной обработке алюминия позволили установить, что при формировании поры определяющим аргументом является плотность анодного тока.

Позднее нами было выполнено математическое моделирование процесса анодной обработки алюминиевой фольги полностью подтвердившее наше заключение о приоритете плотности анодного тока перед другими параметрами процесса, более того эта модель позволила подтвердить механизм анодного окисления алюминия, исключаящий контакт и прямое взаимодействие атомов алюминия с раствором.

Показано, что формирование и растворение оксида алюминия обусловлено реакцией окисления воды на аноде, а значение равновесного потенциала окисления при этом необходимо рассчитывать по формуле Нернста–Петерса.

Установлено, что в результате анодного окисления алюминия реализуется самосогласованный процесс разрушения и образования оксида алюминия. Эти процессы пространственно разделены, поскольку образование оксида идет внутри электрода без контакта его с водным раствором электролита, а его разрушение непосредственно на границе раздела электрод–раствор электролита.

Таким образом, именно возникновение теплового импульса обеспечивает возможность образова-

ния гидроксокомплекса алюминия. Возникающие при этом релаксационные эффекты определяют характер ионно-молекулярного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шалимов Ю.Н., Мандрыкина И.Н., Литвинов Ю.В. Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2000. 343 с.
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
3. Шейдлин А.Е., Жук А.З. // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. 50. № 6. С. 105.
4. Томашев Н.Д., Модестова В.Н. Влияние галоидных анионов на анодное растворение алюминия // Тр. ИФХ АН СССР. 1955. № 5. С. 75.
5. Невский О.И., Гришина Е.П., Волков В.И. Размерная электрохимическая обработка титановых сплавов в водных и водно-органических электролитах. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2005. 172 с.
6. Романенков А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1989. Т. 32. № 5. С. 73.
7. Шалимов Ю.Н., Парфенюк, В.И. Крельков и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2019. Т. 62. № 1. С. 46.